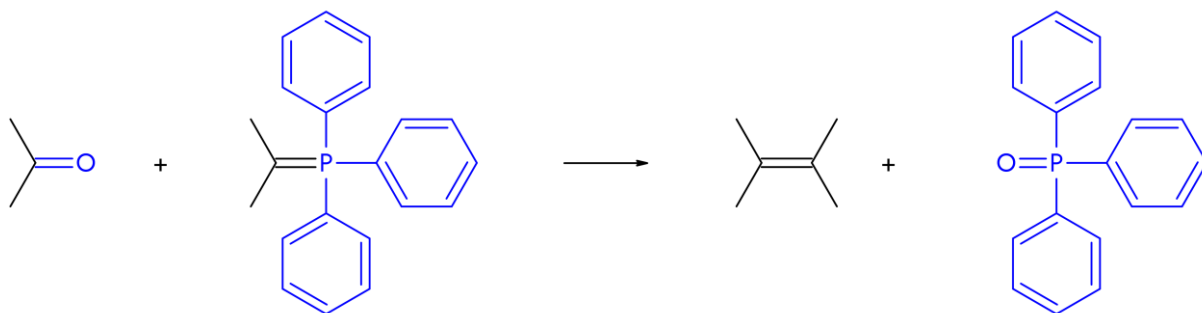


Reakcja Wittiga

Aldehydy i ketony mogą wchodzić w reakcję z ylidami fosforowymi, prowadząc do powstania alkenów oraz tlenku trifenylfosfiny jako produktu ubocznego. Proces ten znany jest jako reakcja Wittiga i stanowi jedną z kluczowych metod syntezy związków z wiązaniami podwójnymi między atomami węgla.

W reakcji Wittiga wykorzystuje się specjalny reagent - ylid fosforowy - który jest cząsteczką formalnie obojętną, lecz wewnętrznie zjonizowaną. Składa się z ujemnie naładowanego atomu węgla (zwykle przyłączonego do grupy alkilowej), związanego bezpośrednio z dodatnio naładowanym atomem fosforu.



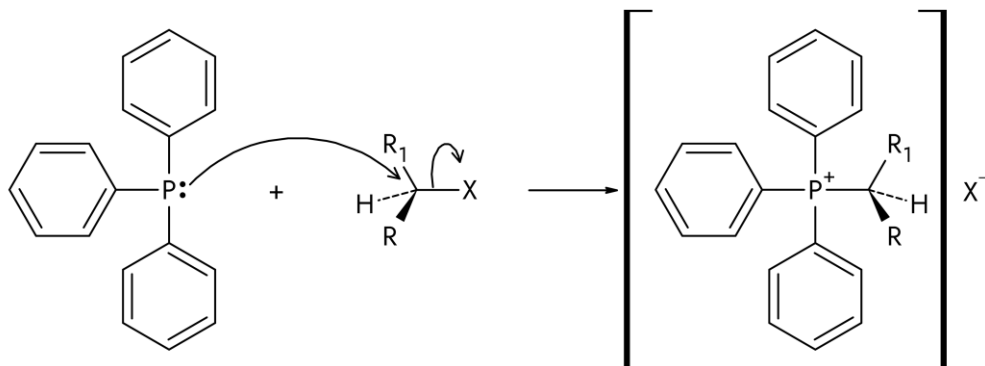
Rysunek 1. Schemat reakcji Wittiga

Reakcja ta znajduje zastosowanie w szerokim zakresie - zarówno dla aldehydów, jak i ketonów - i ma istotną zaletę: umożliwia precyzyjne określenie położenia wiązania podwójnego w produkcie, w przeciwieństwie do wielu reakcji eliminacji (np. E1 lub E2), które mogą prowadzić do mieszaniny izomerów lub produktów wynikających z przegrupowania.

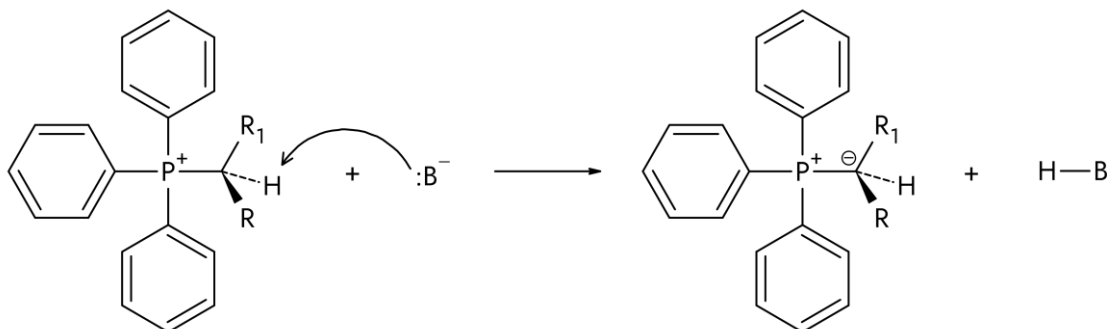
Reakcja Wittiga pozwala na syntezę alkenów mono-, di- i tripodstawionych. Ważne jest, by przynajmniej jedna z podstawionych grup (R , R' , R'' , R''') była atomem wodoru. W sytuacji, gdy możliwe jest powstanie izomerów geometrycznych (E i Z), zazwyczaj dominuje izomer Z .

Synteza ylidu fosforowego przebiega dwuetapowo:

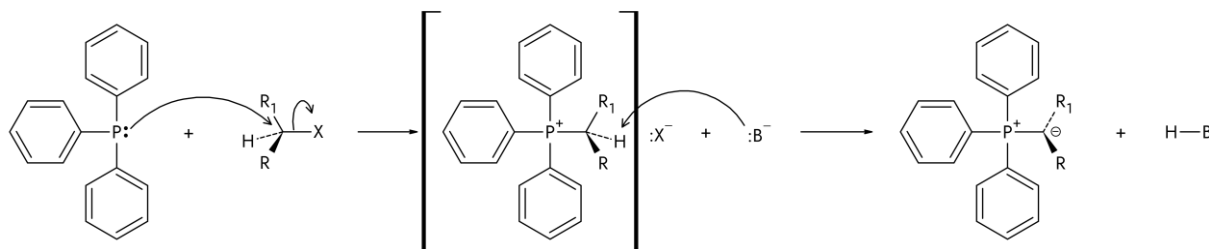
1. W pierwszym etapie trifenylofosfina (silny nukleofil, ale słaba zasada) reaguje z pierwszorzędowym lub drugorzędowym halogenkiem alkilowym w reakcji substytucji nukleofilowej typu S_N2 , tworząc sól alkylotrifenylofosfoniową.



2. Następnie w reakcji kwasowo-zasadowej mocna zasada (np. butylolit, fenylolit) odrywa proton z węgla sąsiadującego z atomem fosforu, co prowadzi do utworzenia ylidu fosforowego.

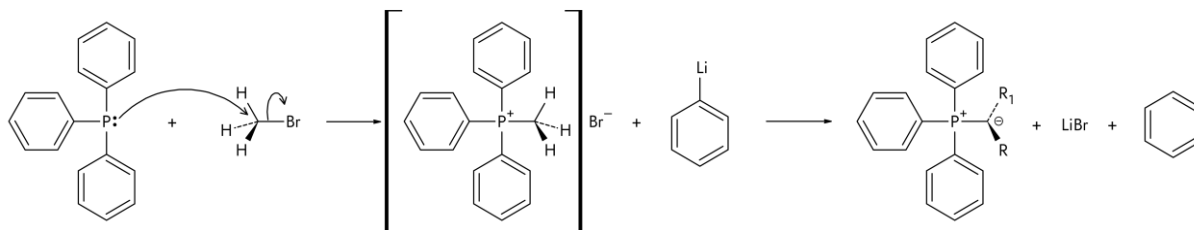


Sumarycznie cały proces można przedstawić:

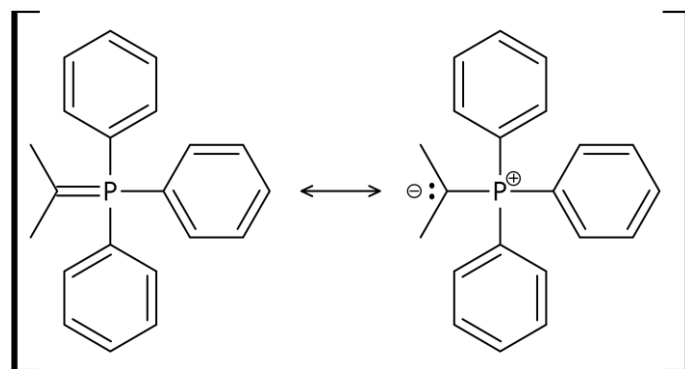


Rysunek 2. Schemat ogólny procesu syntezy ylidu fosforowego.

Przykład reakcji syntezy ylidu fosforowego:



Struktura ylidu może być przedstawiona jako hybryda rezonansowa, przy czym obliczenia kwantowo-mechaniczne pokazują, że pierwsza z form rezonansowych (przedstawiona po lewej stronie na Rys. 3 - klasyczna forma jonowa) wnosi niewielki wkład w stabilność cząsteczki.

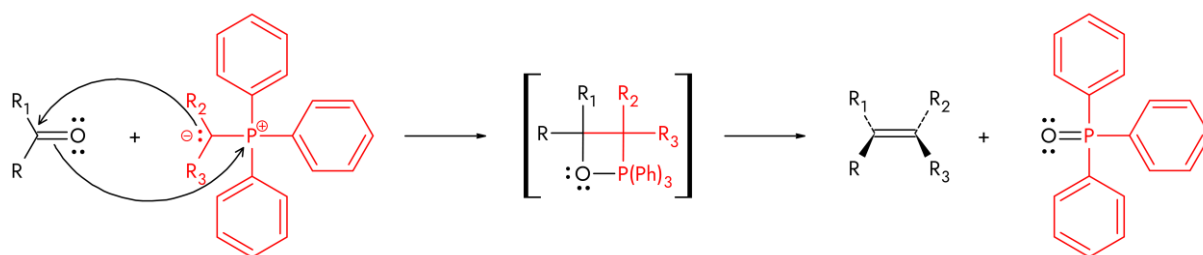


Rysunek 3. Struktury rezonansowe ylidu fosforowego. Dominująca forma to zjonizowana. Dominuje struktura przedstawiona po stronie prawej.

Reakcja Wittiga przebiega dwuetapowo:

1. Najpierw ylid atakuje karbonylowy atom węgla aldehydu lub ketonu, tworząc nietrwały czterocząłkowy pierścień - oksafosfetan - w reakcji cykloaddycji.
2. Następnie oksafosfetan ulega rozkładowi, prowadząc do powstania alkenu oraz tlenku trifenylfosfiny. Kluczową siłą napędową całego procesu jest powstawanie bardzo trwałego wiązania P=O (energia wiązania ~540 kJ/mol).

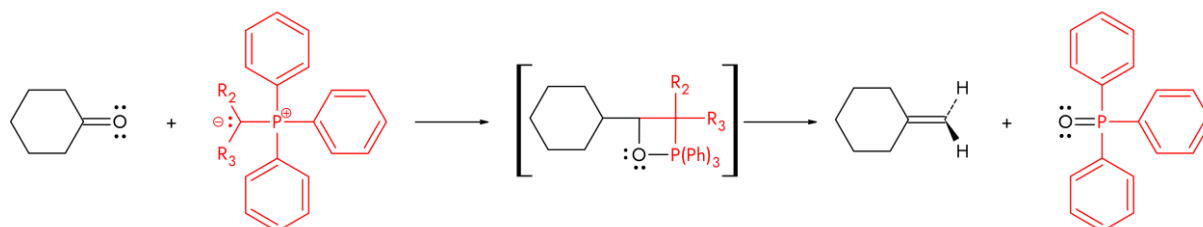
Aldehydy i ketony



Rysunek 4. Mechanizm reakcji Wittiga.

Mimo że mechanizm może wydawać się złożony, reakcja Wittiga jest w praktyce łatwa do przeprowadzenia. Większość etapów może zostać zrealizowana w jednym naczyniu reakcyjnym, a cały proces trwa zazwyczaj kilka godzin. Reakcja ta jest szczególnie efektywna przy syntezie izomerów *Z*, zwłaszcza wtedy, gdy grupy podstawnikowe przy wiązaniu podwójnym to alkile.

Przykład wykorzystania reakcji Wittiga w syntezie alkenów ze związków karbonylowych:



Podsumowanie:

Reakcja Wittiga to niezawodna i szeroko stosowana metoda syntezy alkenów z aldehydów i ketonów, oparta na wykorzystaniu ylidów fosforowych. Zapewnia precyzyjne położenie wiązania podwójnego w produkcie i w odróżnieniu od reakcji eliminacji nie daje mieszanin izomerów. Kluczowymi etapami są cykloadycja i rozpad oksafosfetanu, a główną siłą napędową jest tworzenie trwałego tlenku trifenylfosfiny. Ylidy można łatwo otrzymać z trifenylfosfiny i halogenków alkilowych w dwóch prostych krokach.