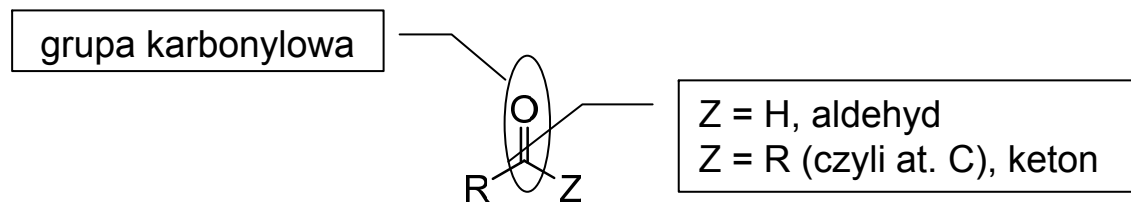
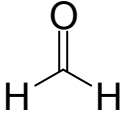
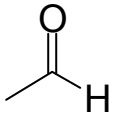
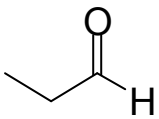
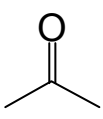
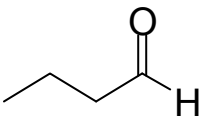
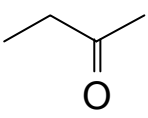
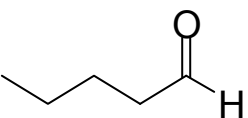
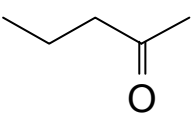
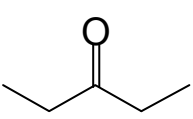


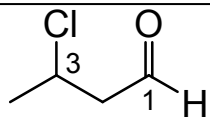
30-33. Reakcje aldehydów i ketonów



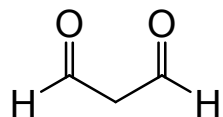
15.1. Nazewnictwo

<p>Aldehyd</p> <p>nazwa: systematyczna zwyczajowa 1 zwyczajowa 2</p>	<p>Keton</p> <p>nazwa: systematyczna zwyczajowa grupowo-funkcyjna</p>	<p>tylko ketony acykliczne o nieskomplikowanej budowie</p>
 <p>metanal formaldehyd aldehyd mrówkowy</p>		
 <p>etanal acetaldehyd aldehyd octowy</p>		
 <p>propanal propionaldehyd aldehyd propionowy</p>	 <p>propanon aceton keton metylowo-metylowy</p>	
 <p>butanal butyraldehyd aldehyd masłowy</p>	 <p>butanon <i>brak</i> keton etylowo-metylowy</p>	
 <p>pentanal waleroaldehyd aldehyd walerianowy</p>	 <p>pentan-2-on <i>brak</i> keton metylowo-propylowy</p>	
	 <p>pentan-3-on <i>brak</i> keton dietylowy</p>	

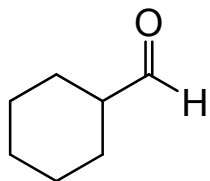
15.1.cd. Nazewnictwo



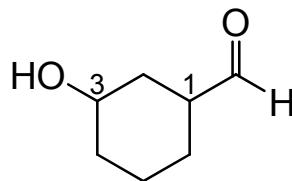
3-chlorobutanal



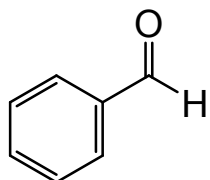
propanodial
aldehyd malonowy



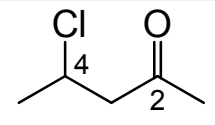
cykloheksanokarboaldehyd



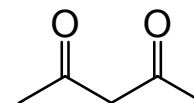
3-hydroksycykloheksanokarboaldehyd



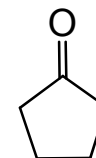
benzaldehyd



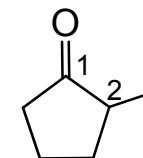
4-chloropentan-2-on



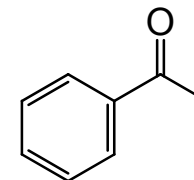
pentano-2,4-dion



cyklopentanon



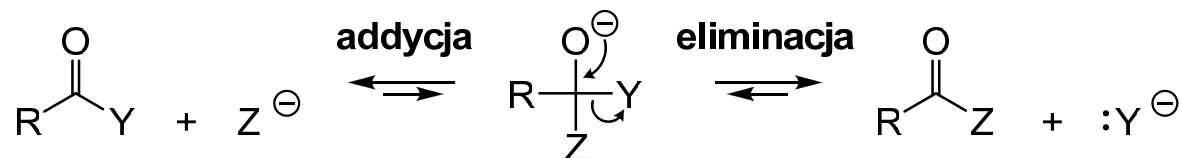
2-metylocyklopentanon



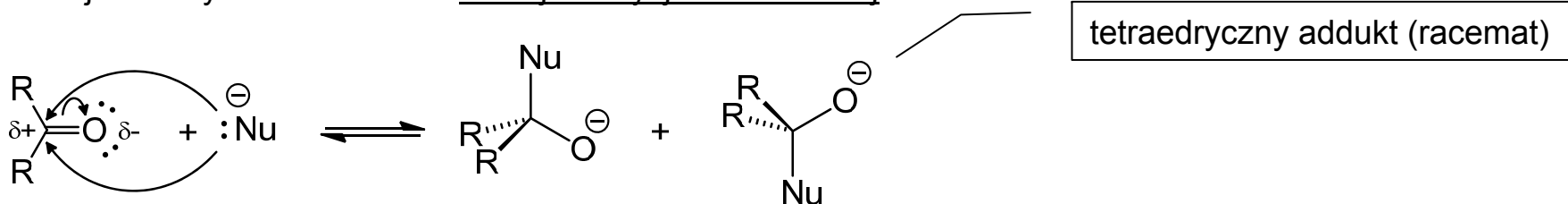
keton fenylowo-metylowy
acetofenon

15.2. Reakcja addycji nukleofilowej – informacje ogólne

Przypomnienie: reakcja kwasów karboksylowych i ich pochodnych - reakcja addycji-eliminacji



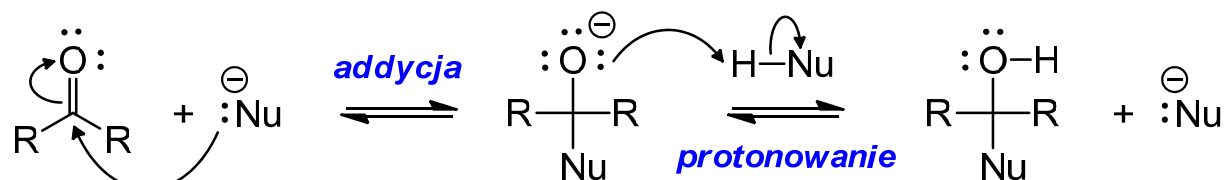
Reakcja aldehydów i ketonów - reakcja addycji nukleofilowej



- reakcja jest odwracalna
- atak nukleofila na at. C ze względu na polaryzację wiązania C=O
- atak nukleofila zarówno od góry, jak i od dołu płaszczyzny C=O (tetraedryczny produkt w postaci racematu)
- reakcja zachodzi łatwo w środowisku kwasowym ze względu na ładunek δ^- na at. O

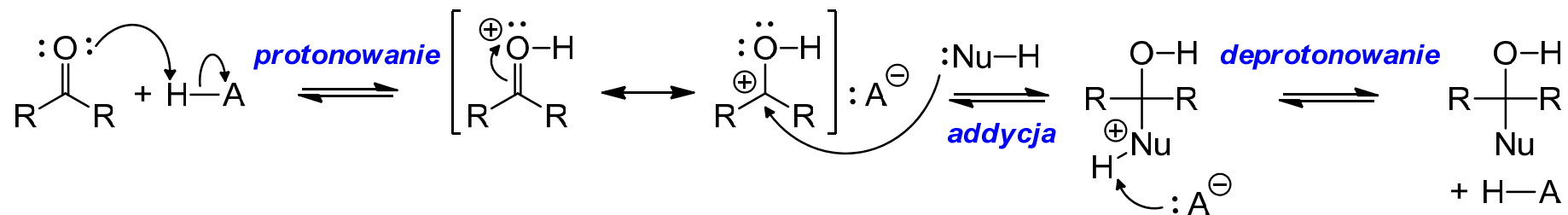
15.2.1. Reakcja addycji nukleofilowej – przebieg reakcji w zależności od mocy Nu

kiedy działamy silnym nukleofilem

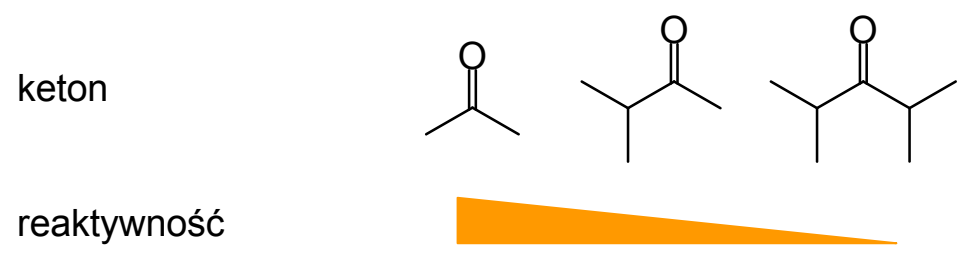
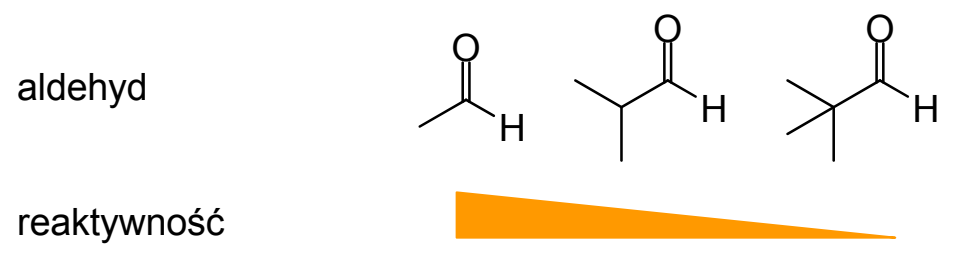
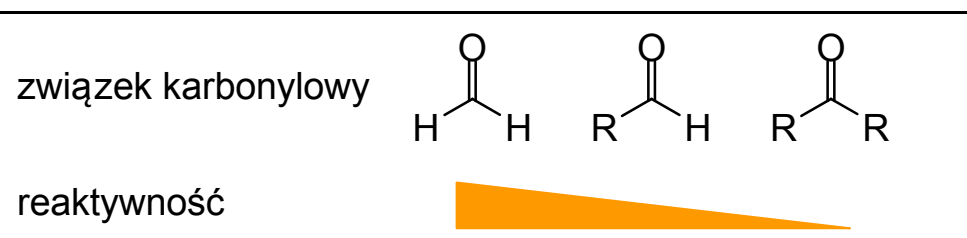


protonowanie może przebiegać też z udziałem innego kwasu niż Nu-H

kiedy działamy słabym nukleofilem (reakcja w środowisku kwasowym)

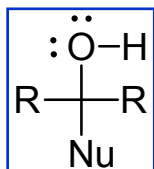


15.2.2. Reakcja addycji nukleofilowej - względna reaktywność aldehydów i ketonów



Reaktywność maleje w miarę wzrostu zatłoczenia sterycznego w sąsiedztwie karbonylowego at. C

15.2.3. Reakcja addycji nukleofilowej – ewentualne reakcje następcze adduktu



Trwałość adduktu zależy od:

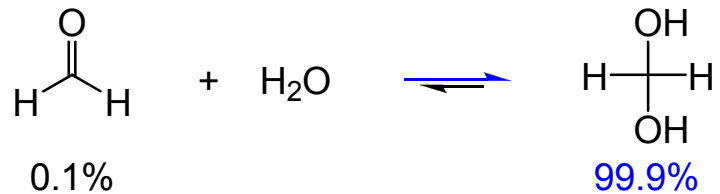
- rodzaju i budowy wyjściowego związku karbonylowego
- warunków reakcji
- rodzaju nukleofila

Najczęstsza reakcja następcza:

- reakcja eliminacji, w szczególności reakcja dehydratacji

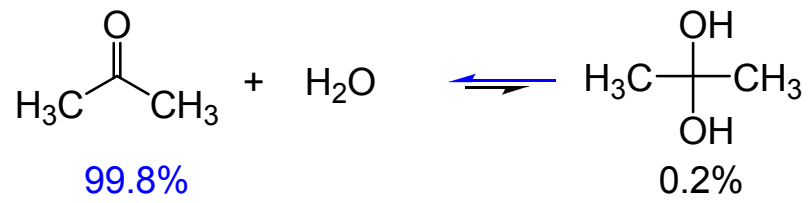
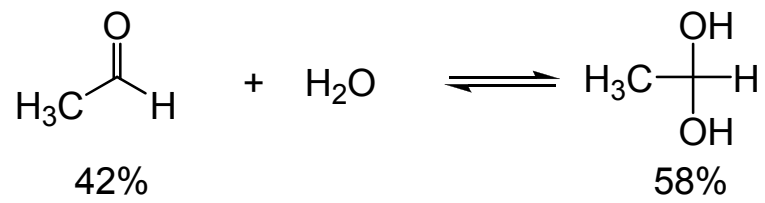
15.3. R. addycji nukleofilowej, brak reakcji następczych adduktu - addycja wody

Otrzymywanie hydratów

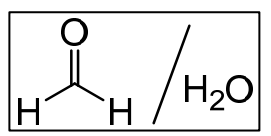


zatłoczenie steryczne
w sąsiedztwie C=O

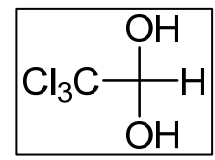
skłonność zw. karbonylowego
do tworzenia hydratu



przykłady:



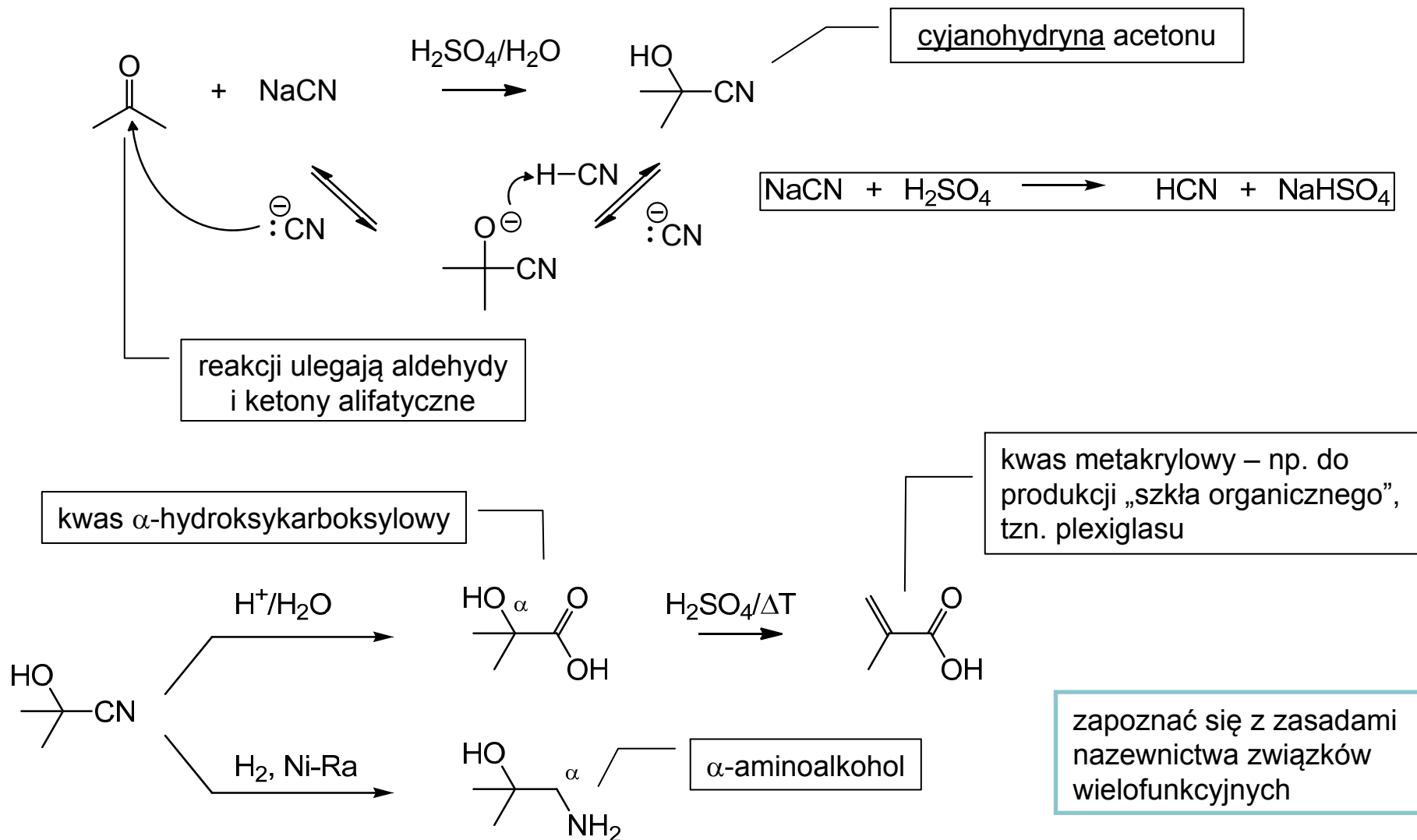
37% roztwór (formalina)



wodzian chloralu, środek usypiający (w powieściach detektywistycznych i nie tylko)

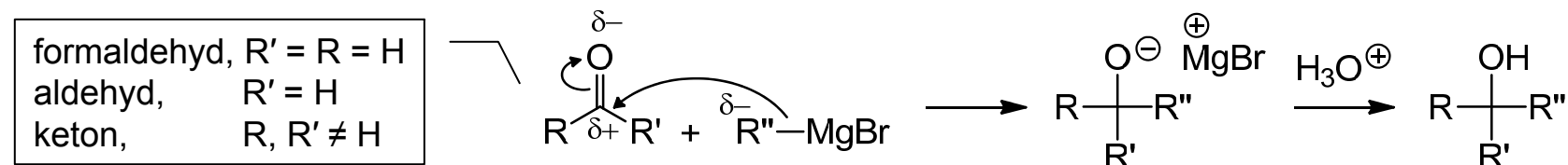
15.4. R. addycji nukleofilowej, brak reakcji następczych adduktu - addycja HCN

Otrzymywanie cyjanohydrin i ich wykorzystanie w syntezie

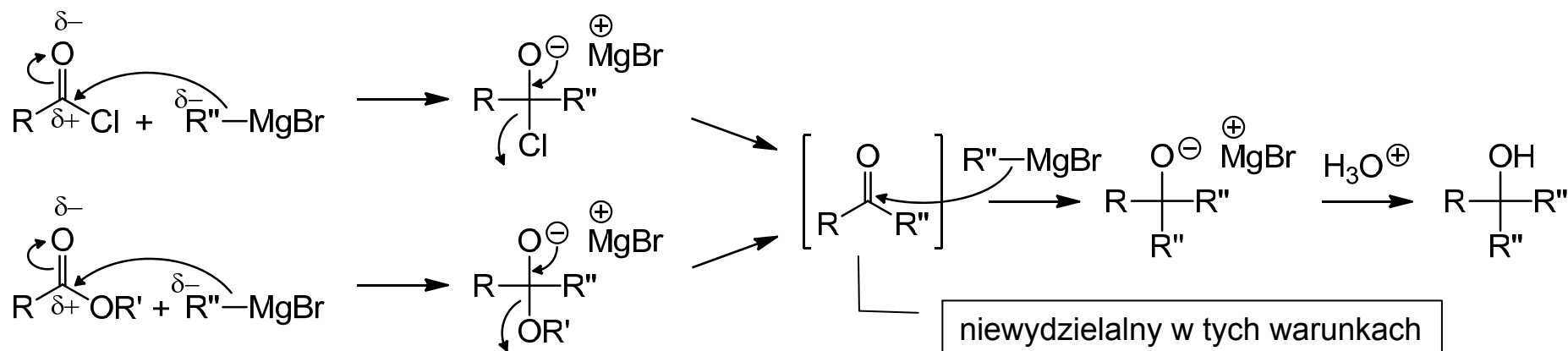


15.5. R. addycji nukleofilowej, brak reakcji następczych adduktu - addycja zw. Grignarda

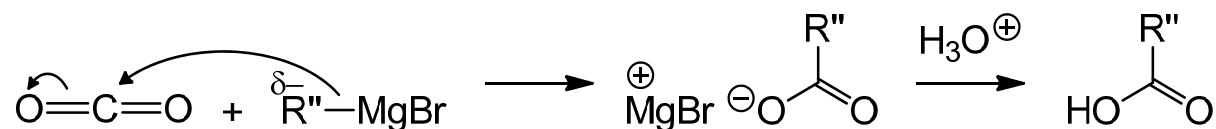
Otrzymywanie alkoholi



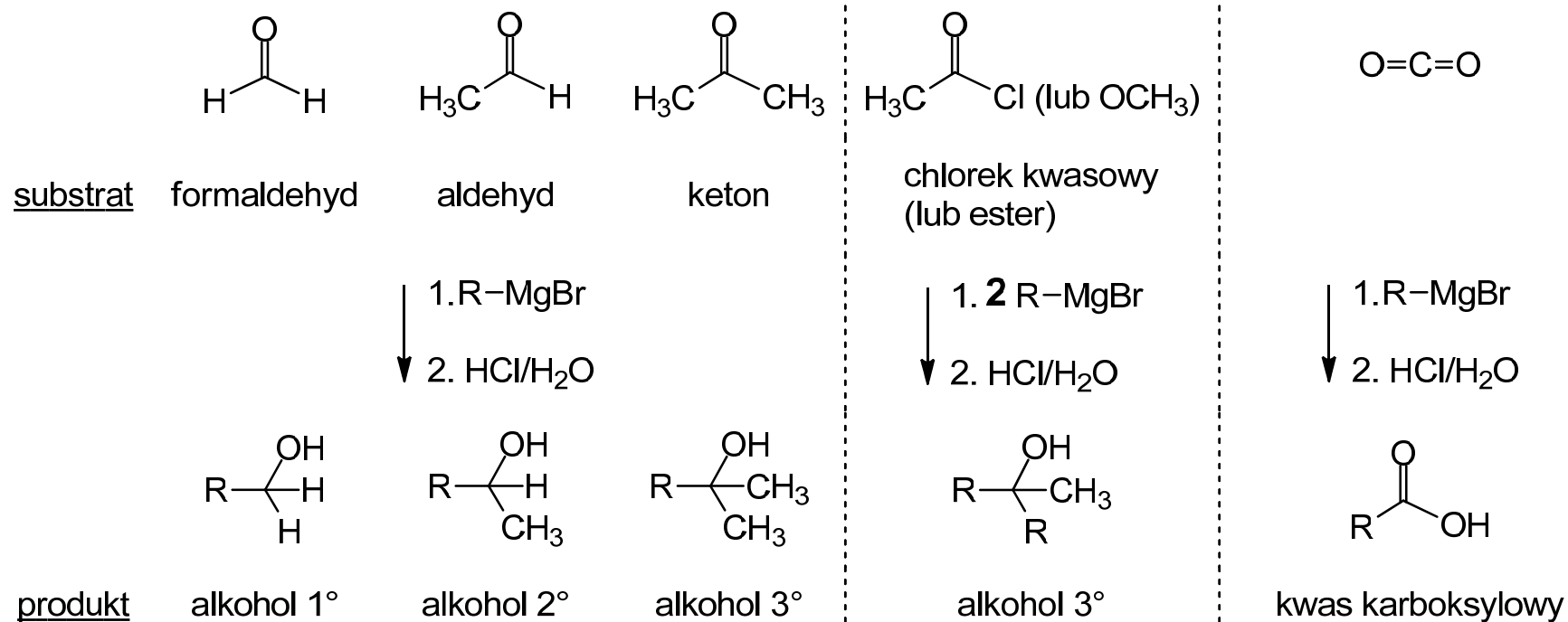
Porównanie: w przypadku chlorków kwasowych i estrów zachodzi typowa reakcja addycji - eliminacji



Porównanie: z CO₂ zachodzi reakcja addycji, ale addukt ma budowę trygonalną (powstaje kwas karboksylowy)

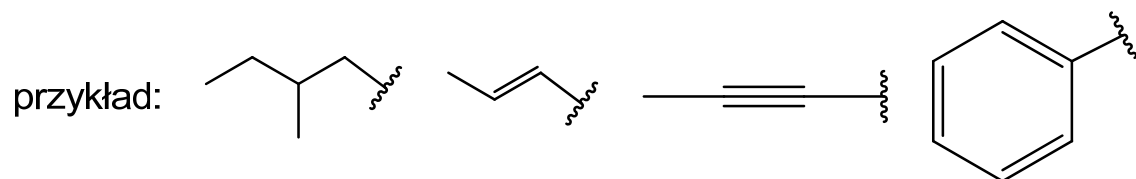


15.5.1. Porównanie reakcji addycji zw. Grignarda do zw. karbonylowych

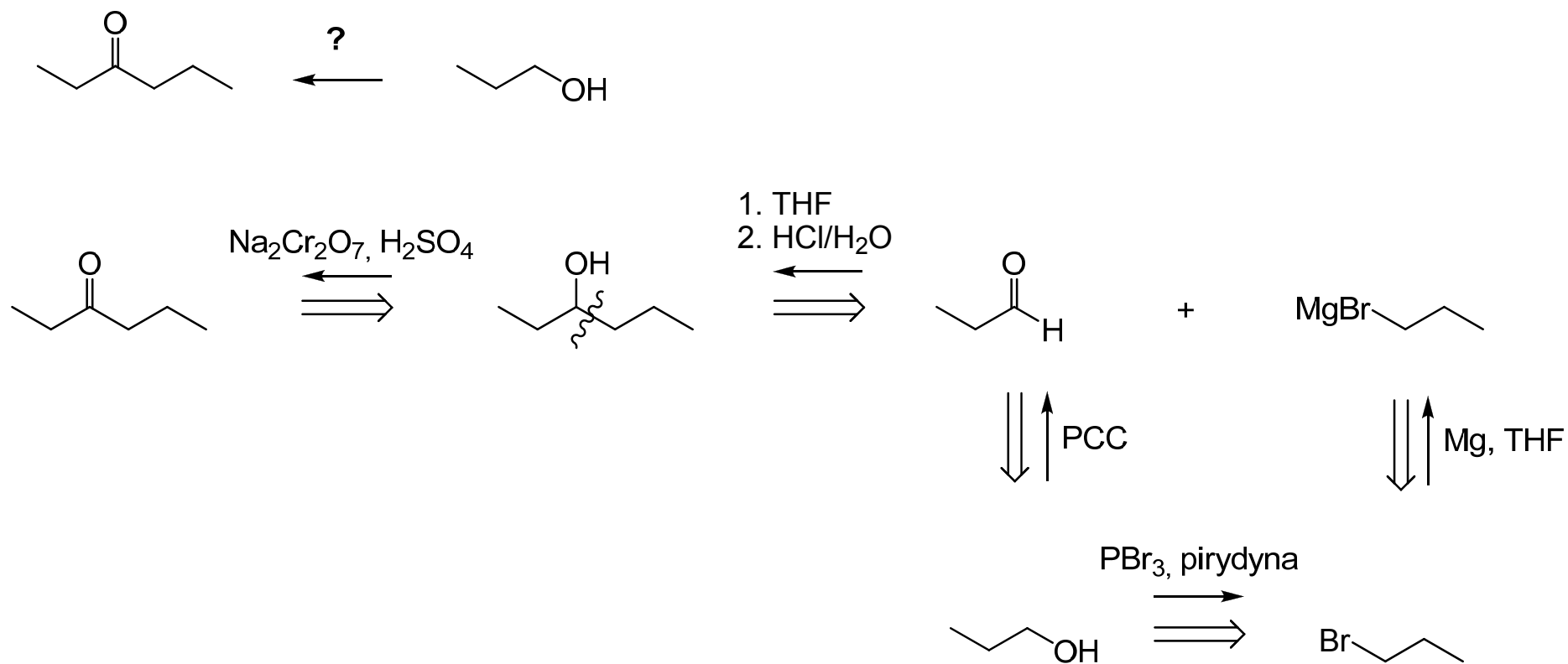


związki o charakterystycznej budowie: dwa jednakowe podstawniki pochodzące z RMgBr

R =	alkil	alkenyl	alkinyl	aryl
-----	-------	---------	---------	------



15.5.2. Planowanie syntezy z udziałem addycji zw. Grignarda do zw. karbonylowych

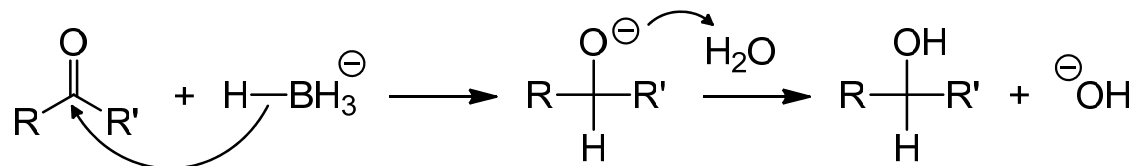


15.6. R. addycji nukleofilowej, brak reakcji następczych adduktu – addycja H⁻

Otrzymywanie alkoholi na drodze redukcji NaBH₄ (borowodorkiem sodu)

Redukcja związków karbonylowych wodorkiem metalu

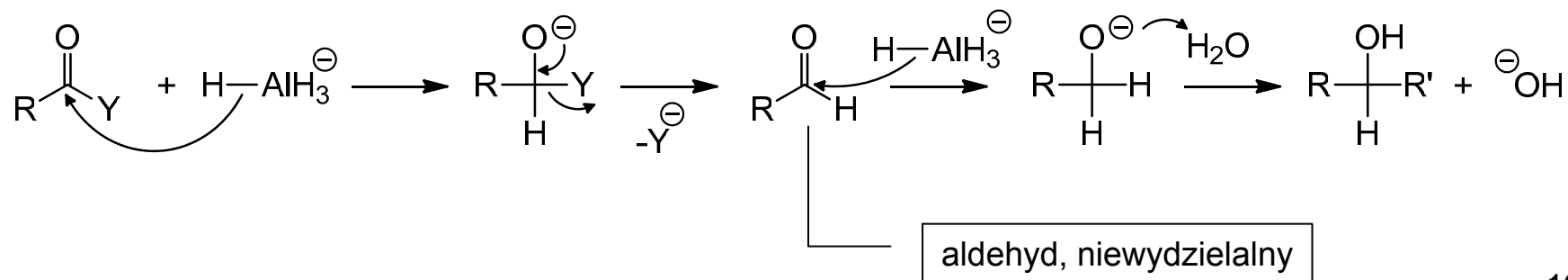
aldehyd, R' = H
keton, R' ≠ H



Reakcja zachodzi też z LiAlH₄ w roli reduktora, ale nie ma potrzeby stosowania agresywnego i niewygodnego reagenta

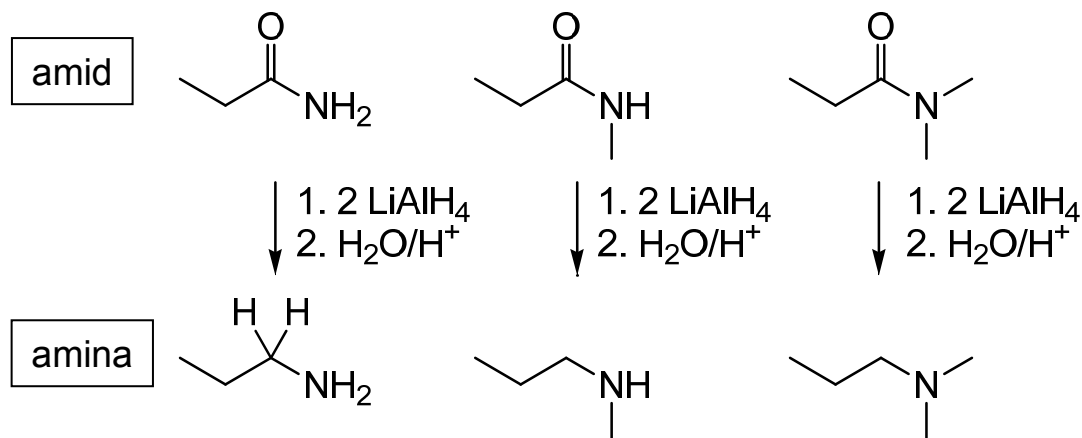
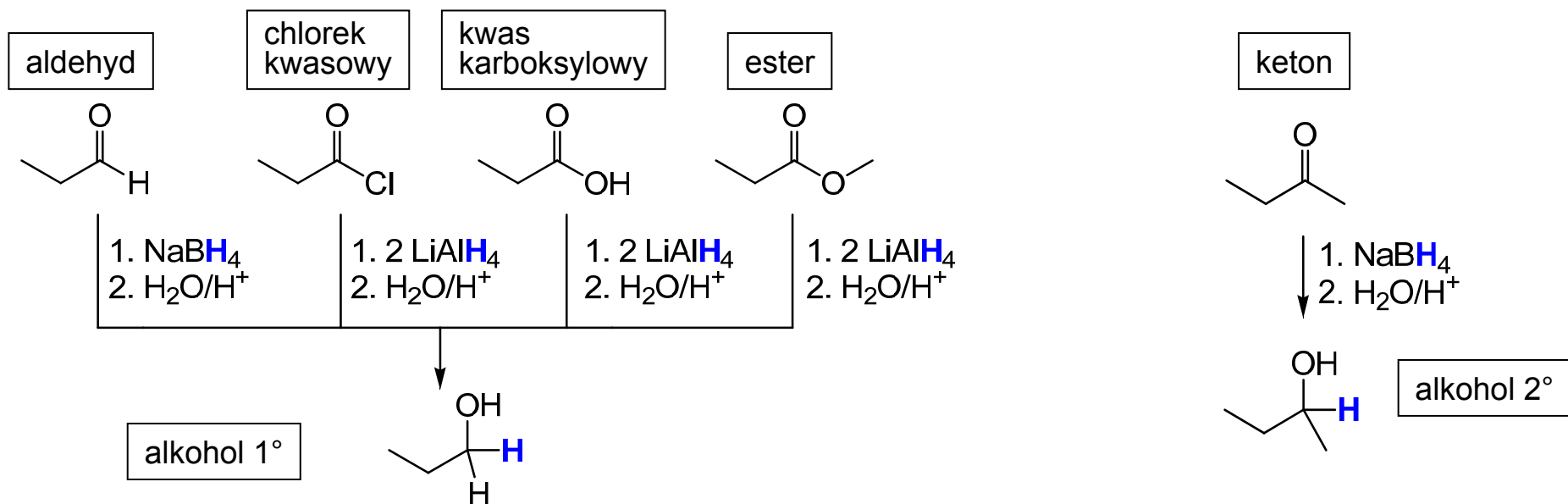
Porównanie: w przypadku chlorków kwasowych, kwasów karboksylowych i estrów zachodzi typowa reakcja addycji – eliminacji, reakcja zachodzi tylko z LiAlH₄

chlorek kwasowy, Y = Cl
kwas karboksylowy, Y = OH
ester, Y = OR'



aldehyd, niewydzielalny

15.6.1. Redukcja zw. karbonylowych wodorkami metali - podsumowanie

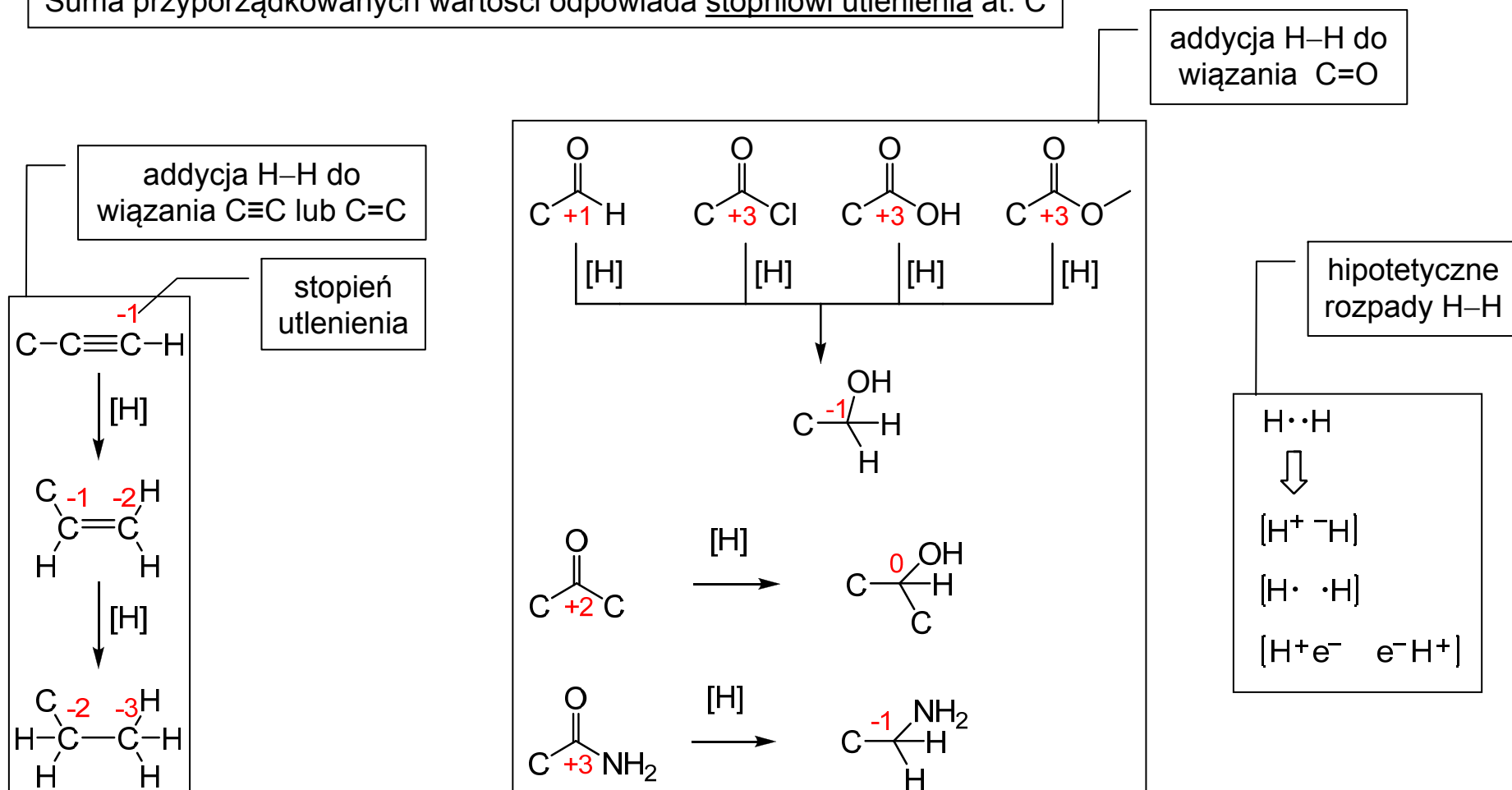


15.6.2. Redukcja związków organicznych – zmiana stopnia utlenienia at. C

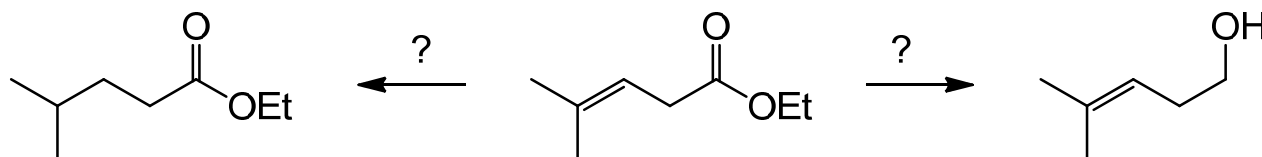
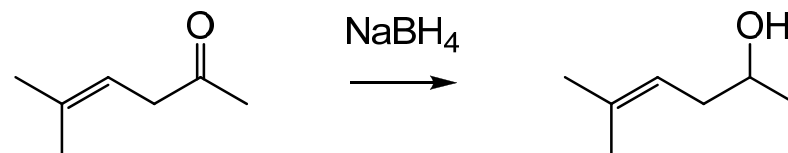
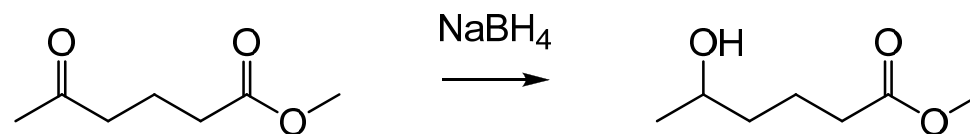
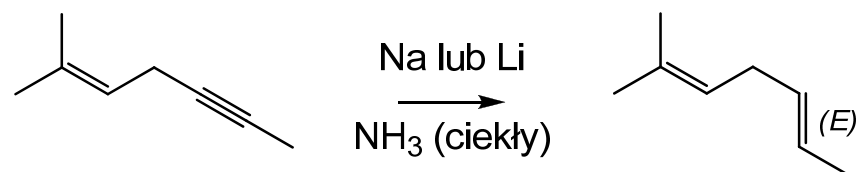
Każdemu wiązaniu, jakie tworzy at. C, przyporządkowuje się:

- -1, kiedy C–H lub C-metal
- 0, kiedy C–C
- +1, kiedy C–atom pierwiastka bardziej elektroujemnego od C

Suma przyporządkowanych wartości odpowiada stopniowi utlenienia at. C

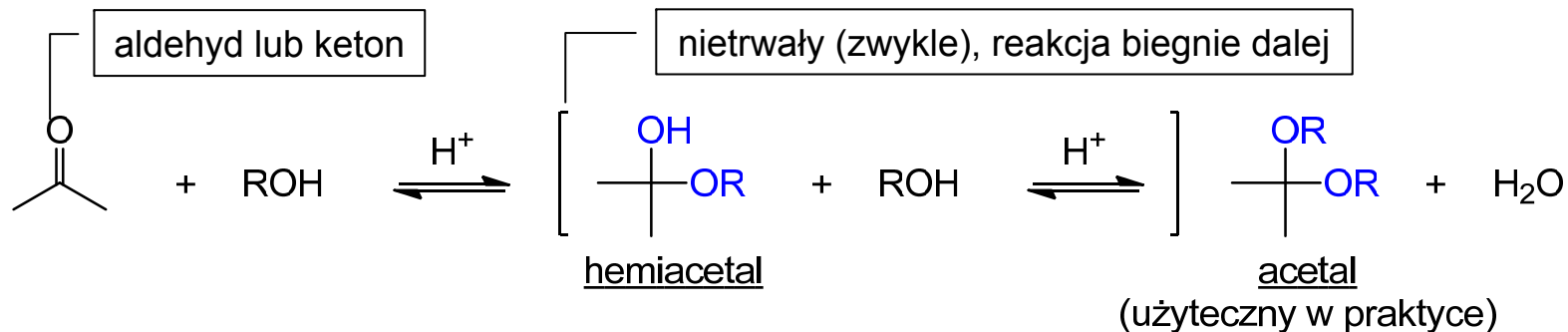


15.6.3. Selektywna redukcja związków wielofunkcyjnych, przykłady



15.7. R. addycji nukleofilowej, addukt ulega eliminacji - addycja alkoholi

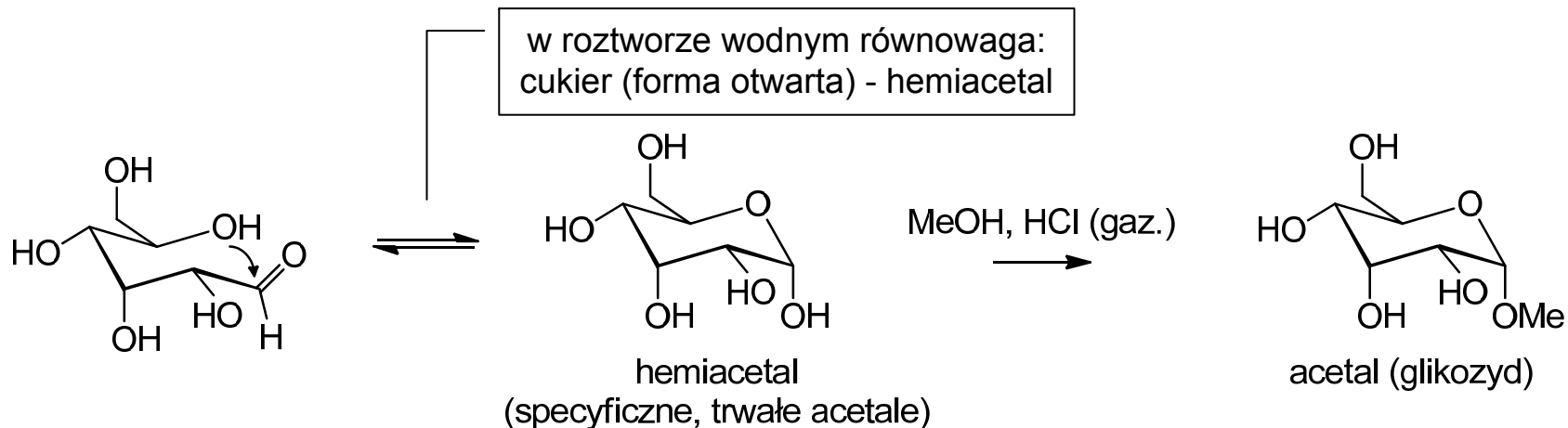
Otrzymywanie acetalu



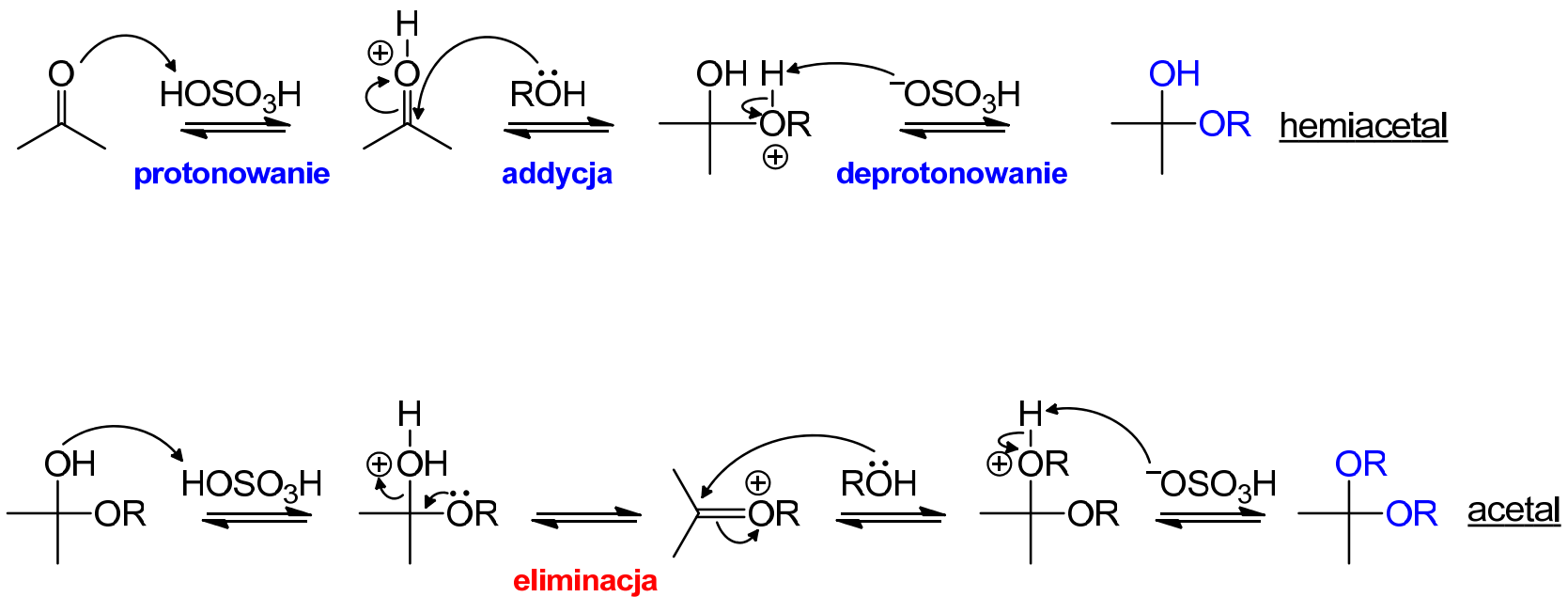
kwasy w roli katalizatorów (najczęściej stosowane):

- stężony H₂SO₄
- TsOH (*p*-toluenosulfonowy)
- chlorowódór [HCl (gaz.)]

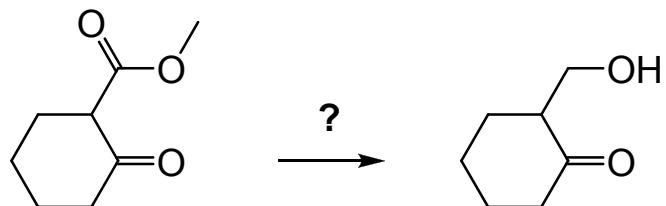
tworzenie acetalu, ROH w nadmiarze
 \rightleftharpoons
 hydroliza acetalu, H₂O w nadmiarze



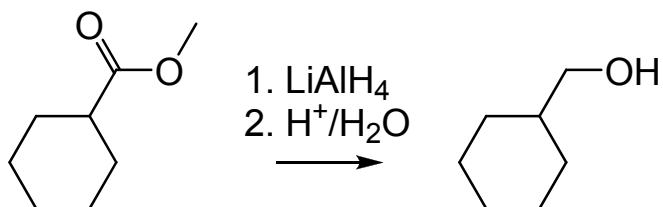
15.7.1 Mechanizm powstawania acetalu



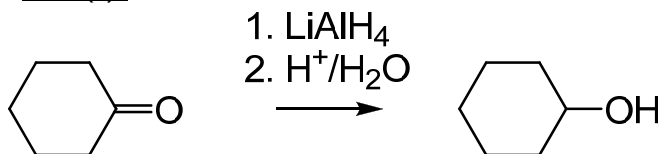
15.7.2. Praktyczne wykorzystanie acetalu – zabezpieczanie grup funkcyjnych



wiem, że:

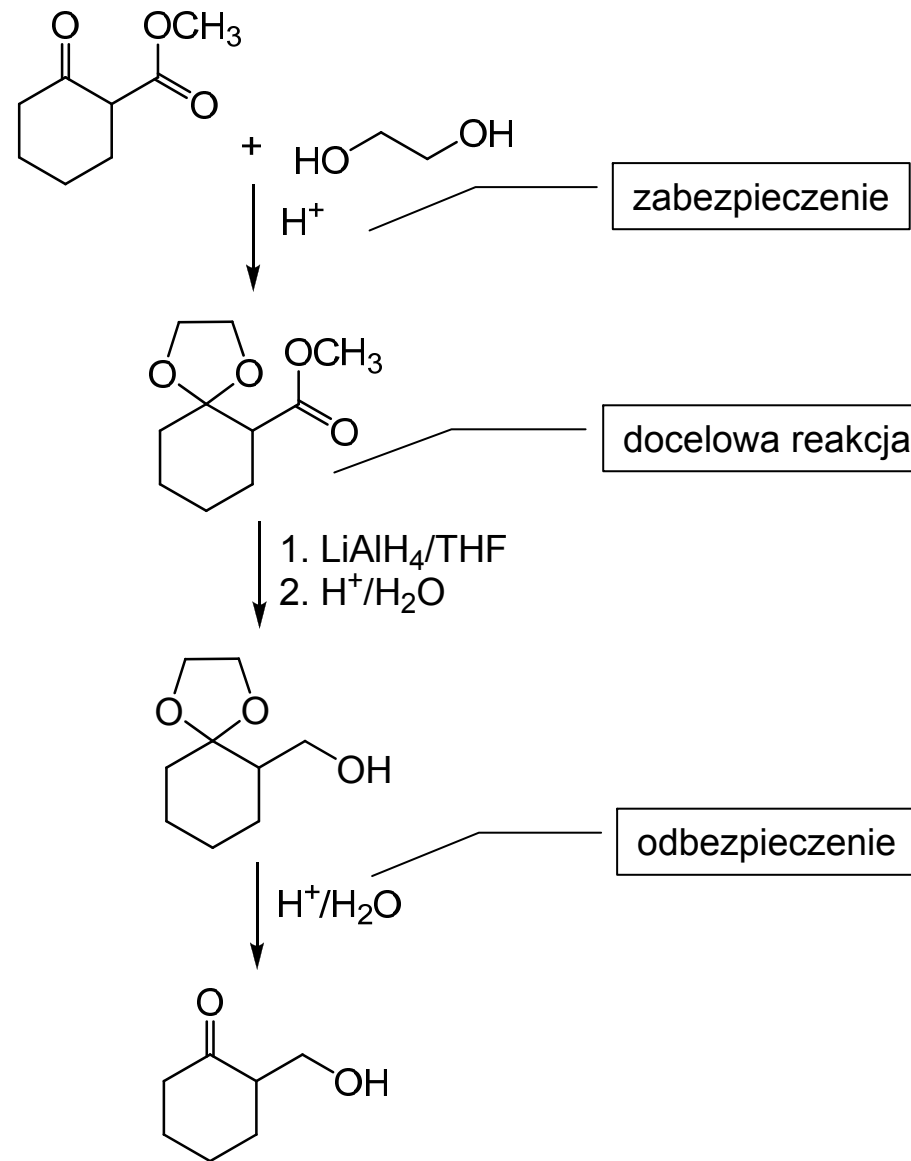


ale (!):



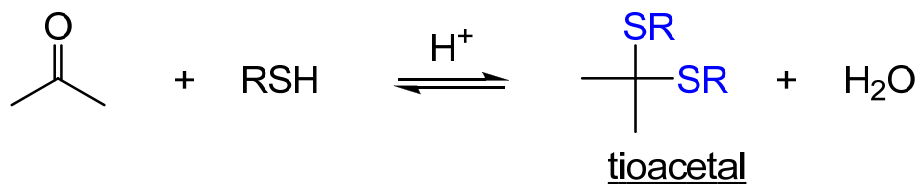
wniosek:

muszę uchronić (zabezpieczyć)
keton przed działaniem LiAlH_4

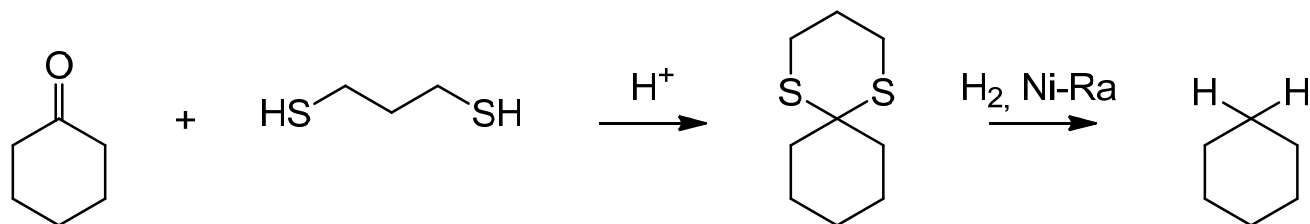


15.8. R. addycji nukleofilowej, addukt ulega eliminacji - addycja tioli

Otrzymywanie i wykorzystanie tioacetali (reakcja analogiczna do tworzenia acetalu)



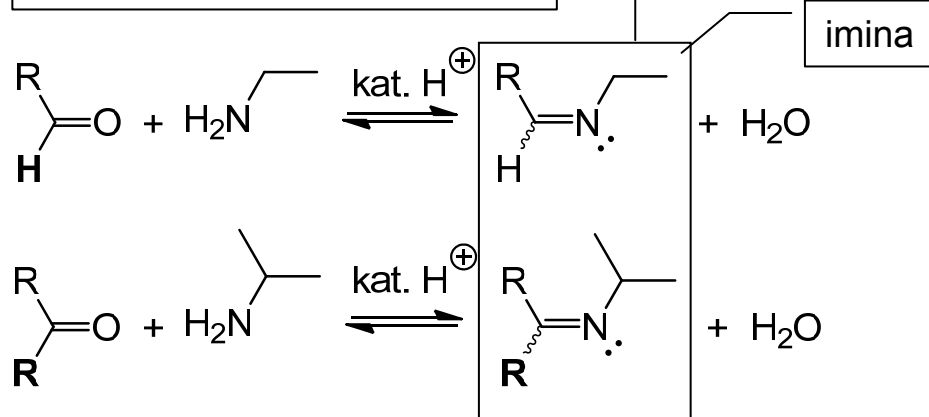
Tioacetale (podobnie jak acetale) są wykorzystywane do zabezpieczania grupy formylowej w aldehydach i grupy karbonylowej w ketonach.



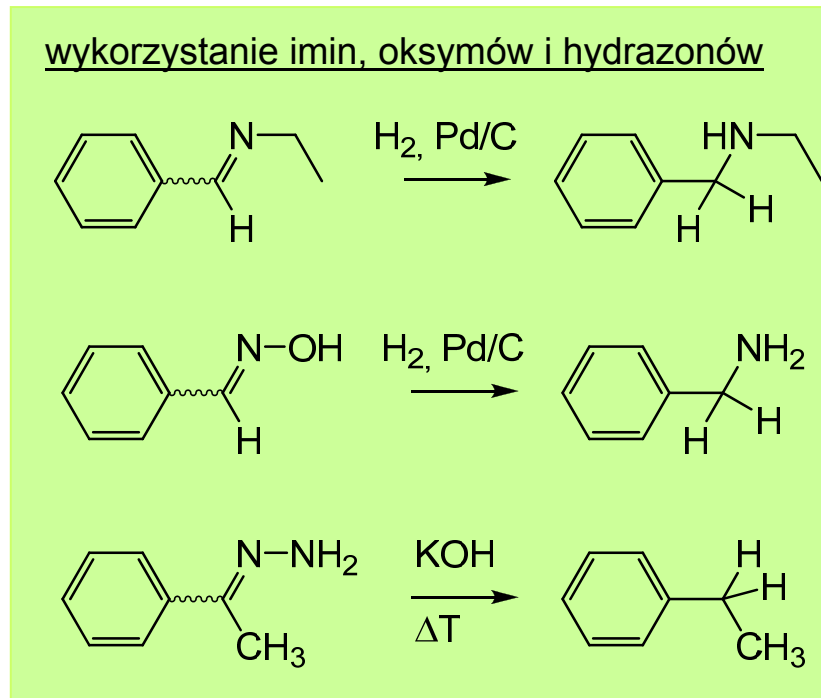
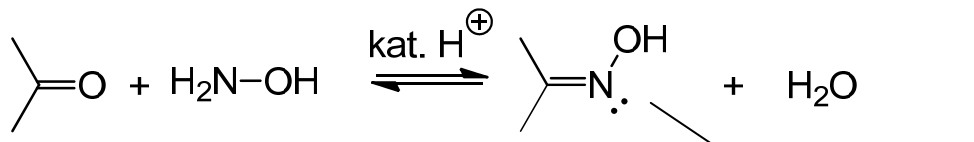
15.9. R. addycji nukleofilowej, addukt ulega eliminacji - addycja RNH₂ (R=H, OH lub NH₂)

Addycja amin 1° - otrzymywanie i wykorzystanie imin

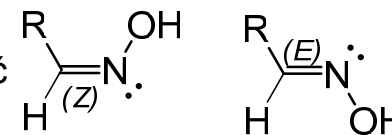
iminy (tzw. zasady Schiffa),
mieszanina izomerów (*E*) i (*Z*)



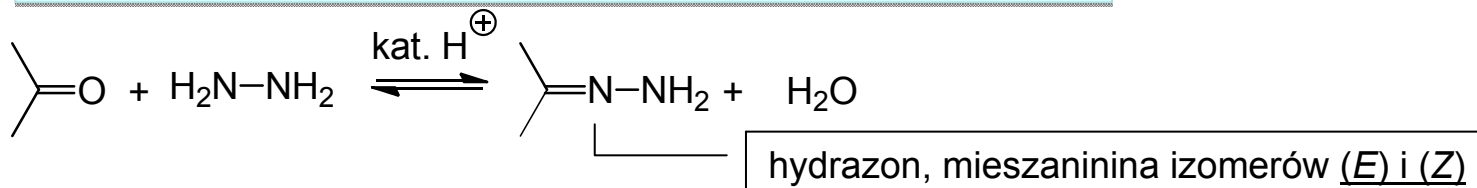
Addycja hydroksyloaminy – otrzymywanie i wykorzystanie oksymów



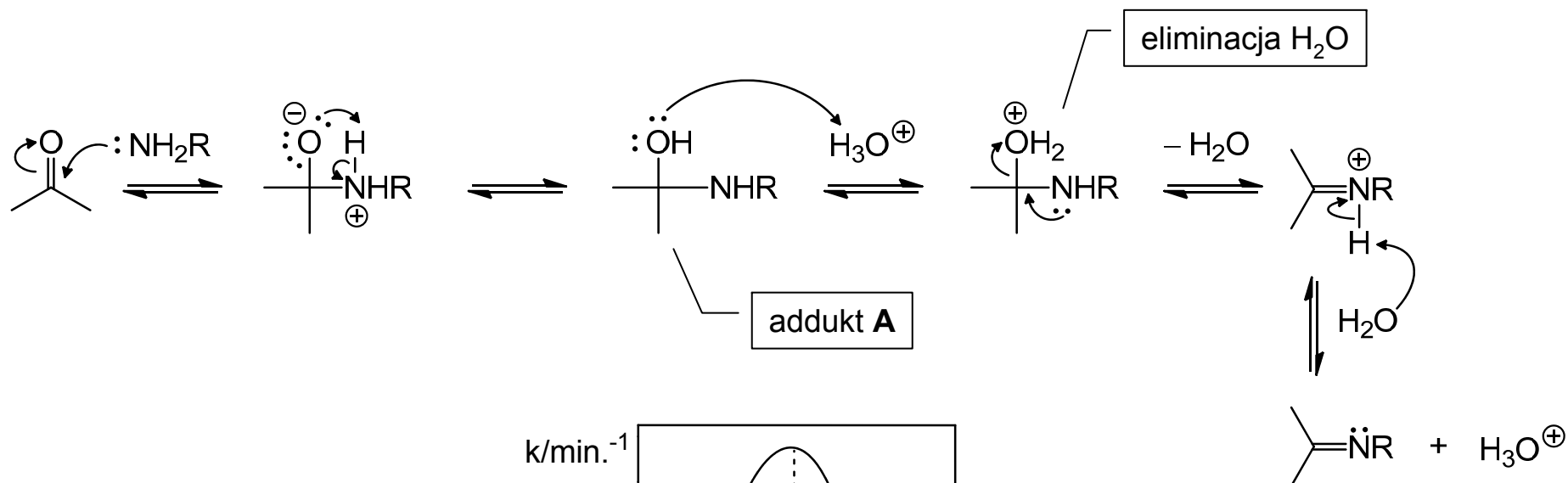
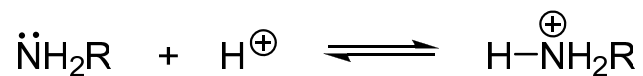
oksym, izomery (*E*) i (*Z*)
można niekiedy rozdzielić



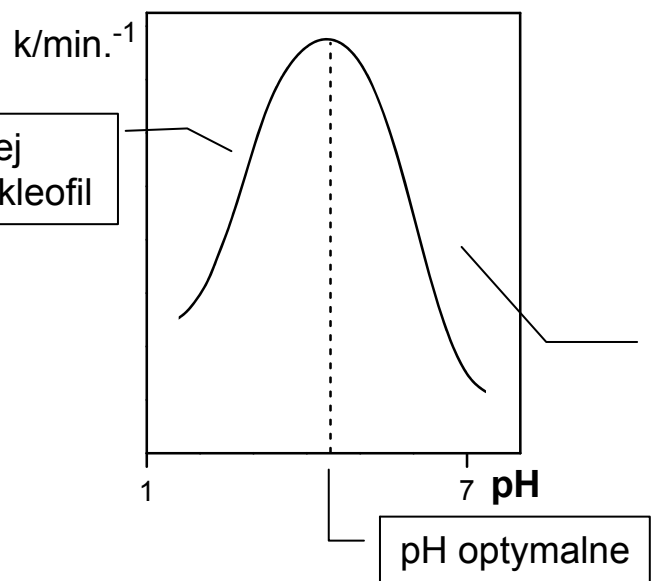
Addycja hydrazyny - otrzymywanie i wykorzystanie hydrazonów



15.9.1. Mechanizm powstawania imin, znaczenie pH mieszaniny reakcyjnej



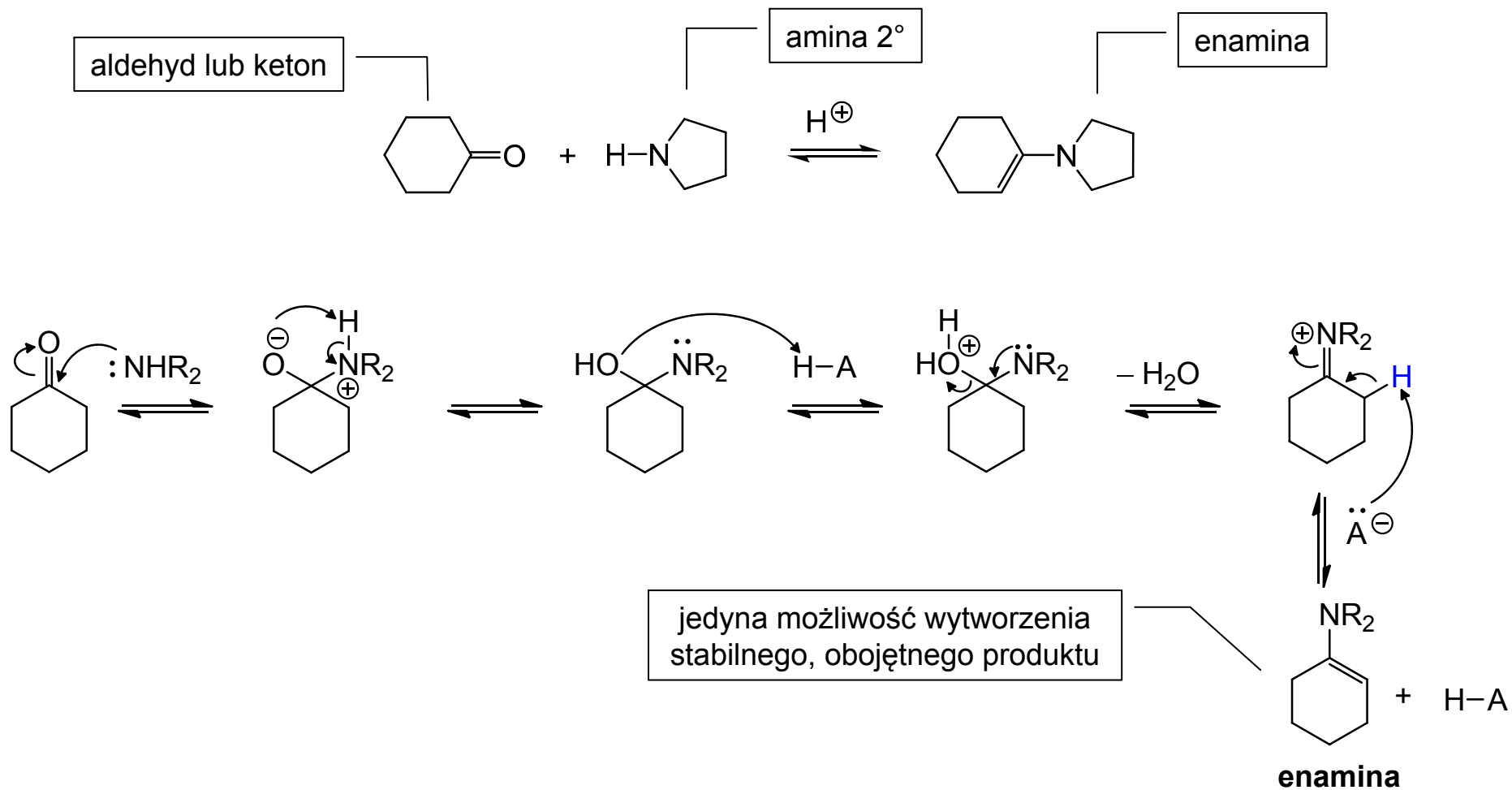
zbyt dużo RNH_3^+ , tj. zbyt mało wolnej RNH_2 , aby mogła reagować jako nukleofil



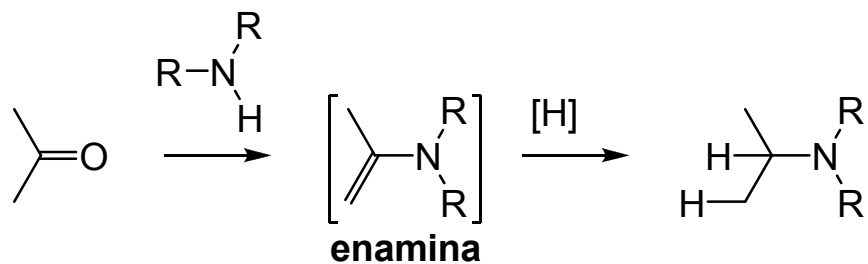
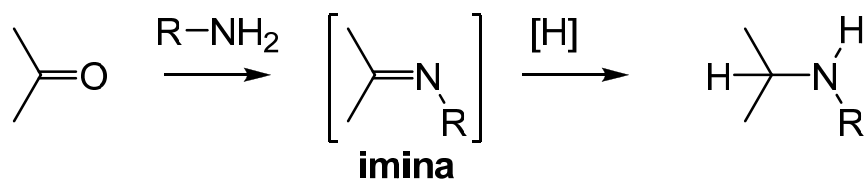
zbyt mało H_3O^+ , aby protonowanie adduktu **A** było efektywne

15.10. R. addycji nukleofilowej, addukt ulega eliminacji – addycja R_2NH

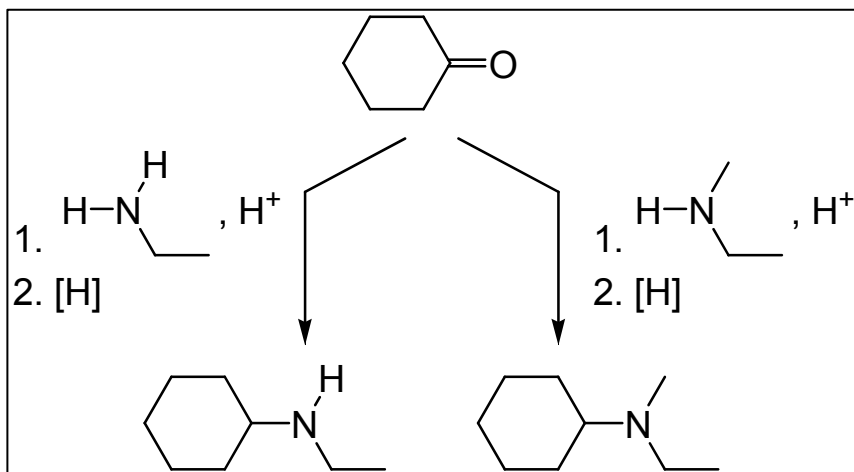
Addycja amin 2° - otrzymywanie enamin



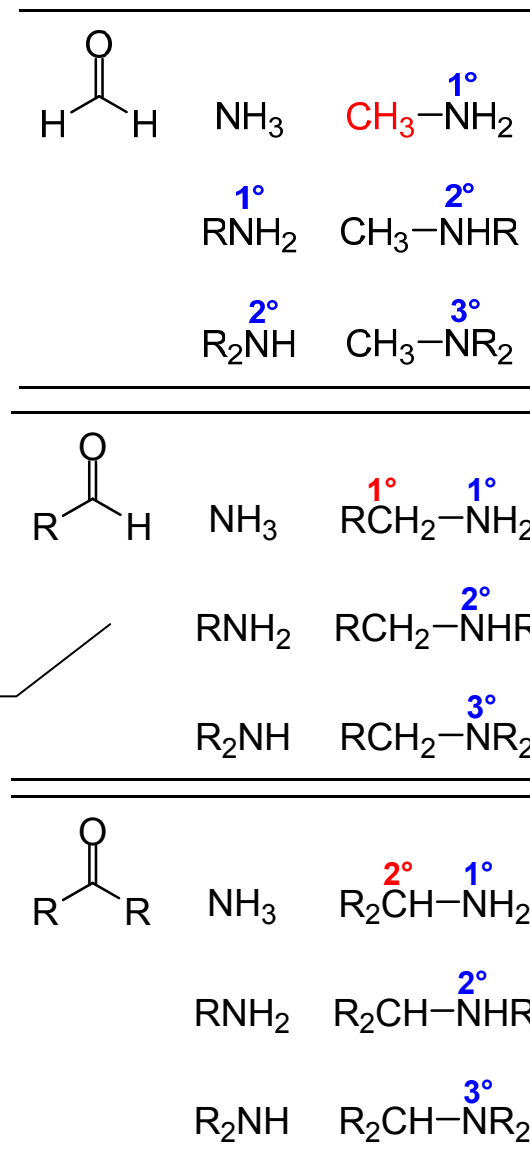
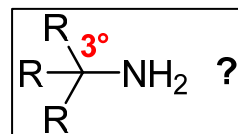
15.9.2. Iminy i enaminy w roli związków pośrednich - reduktywne aminowanie



[H] = H₂, Pd/C; NaBH₃CN (cyjanoborowodorek sodu)

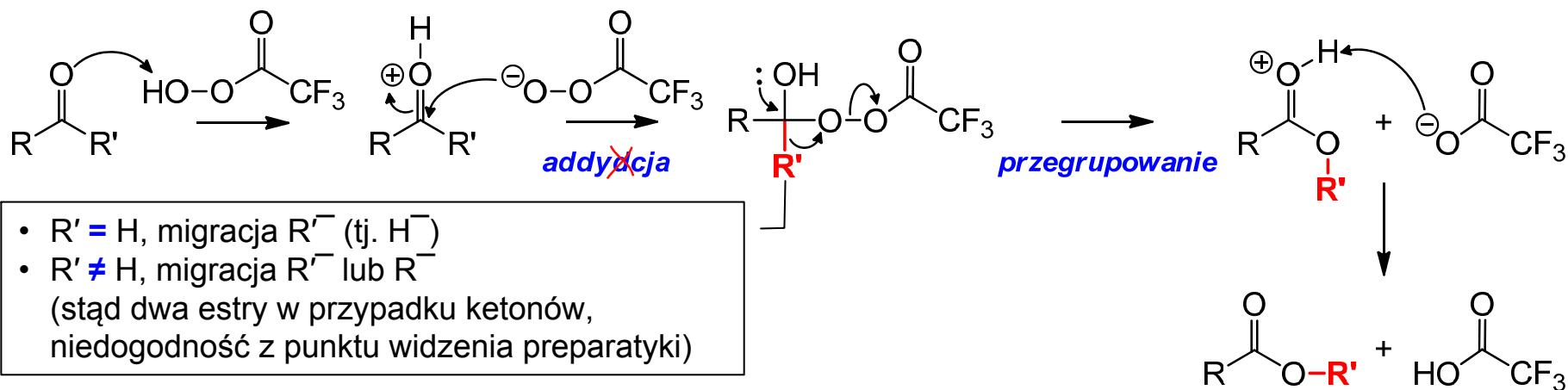


alternatywa:
redukcja amidów
(p. 15.6.1, 19.3)



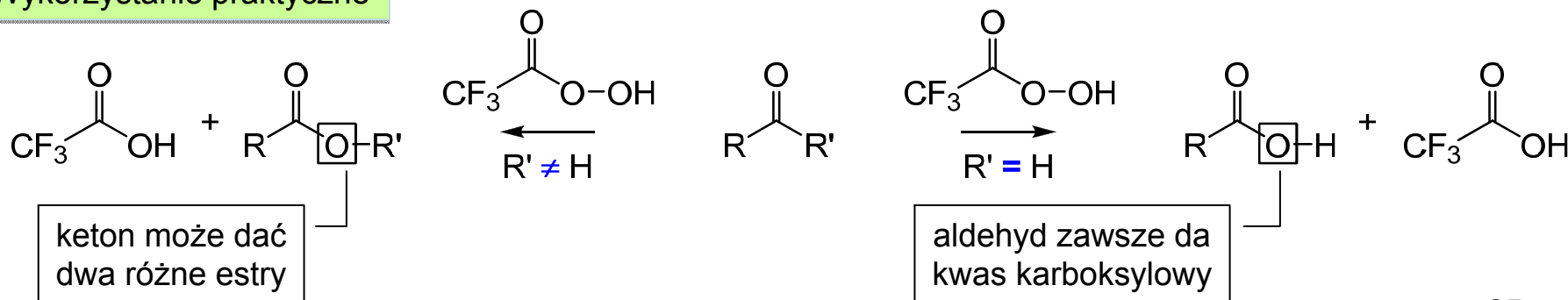
15.11. R. addycji nukleofilowej, addukt ulega przegrupowaniu – addycja peroksykwasu

Przegrupowanie Bayera-Villigera



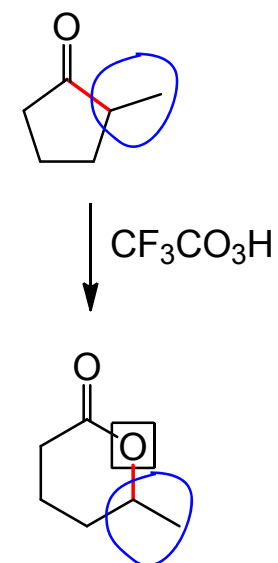
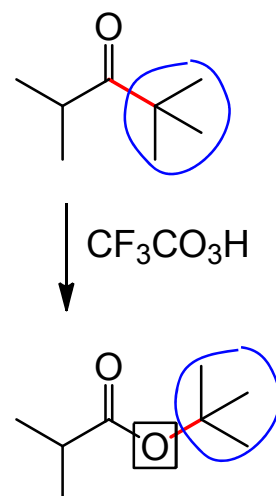
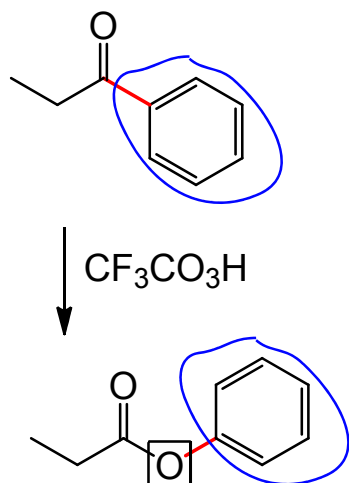
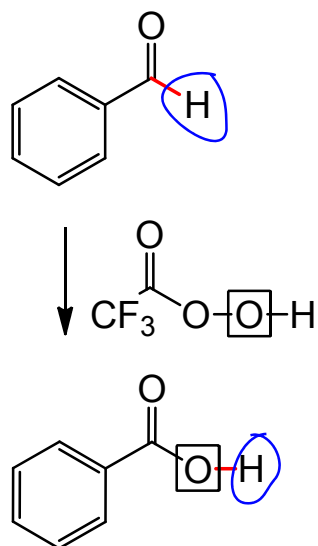
R'	$\text{H} > 3^\circ \text{ alkil} > 2^\circ \text{ alkil} \approx \text{aryl} > 1^\circ \text{ alkil} > \text{CH}_3$
skłonność do migracji	

Wykorzystanie praktyczne



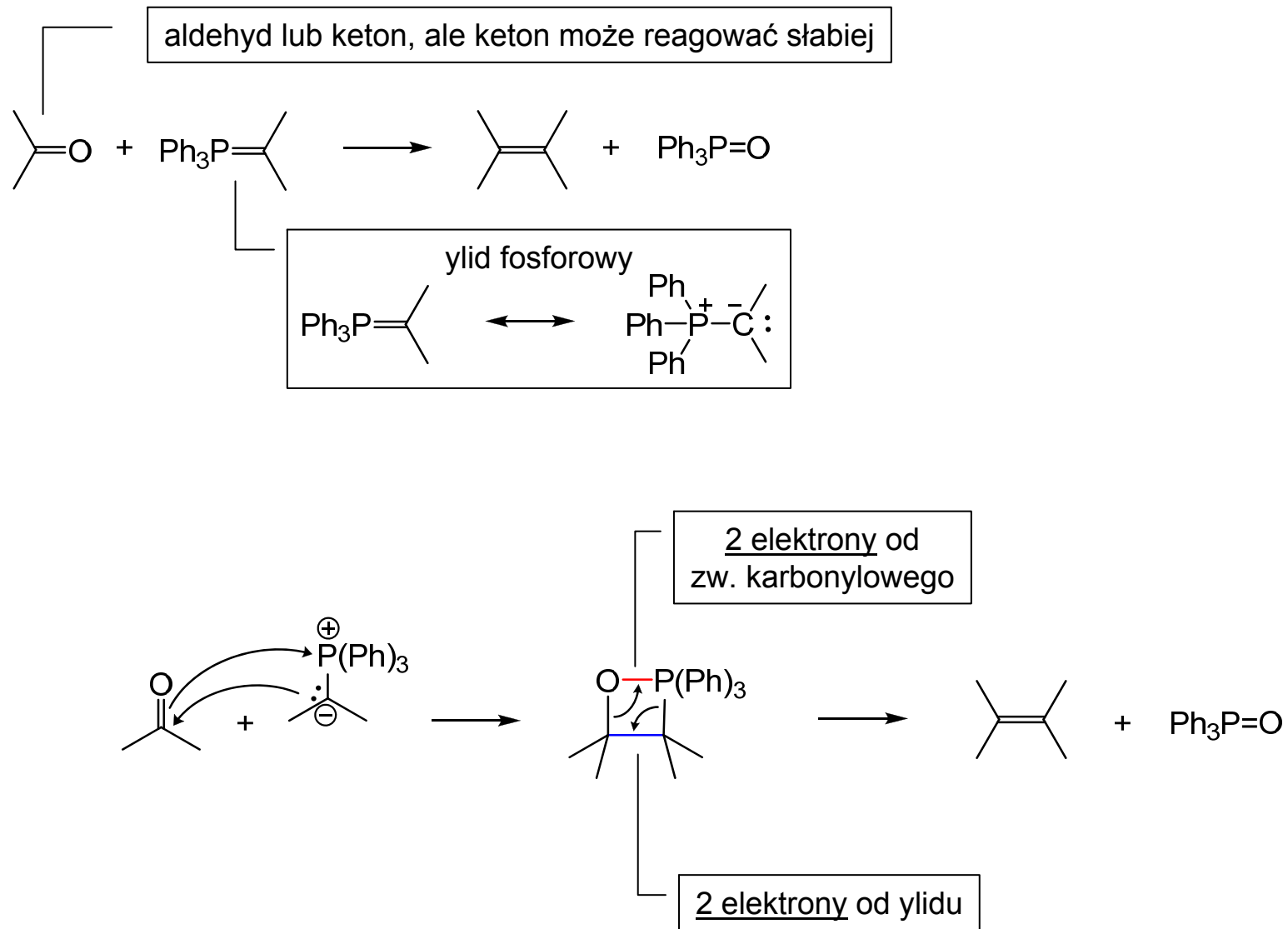
15.11.1. Przegrupowanie Bayera-Villigera - przykłady

R'	H > 3° alkil > 2° alkil ≈ aryl > 1° alkil > CH ₃
skłonność do migracji	



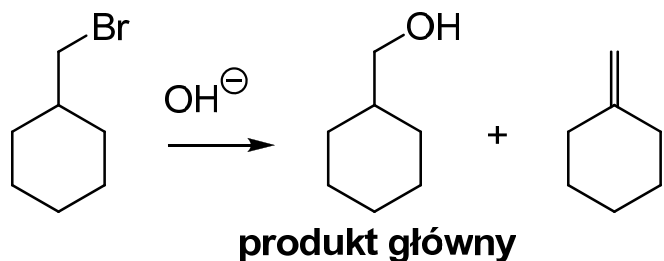
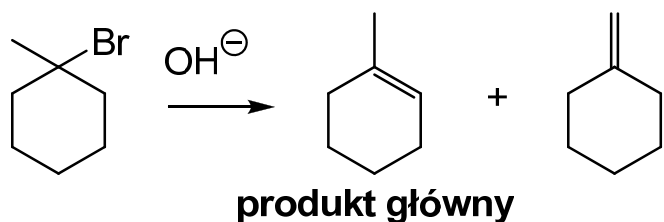
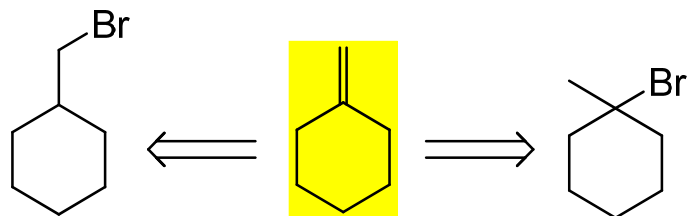
bardzo częste wykorzystanie:
lakton z cyklicznego ketonu

15.12. Reakcja [2+2]-cykloaddycji - reakcja Wittiga

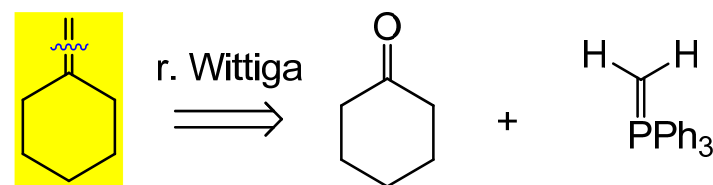


15.12.1. Reakcja Wittiga – zalety metody

dotychczasowa metoda – nie **zawsze** efektywna

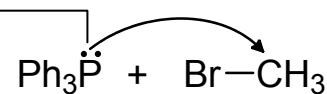


reakcja Wittiga

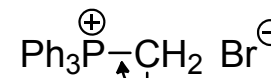


Procedura - ogólnie

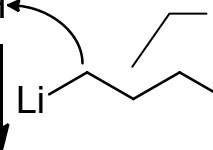
zasada Lewisa
(nukleofil)



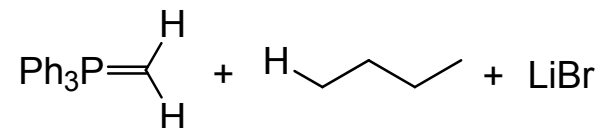
$\text{S}_{\text{N}}2$



podatny na oderwanie,
bo w sąsiedztwie P^+

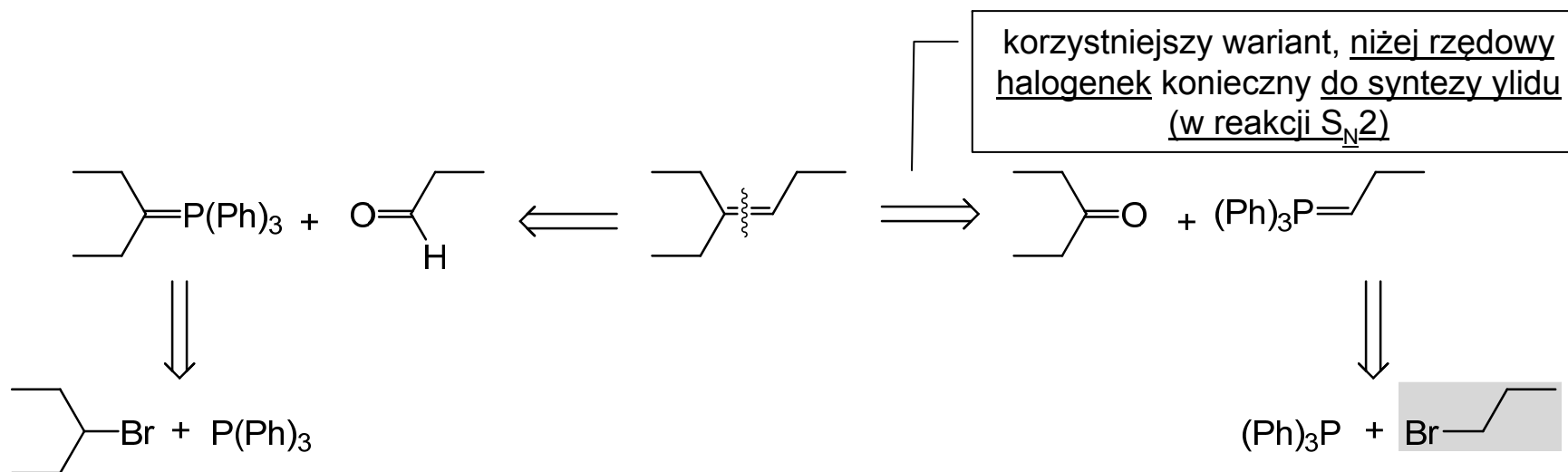


mocna zasada

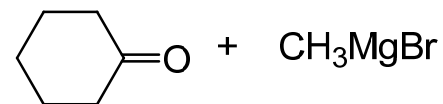
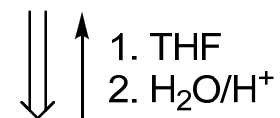
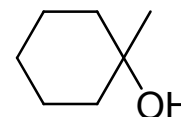
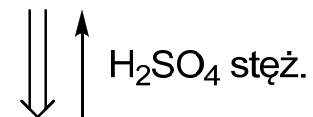
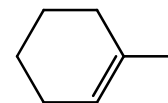
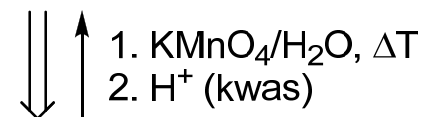
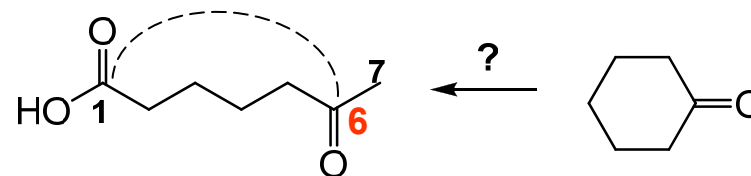
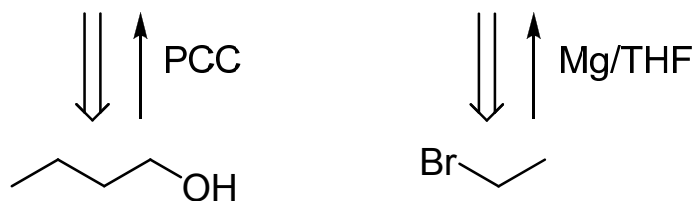
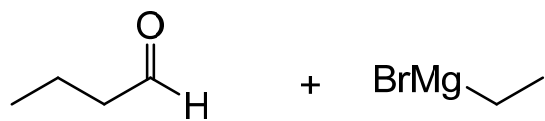
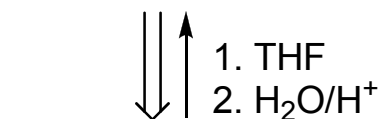
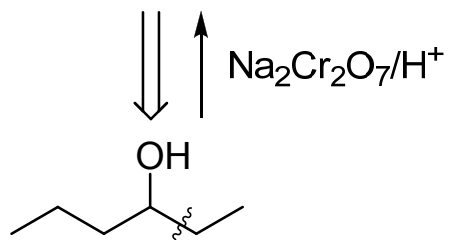
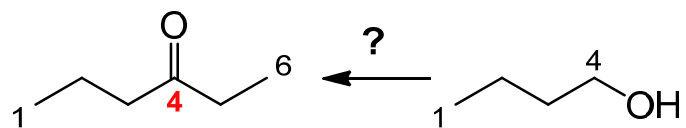


28

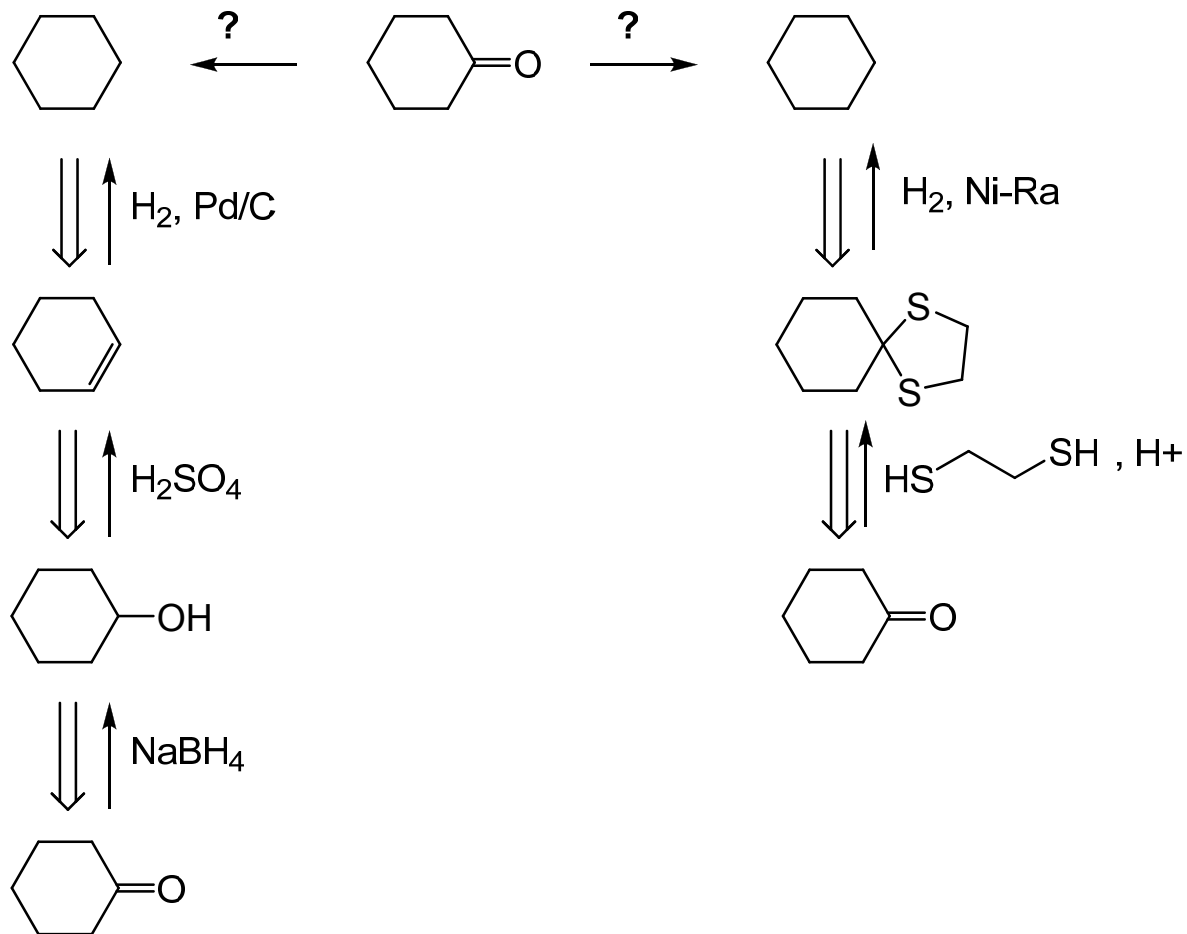
15.12.2. Reakcja Wittiga – strategia syntezy



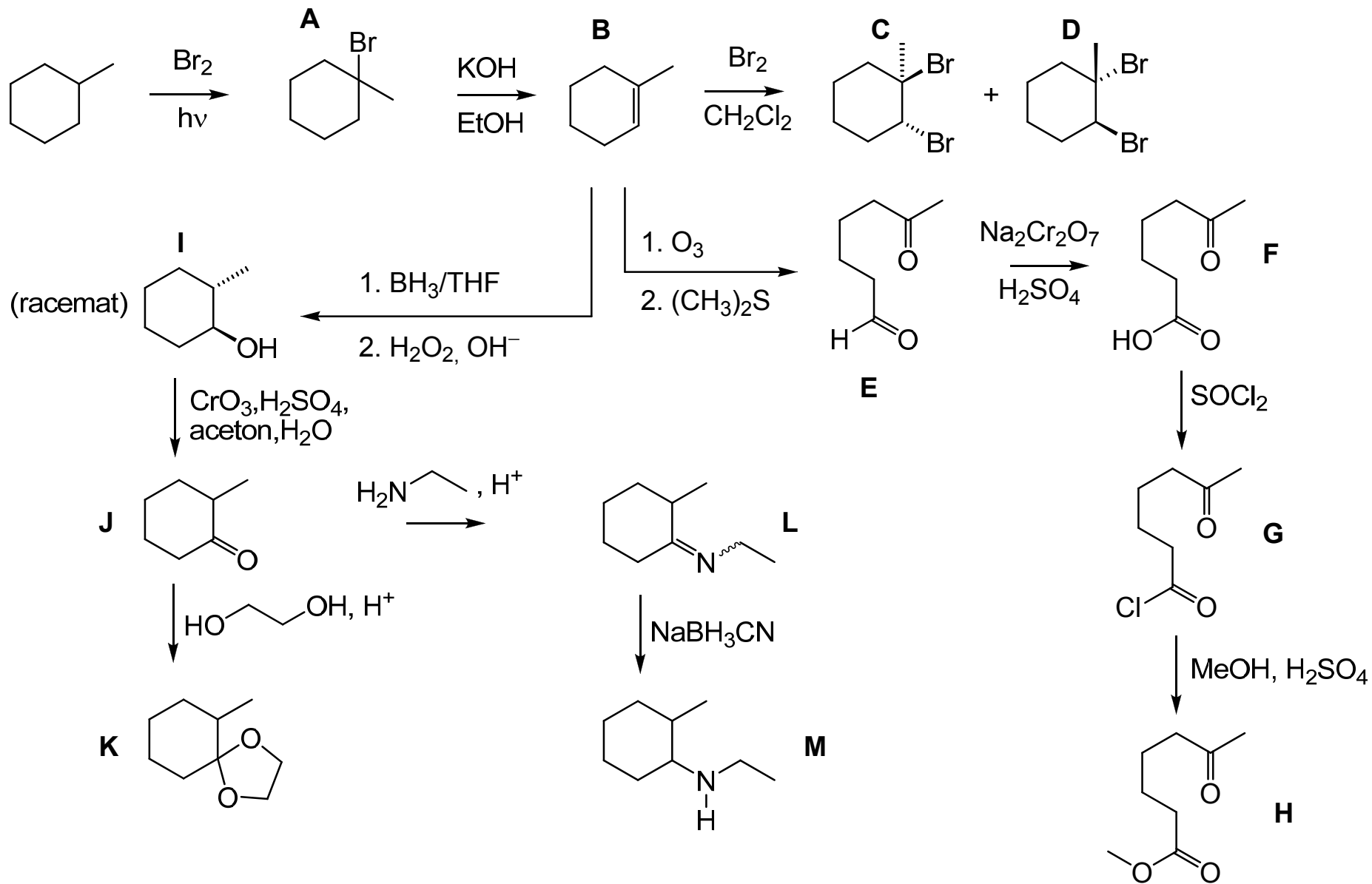
15.13. Przykłady syntez



15.13. Przykłady syntez



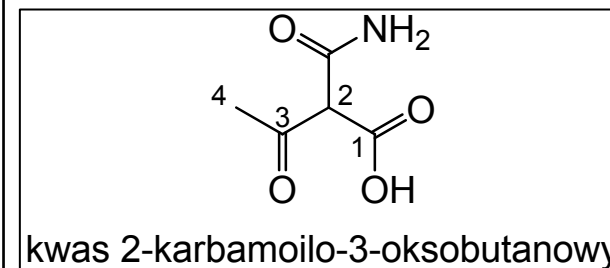
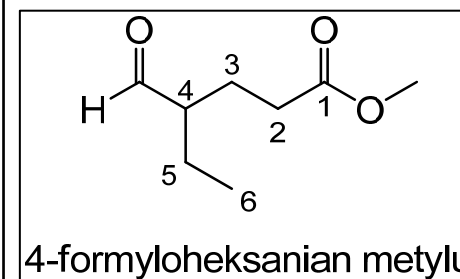
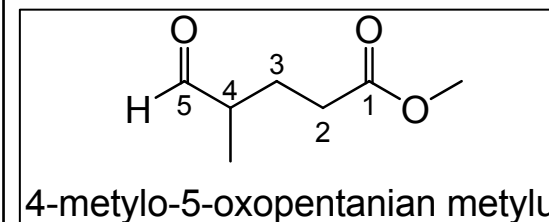
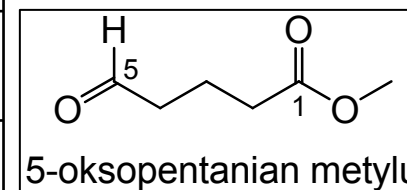
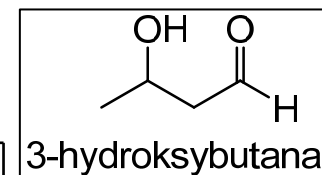
15.13. Przykłady syntez



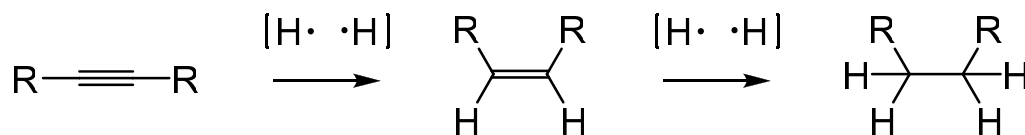
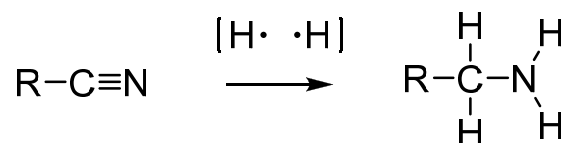
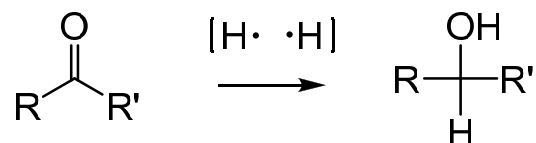
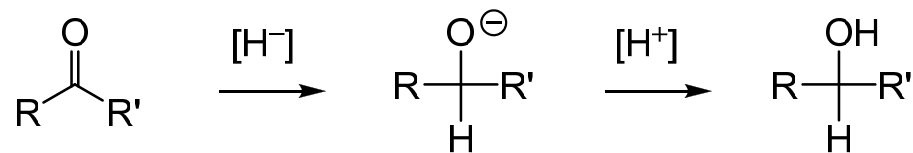
Uzupełnienie

Nazewnictwo – hierarchia grup funkcyjnych

L.p.	związek		grupy funkcyjna	
	klasa	końcówka w nazwie	nazwa	priorytet w nazwie
1	kwasy karboksylowe	(kwas) –owy	karboksyl	
2	ester	-an -ylu	alkoksykarbonyl	
3	amid	-amid	karbamoil [C(NH ₂)=O]	
4	nitryl	-nitryl	cyano	
5	aldehyd	-al	okso (=O)	
6	aldehyd	-al	formyl (CH=O)	
7	keton	-on	okso (=O)	
8	alkohol	-ol	hydroksyl	
9	amina	-amina	amino	
10	alken	-en	alkenyl	
11	alkin	-yn	alkynyl	
12	alkan	-an	alkil	
13	eter	-	alkoksyl	
14	halogenek	-	halo	



Redukcja związków organicznych – uporządkowanie wiadomości



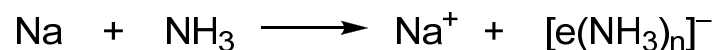
addycja: H^- , H^+

aldehydy i ketony	NaBH_4
kwasy karboksylowe chlorki kwasowe, estry	LiAlH_4
amidy red. do amin (nie pokazana)	LiAlH_4

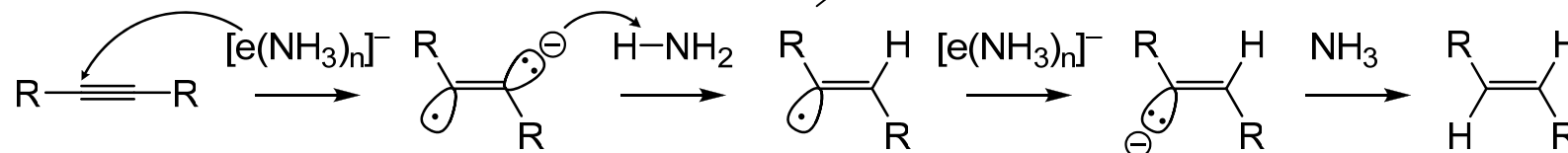
addycja dwóch atomów wodoru ($\text{H}\cdot \cdot \text{H}$),
wodoroliza

aldehydy, ketony, nityle	H_2 , Ni-Ra
alkiny (red. do <i>cis</i> -alkenów)	H_2 , kat. Lindlara
alkiny, alkeny (do alkanów)	H_2 , Pd/C

addycja: e^- , H^+ i e^- , H^+



[Na/NH₃ (ciekły), Na/NHEt₂, lub K/NH₃ (ciekły)]



35