

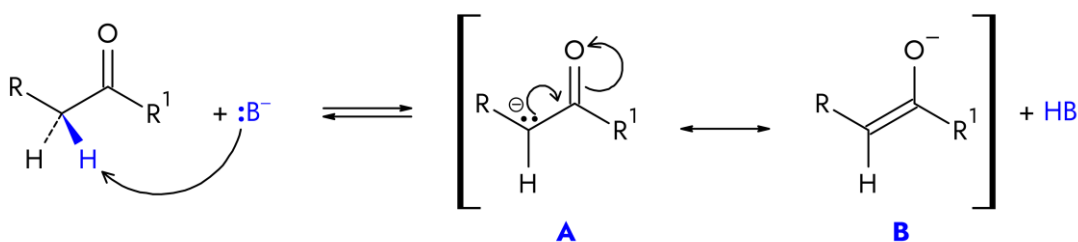
Kwasowość wodorów α w związkach karbonylowych

Gdy mówimy, że atomy wodoru w pozycji α względem grupy karbonylowej wykazują właściwości kwasowe, chodzi o to, że są one nietypowo kwasowe jak na wodory połączone z atomem węgla.

- Wartości pK_a tych protonów w najprostszych aldehydach i ketonach mieszczą się w zakresie 19-20. Dla porównania: wodór w cząsteczce etynu ma pK_a ok. 25, a w etenie ok. 44 i w etanie ok. 50. Oznacza to, że protony α są wyraźnie bardziej kwasowe.

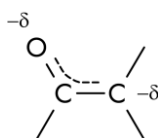
Źródłem tej podwyższonej kwasowości jest wpływ elektroakceptorowej grupy karbonylowej:

- Grupa karbonylowa silnie przyciąga elektrony, a po oderwaniu protonu α powstaje anion - tzw. enolan - który jest stabilizowany dzięki możliwości delokalizacji ładunku ujemnego.



Rysunek 1. Struktury rezonansowe zdelokalizowanego enolanu.

Dla enolanu można zapisać dwie struktury rezonansowe: strukturę A z ładunkiem ujemnym na atomie węgla i strukturę B, w której ładunek znajduje się na atomie tlenu. Obie te formy tworzą wspólną hybrydę rezonansową. Mimo że wiązanie $C=O$ w strukturze A jest silniejsze niż wiązanie $C=C$ w strukturze B, to właśnie struktura B bardziej wpływa na hybrydę - ponieważ tlen, jako pierwiastek bardziej elektroujemny, efektywniej stabilizuje ładunek ujemny.

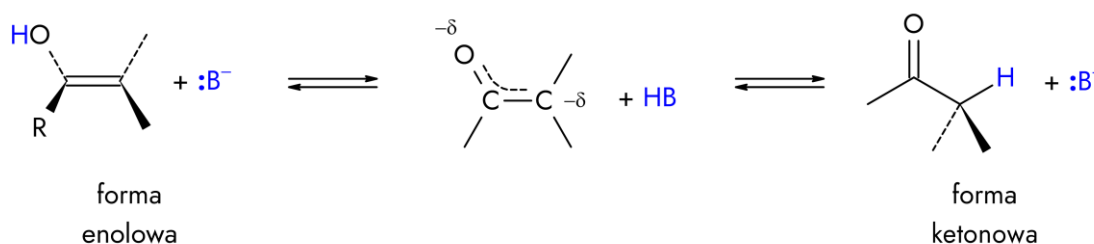


Rysunek 2. Hybryda rezonansowa enolanu.

Reaktywność atomów węgla α w związkach karbonylowych

Taki ustabilizowany rezonansowo enolan może przyjąć proton na dwa sposoby:

- jeśli proton przyłączy się do atomu węgla, otrzymujemy ponownie związek karbonylowy (czyli tzw. formę ketonową),
- natomiast jeśli proton przyłączy się do atomu tlenu, powstaje enol - związek o charakterze alkoholu alkenowego.
- Enolan jest zatem zasadą sprzężoną zarówno względem formy enolowej, jak i ketonowej.



Rysunek 3. Protonacja jonu enolanowego może prowadzić do jednej z dwóch form: enolowej i ketonowej.

Poniżej przedstawiono mapę potencjału elektrostatycznego enolanu acetonu. Ilustruje ona, w przybliżeniu, zasięg gęstości elektronowej - czyli powierzchnię van der Waalsa tej cząsteczki. Czerwone zabarwienie wokół atomu tlenu świadczy o lokalizacji największego zagęszczenia ładunku ujemnego, co pokrywa się z faktem, że tlen dobrze stabilizuje nadmiar elektronów. Żółty kolor przy atomie węgla α wskazuje, że również w tej pozycji obserwujemy pewien udział ładunku ujemnego. Obserwacje te zgadzają się z analizą rezonansową i rozkładem ładunku wynikającym z elektroujemności i efektu delokalizacji.

Podsumowanie:

Protony w pozycji α względem grupy karbonylowej (w aldehydach i ketonach) wykazują nietypowo wysoką kwasowość (pK_a ok. 19-20), co wynika z silnego efektu elektronoakceptorowego grupy karbonylowej oraz stabilizacji powstałego enolanu przez rezonans. Enolan można opisać jako hybrydę dwóch struktur rezonansowych: z ładunkiem zlokalizowanym na atomie węgla lub tlenu, przy czym stabilizacja przez tlen jest silniejsza. Enolan działa jako sprzężona zasada zarówno dla formy ketonowej, jak i enolowej. Mapa potencjału elektrostatycznego potwierdza rozkład ładunku zgodny z tymi obserwacjami.