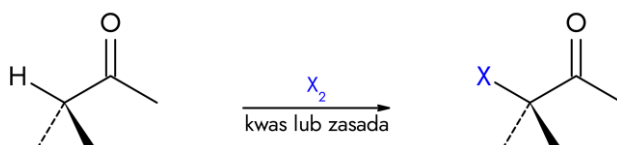


Halogenowanie atomu węgla α :

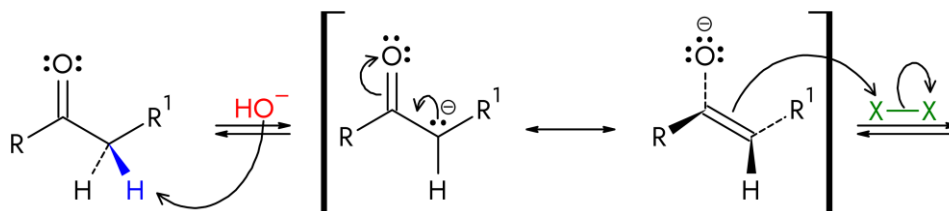
Związki karbonylowe, które zawierają atom wodoru w pozycji α (czyli przy sąsiednim atomie węgla względem grupy karbonylowej), mogą ulegać reakcji podstawienia halogenu właśnie w tym miejscu. Reakcja taka zachodzi zarówno w środowisku kwasowym, jak i zasadowym, choć mechanizm przebiegu różni się w zależności od warunków.



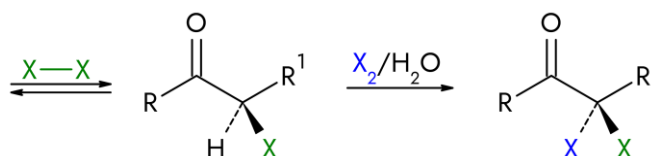
Rysunek 1. Ogólny schemat reakcji halogenowania atomu węgla α .

Halogenowanie w środowisku zasadowym

W obecności zasady reakcja halogenowania przebiega dwuetapowo. Najpierw powoli tworzy się anion enolanowy (lub enol), który następnie szybko reaguje z cząsteczką halogenu (np. Cl_2 lub Br_2). Etap tworzenia enolanu to kluczowy, ograniczający szybkość etap reakcji.



Rysunek 2. Etap 1 reakcji halogenowania aldehydów i ketonów pod wpływem zasad - wolny.



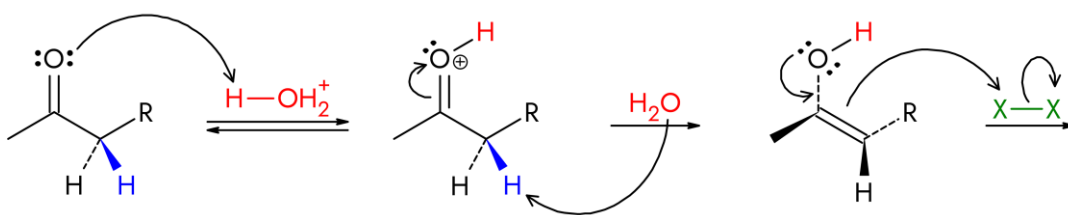
Rysunek 3. Etap 2 reakcji halogenowania aldehydów i ketonów pod wpływem zasad - szybki.

Reaktywność atomów węgla α w związkach karbonylowych

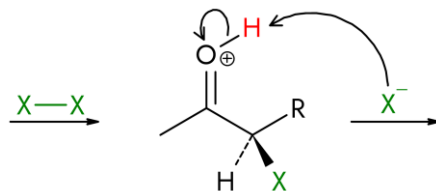
Warto dodać, że, jak omówię to szerzej w opracowaniu reakcji haloformowej, w warunkach zasadowych może dojść nie tylko do jednokrotnego, ale i wielokrotnego halogenowania tego samego związku, ponieważ każdy kolejny wodór α staje się coraz bardziej podatny na wymianę.

Halogenowanie w środowisku kwasowym

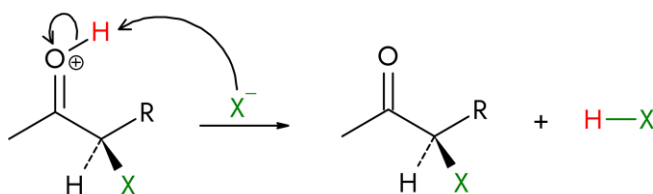
W przypadku obecności kwasu reakcja również zachodzi w dwóch etapach, ale zamiast enolanu powstaje tutaj enol. Najpierw powoli tworzy się forma enolowa, a następnie bardzo szybko reaguje ona z halogenem, prowadząc do podstawienia przy węglu α .



Rysunek 4. Etap 1 reakcji halogenowania aldehydów i ketonów pod wpływem kwasów - wolny.



Rysunek 5. Etap 2 reakcji halogenowania aldehydów i ketonów pod wpływem kwasów - szybki



Rysunek 6. Etap 3 reakcji halogenowania aldehydów i ketonów pod wpływem kwasów - szybki.

Dowody eksperymentalne - kinetyka reakcji

Mechanizmy te są wspierane przez dane kinetyczne. Zarówno w halogenowaniu zasadowym, jak i kwasowym stwierdzono, że szybkość reakcji nie zależy od stężenia halogenu. Wskazuje to, że cząsteczka halogenu uczestniczy dopiero w szybkim, następnym etapie, a to etap tworzenia enolu lub enolanu jest rzeczywiście spowalniający reakcję. Co ciekawe, szybkość reakcji nie zależy również od rodzaju halogenu - co również potwierdza opisany mechanizm.

Podsumowanie:

Związki karbonylowe z wodorem α mogą ulegać podstawieniu halogenu w tej pozycji zarówno w obecności kwasu, jak i zasady. W środowisku zasadowym kluczowy jest etap tworzenia enolanu, a w kwasowym - enolu. W obu przypadkach reakcja z halogenem następuje szybko po wcześniejszym, wolniejszym etapie aktywacji cząsteczki. Dowody kinetyczne potwierdzają te mechanizmy, ponieważ szybkość reakcji nie zależy od ilości halogenu w roztworze.