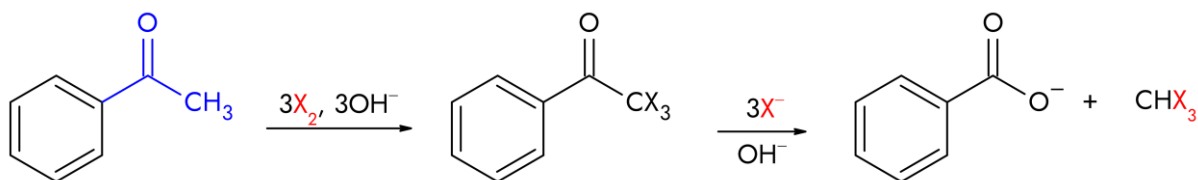


Reakcja haloformowa

Kiedy ketony zawierające grupę metylową (precyzyjniej acylową, czyli zaliczane są do metyloketonów) reagują z halogenami (takimi jak Cl_2 , Br_2 lub I_2) w obecności nadmiaru zasady (np. NaOH), podstawienie atomów wodoru w grupie metylowej przebiega wielokrotnie - aż wszystkie trzy wodory zostaną zastąpione atomami halogenu.

Dzieje się tak dlatego, że już pierwszy podstawiony atom halogenu silnie zwiększa elektroujemność całej grupy co powoduje, że pozostałe wodory stają się jeszcze bardziej kwasowe (łatwiejsze do oderwania przez zasadę). Ostatecznie powstaje grupa $-\text{CX}_3$ (np. $-\text{CCl}_3$), która jest silnie elektroujemna, stabilizowana indukcyjnie przez silnie elektroujemne i przestrzennie okazałe atomy chloru, i przyłączona bezpośrednio do atomu węgla z grupą karbonylową.

W tej sytuacji, gdy zasada obecna w roztworze to wodorotlenek, grupa $-\text{CX}_3$ może zachowywać się jak grupa opuszczająca. Dochodzi wtedy do tzw. reakcji haloformowej, w której grupa $-\text{CX}_3$ odłącza się jako stabilny anion (tzw. karboanion), a cząsteczka ketonu zostaje przekształcona w sól kwasu karboksylowego i haloform (np. CHCl_3 - chloroform, CHBr_3 - bromoform lub CHI_3 - jodoform):



Rysunek 1. Ogólny schemat reakcji haloformowej.

Co ciekawe, reakcja haloformowa należy do nielicznych przykładów, w których odłącza się karboanion (anion zawierający węgiel). Jest to możliwe, ponieważ anion trihalometylowy (np. $:\text{CCl}_3^-$) jest wyjątkowo stabilny - jego ładunek ujemny rozkłada się równomiernie na trzy silnie elektroujemne atomy halogenu. Dla przykładu: kwas sprzężony CHCl_3 ma pK_a ok. 13,6, co oznacza stosunkowo wysoką kwasowość i dużą stabilność powstającego anionu.

Na końcu reakcji zachodzi wymiana protonu między utworzonym kwasem karboksylowym a anionem trihalometylowym - tworząc ostatecznie haloform jako produkt uboczny.

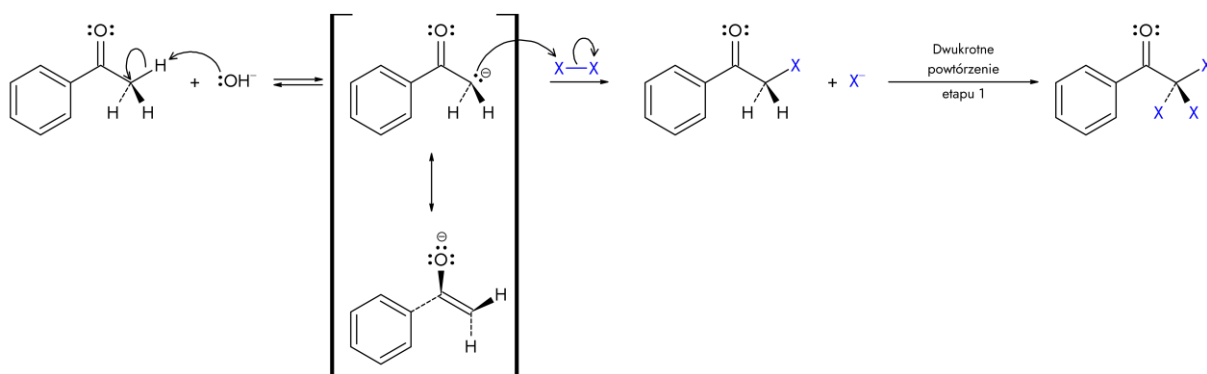
Reaktywność atomów węgla α w związkach karbonylowych

Zastosowanie syntetyczne:

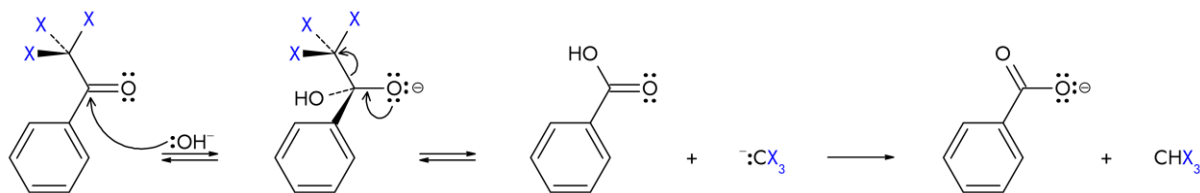
Reakcja haloformowa to bardzo praktyczna metoda przekształcania ketonów metylowych w kwasy karboksylowe. Najczęściej używanymi halogenami są chlor i brom, ponieważ powstałe chloroform i bromoform są cieczami niemieszącymi się z wodą, co ułatwia ich oddzielenie od wodnego roztworu. Gdy używa się jodu, otrzymywany jodoform ma postać jasnożółtego, łatwo rozpoznawalnego ciała stałego o charakterystycznym aptecznym zapachu.

Ta wersja reakcji ma także znaczenie analityczne gdzie stanowi podstawę testu haloformowego, który wykrywa obecność ketonów metylowych oraz alkoholi drugorzędowych zawierających grupę metylową. Te ostatnie w warunkach reakcji są najpierw utleniane do ketonów metylowych, a następnie ulegają haloformowaniu.

Mechanizm reakcji haloformowej:



Rysunek 2. Etap 1 - halogenowanie związku karbonylowego.



Rysunek 3. Etap 2 - substytucja do grupy acylowej.

Podsumowanie:

Reakcja haloformowa to proces wielokrotnego halogenowania ketonów metylowych w środowisku zasadowym, prowadzący do odłączenia grupy trihalometylowej jako haloformu (np. CHCl_3) i powstania soli karboksylanowej. Kluczową rolę odgrywa wzrost kwasowości protonów α po wprowadzeniu halogenu oraz stabilność anionu $-\text{CX}_3^-$. Reakcja ta znajduje zastosowanie w syntezie i analizie chemicznej, m.in. jako test na ketony metylowe i odpowiednie alkohole drugorzędowe.