

Reakcje aldehydów i ketonów. Addycja nukleofilowa



KATEDRA
CHEMII

dr inż. Piotr Niemiec

Katedra Chemii,

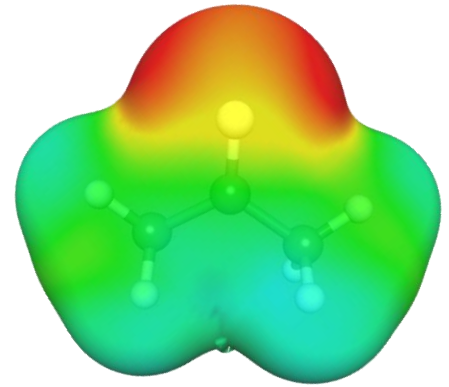
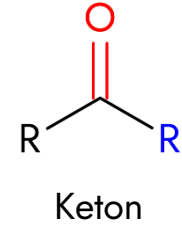
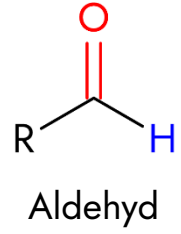
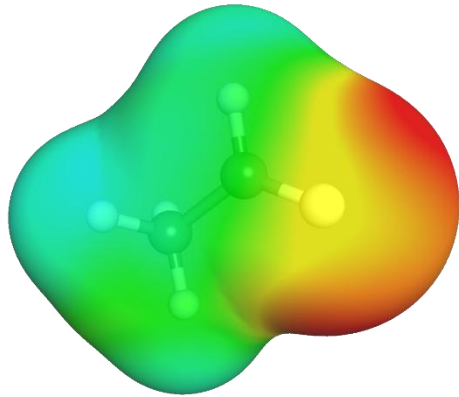
Wydział Nauk Chemicznych i Przyrodniczych

Akademia Tarnowska

mail: p_niemiec@atar.edu.pl

www: <https://piotrniemiec.atar.edu.pl>

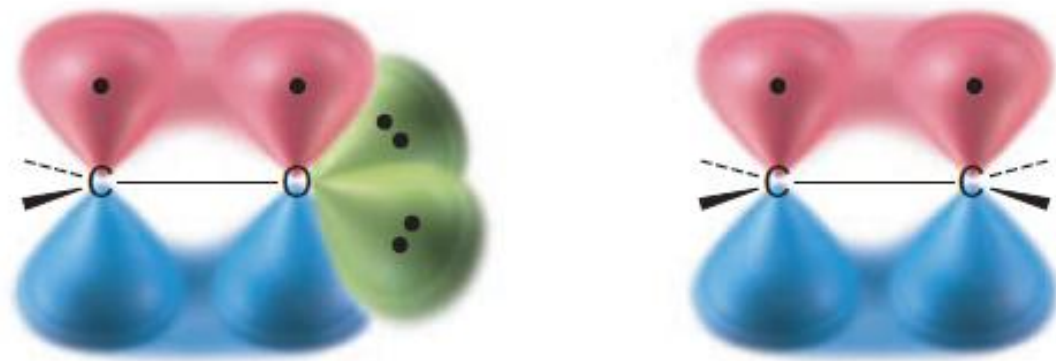
Aldehydy i ketony



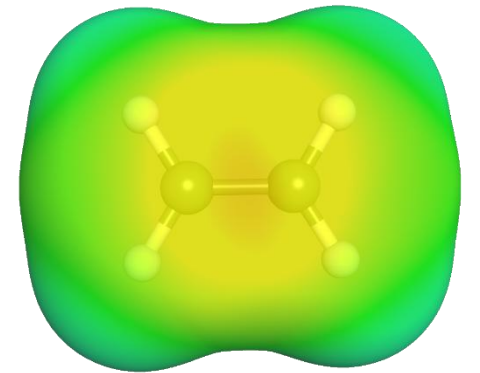
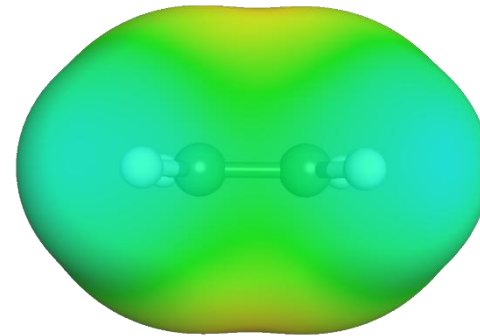
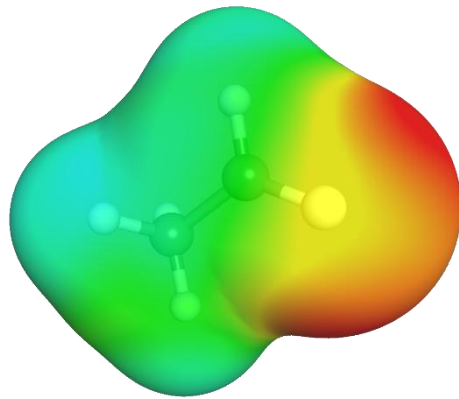
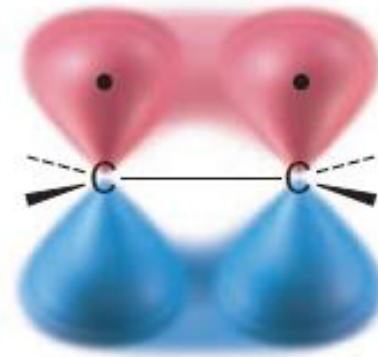
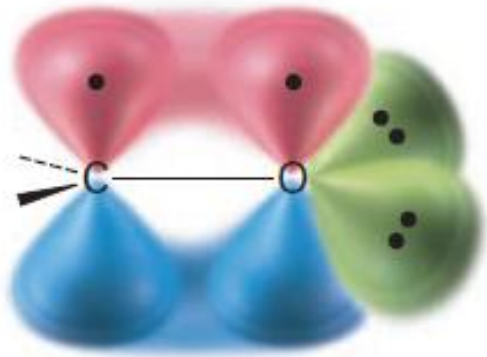
Aldehydy i ketony

Charakter grupy karbonylowej: wiązanie C=O vs wiązanie C=C:

- hybrydyzacja: sp^2 ;
 - ilość wiązań sigma: 3;
 - kąt ok. 120° ;
 - związki karbonylowe - struktura płaska;
- C=O zarówno krótsze, jak i silniejsze niż C=C;
 - czwarty elektron walencyjny - tworzy wiązanie z atomem tlenu;
 - atom tlenu posiada dwie niewiążące pary elektronów, które zajmują pozostałe dwa orbitale atomowe O



Aldehydy i ketony



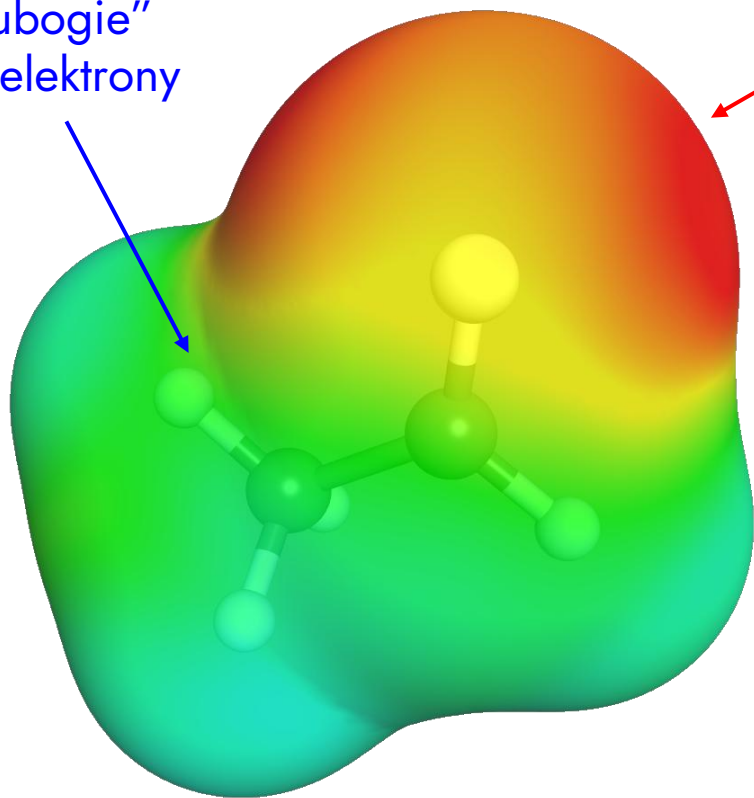
„dostępny” atom C z C=O

„niedostępny” atom C z C=C

Aldehydy i ketony

regiony cząsteczki
„ubogie”
w elektrony

regiony
„bogate”
w elektrony

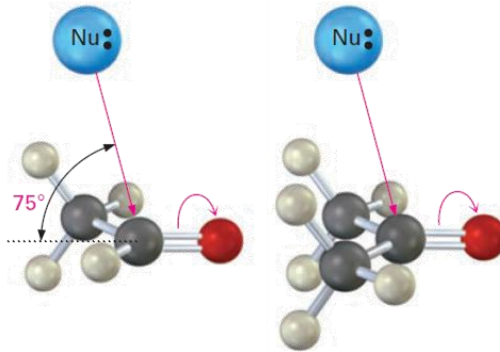


Charakter grupy karbonylowej:

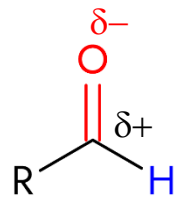
- wiązanie C=O: silnie spolaryzowane wskutek efektu indukcyjnego;
- atom C: $+\delta$ – centrum elektrofilowe – kwas Lewisa;
 - chętnie reaguje z nukleofilami;
- atom O: $-\delta$ – centrum nukleofilowe – zasada Lewisa;
 - chętnie reaguje z elektrofilami;
- większość reakcji grupy karbonylowej możemy wyjaśnić analizując jej polaryzację!!

Aldehydy i ketony

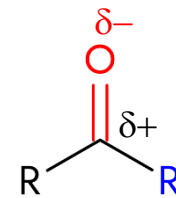
- przyczynik steryczny – obecność dwóch dużych podstawników w ketonach w stosunku do jednego dużego podstawnika grupy C=O w aldehydach oznacza, że atakujący nukleofil ma znacznie łatwiejszy dostęp do aldehydu;



- przyczynik elektronowy;
 - większa polarność grup karbonylowych w aldehydach niż w ketonach;
 - jedna grupa alkilowa (-R) stabilizuje cząstkowy ładunek dodatni karbonylowego atomu węgla SŁABIEJ niż dwie grupy alkilowe czynią to w ketonie;

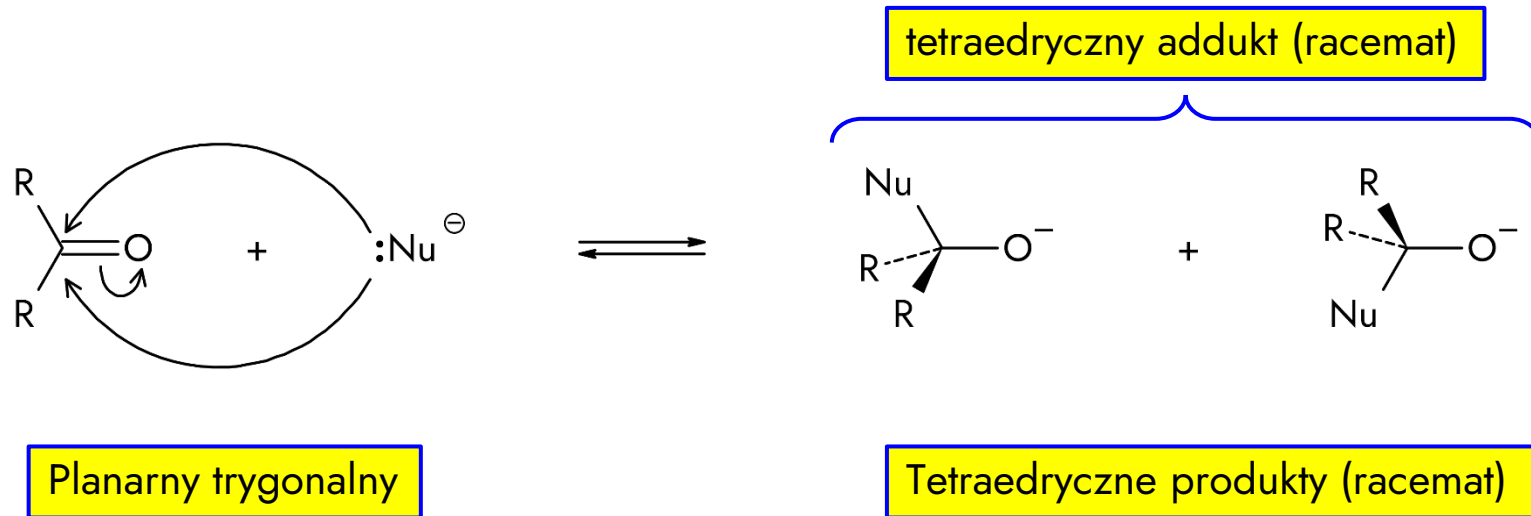


mniej stabilizowany $\delta+$,
bardziej reaktywny



bardziej stabilizowany $\delta+$,
mniej reaktywny

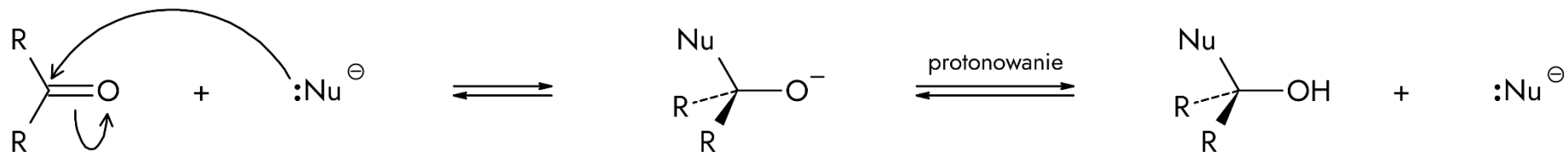
Addycja nukleofilowa – reakcja aldehydów i ketonów



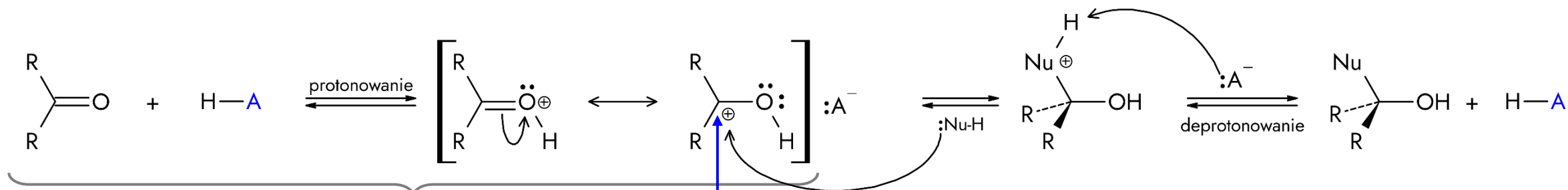
- reakcja jest odwracalna;
- atak nukleofila na at. C ze względu na polaryzację wiązania C=O;
- atak nukleofila zarówno z „góry” jak i z „dołu” płaszczyzny C=O;
- Reakcja zachodzi łatwo w środowisku kwasowym ze względu na ładunek $-\delta$ na at. O

Addycja nukleofilowa – przebieg w zależności od mocy Nu

▪ w obecności silnego nukleofila



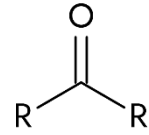
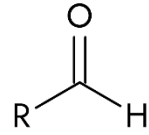
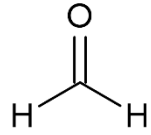
▪ w obecności słabego nukleofila – reakcja katalizowana kwasem



Etap 1
węgiel jeszcze bardziej
podatny na atak nukleofila

Addycja nukleofilowa – względna reaktywność aldehydów i ketonów

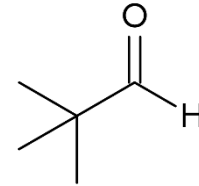
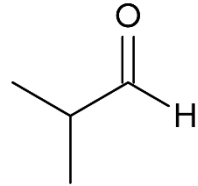
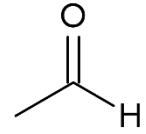
związek karbonylowy



reaktywność



aldehyd

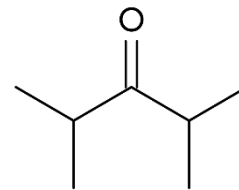
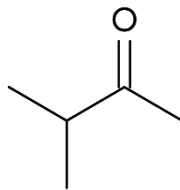
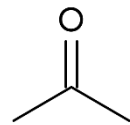


reaktywność



Reaktywność maleje w miarę wzrostu załłoczenia sterycznego w sąsiedztwie karbonylowego węgla C

keton

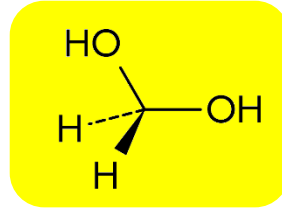
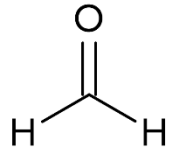


reaktywność



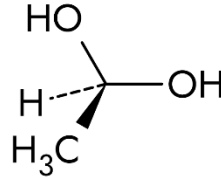
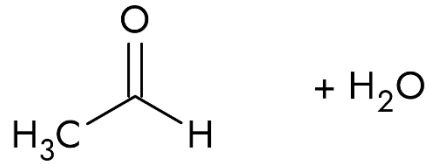
Addycja nukleofilowa – addycja H₂O – powstają geminalne diole tzw. hydraty

0,1%



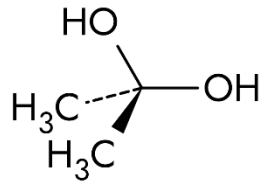
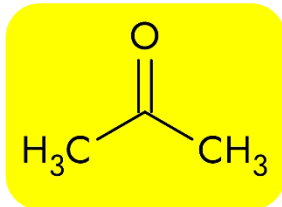
99,9%

42%



58%

99,8%

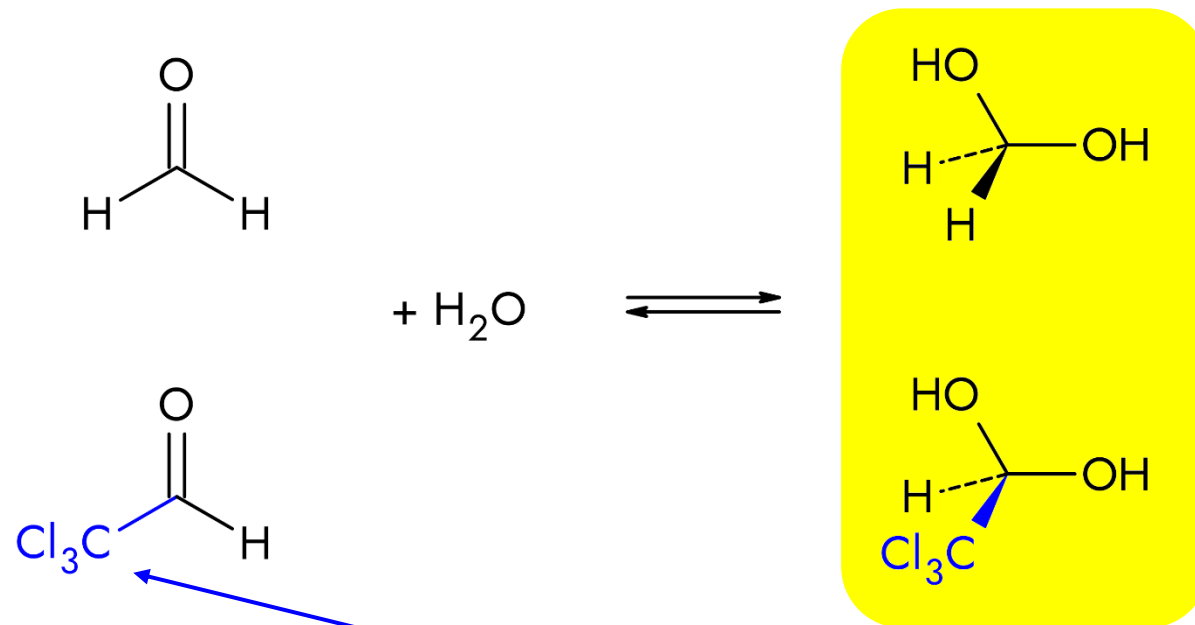


0,2%

załoczenie steryczne przy C=O

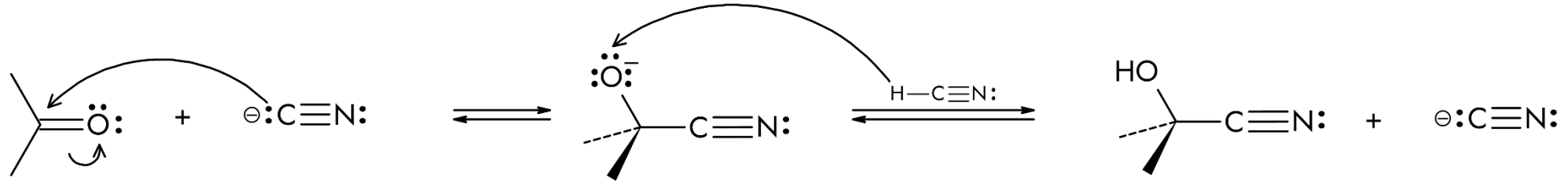
skłonność zw. karbonylowego do tworzenia hydratu

Addycja nukleofilowa – addycja H₂O

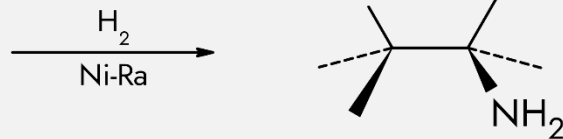
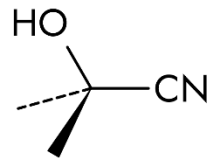
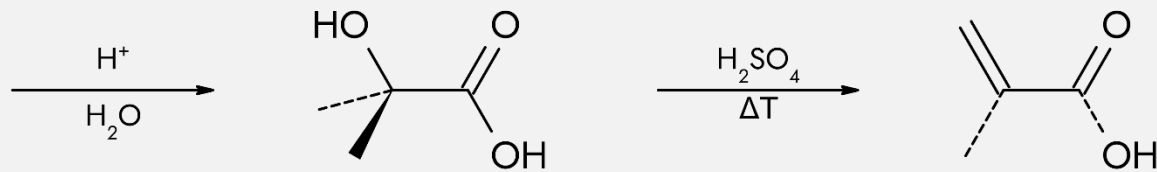


Grupa silnie elektronowoakceptorowa

Addycja nukleofilowa – addycja HCN



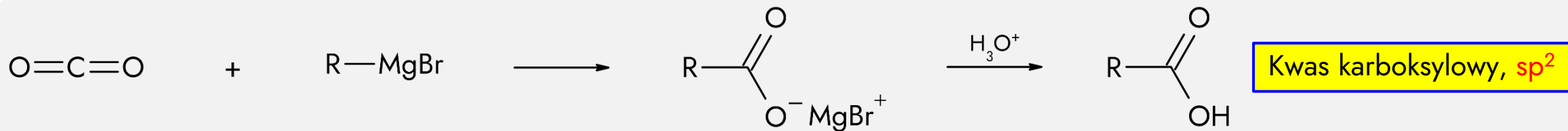
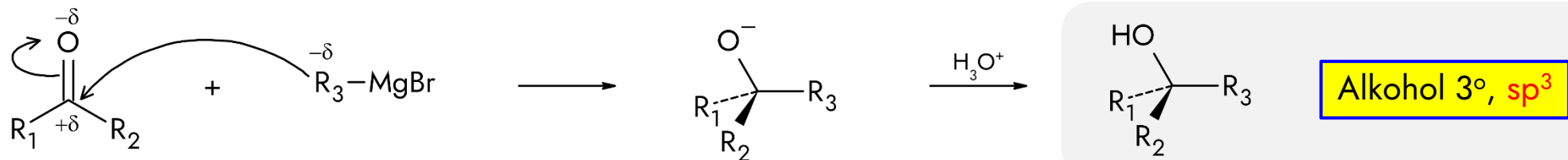
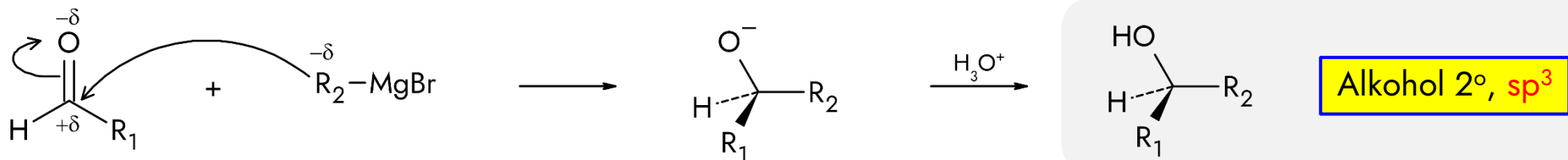
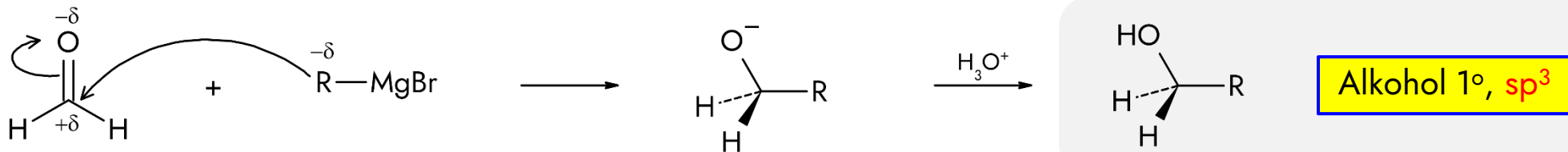
α -hydroksykwas kwas α -hydroksykarboksylowy



β -aminoalkohol

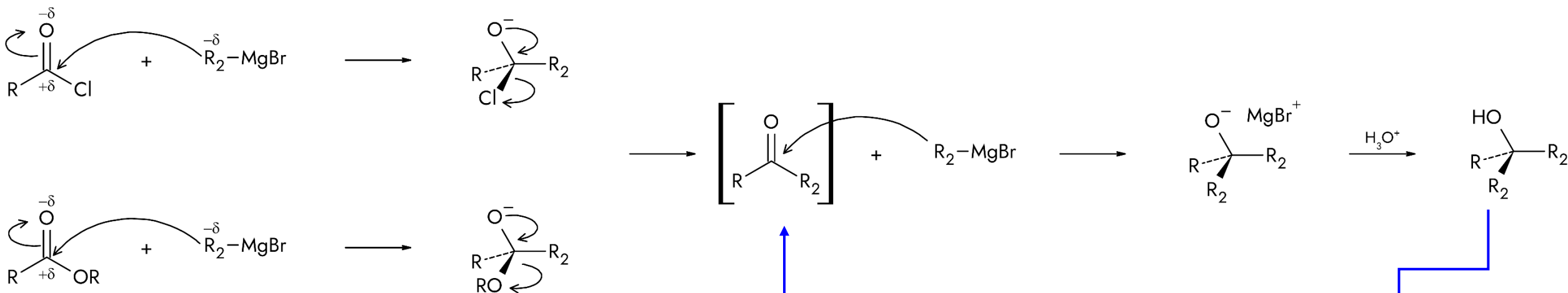
Zamiast $\text{H}_2/\text{Ni-Ra}$
Można wyk. 1. LiAlH_4 i 2. H_2O

Addycja nukleofilowa – addycja zw. Grignarda



Addycja nukleofilowa – addycja zw. Grignarda

Addycja związków Grignarda do chlorków kwasowych i estrów kwasów karboksylowych



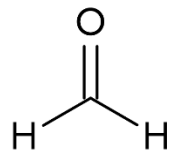
W warunkach reakcji niewydzielalny produkt

Alkohol 3°:
 R_2 – od związku Grignarda
Podłączają się dwie grupy R_2 !!

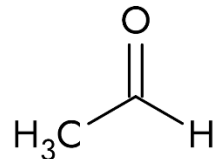
Addycja nukleofilowa – addycja zw. Grignarda do związków karbonylowych

substrat

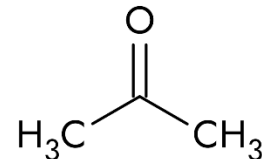
formaldehyd



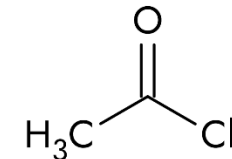
aldehyd



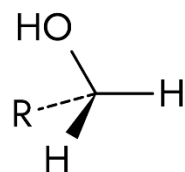
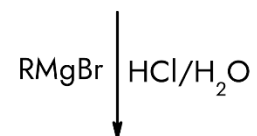
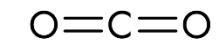
keton



chlorek kwasowy/ester

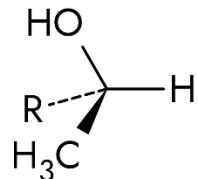
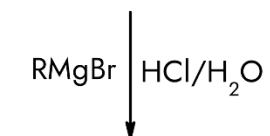


ditlenek węgla

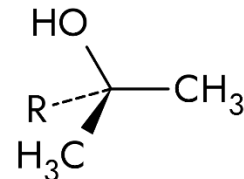


produkt

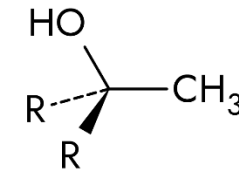
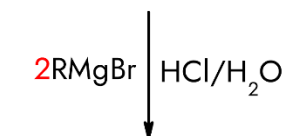
alkohol 1°



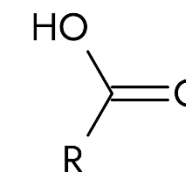
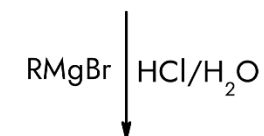
alkohol 2°



alkohol 3°

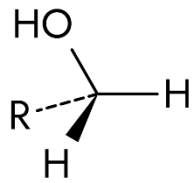


alkohol 3°

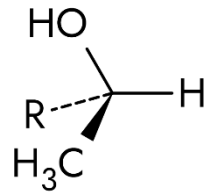


kwas karboksylowy

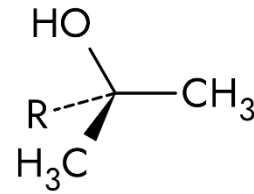
Addycja nukleofilowa – addycja zw. Grignarda do związków karbonylowych



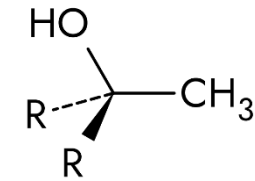
alkohol 1°



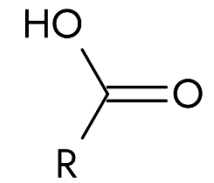
alkohol 2°



alkohol 3°



alkohol 3°

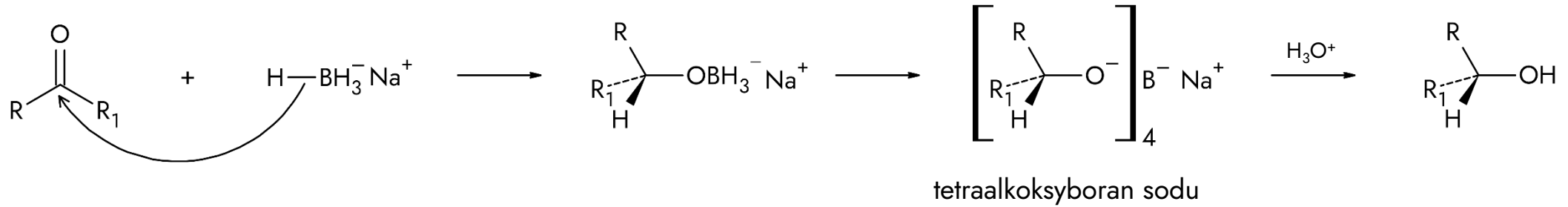


kwasy karboksylowe

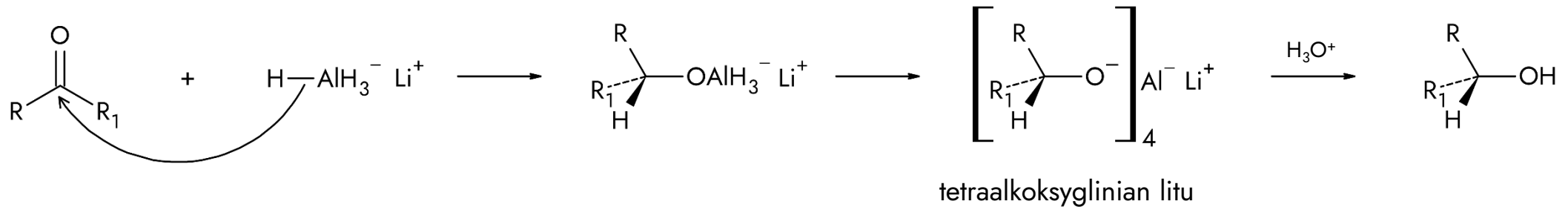
R =	alkil	alkenyl	alkinyl	aryl

Addycja nukleofilowa – addycja hydrydu H⁻

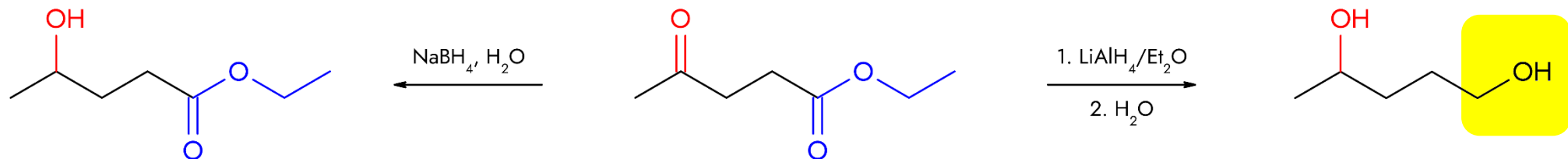
z NaBH₄ w H₂O lub R-OH (rozpuszczalnik protonowy)



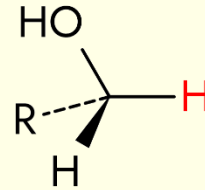
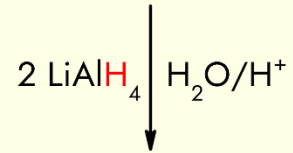
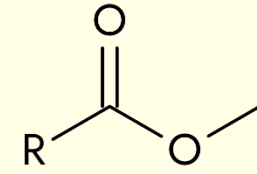
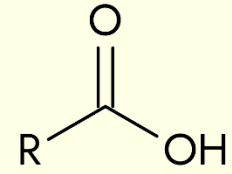
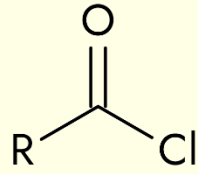
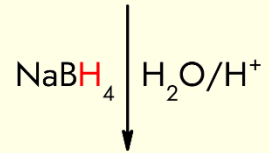
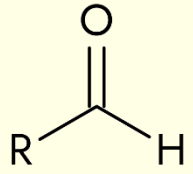
z LiAlH₄ w Et₂O lub THF



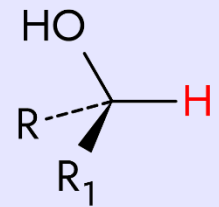
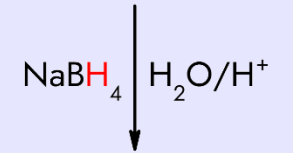
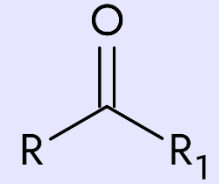
redukcja LiAlH₄ vs NaBH₄



Redukcja związków karbonylowych wodorkami metali



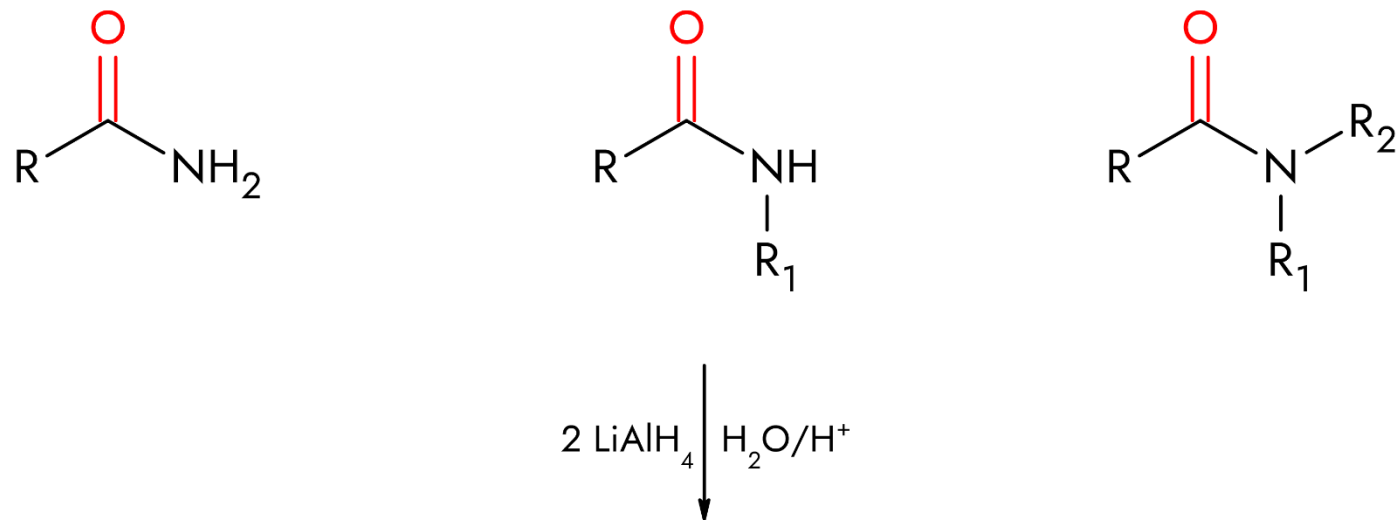
alkohol 1°



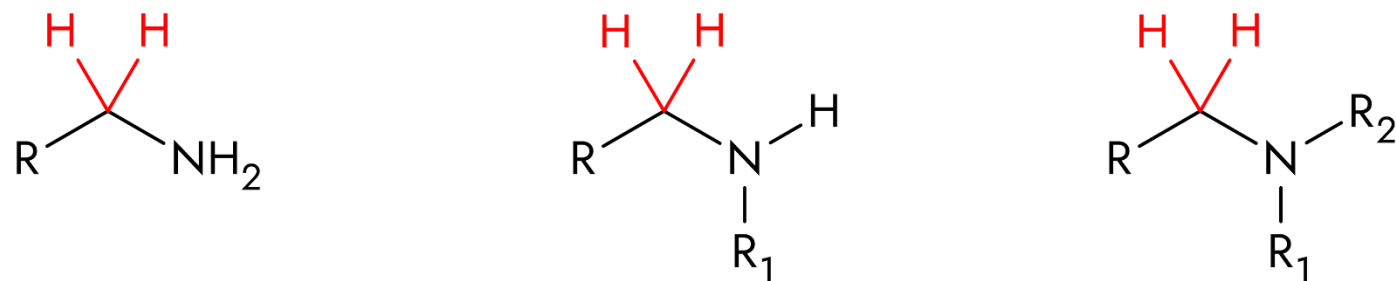
alkohol 2°

Redukcja związków karbonylowych wodorkami metali

amidy



aminy



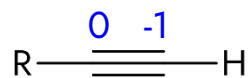
Porównanie: w przypadku chlorków kwasowych, kwasów karboksylowych i estrów zachodzi typowa reakcji addycji-eliminacji, reakcja zachodzi tylko z LiAlH₄

Redukcja związków organicznych – zmiana stopnia utlenienia atomu C

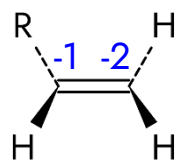
Każdemu wiązaniu, jakie tworzy at. C, przyporządkowuje się:

- -1, gdy C-H lub C-metal;
- 0, gdy C-C;
- +1, gdy C-atom pierwiastka o wyższej elektroujemności od C, O, N, Cl, F, Br itd.

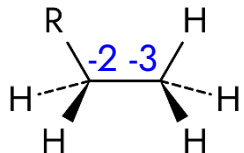
addycja H-H
do wiązania
C=C lub C≡C



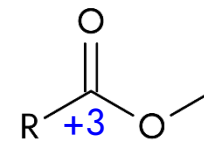
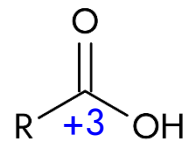
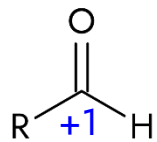
[H]



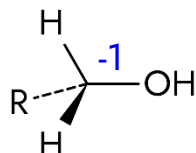
[H]



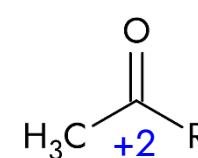
addycja H-H do wiązania C=O



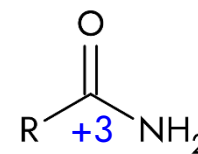
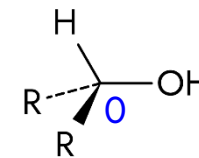
[H]



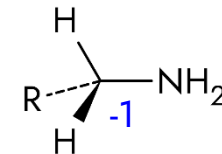
addycja H-H do wiązania C=O



[H]

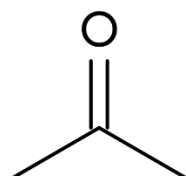


[H]

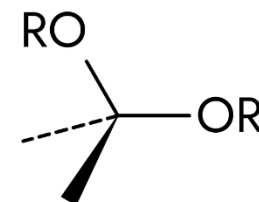
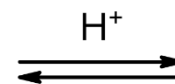
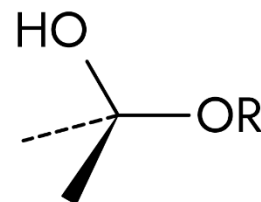
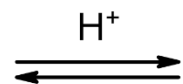


Addycja nukleofilowa – addycja ROH (addukt ulega eliminacji)

aldehyd lub keton



+ ROH



+ H₂O

hemiacetal
nie trwa, reakcja zwykle biegnie dalej

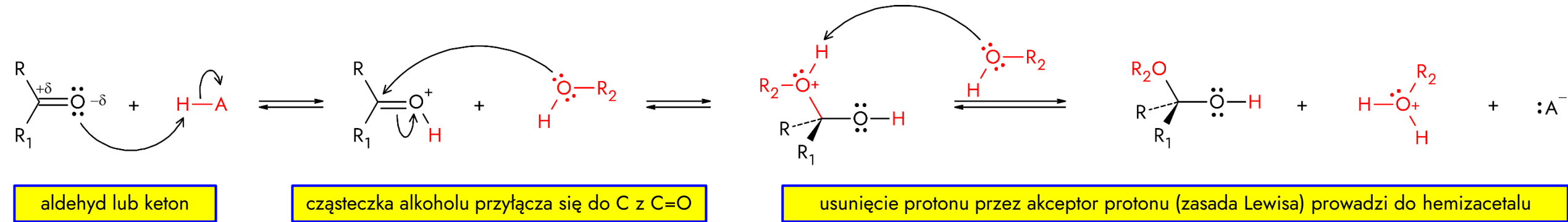
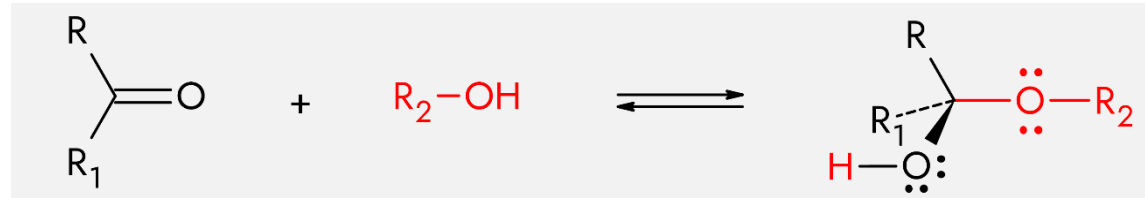
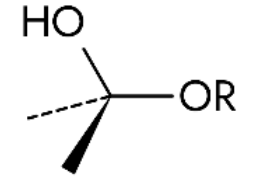
acetal
użyteczny w praktyce

kwasy w roli katalizatora reakcji (najczęściej stosowane):

- H₂SO₄, stężony
- TsOH (p-toluenosulfonowy)
- chłorowódz (gaz)

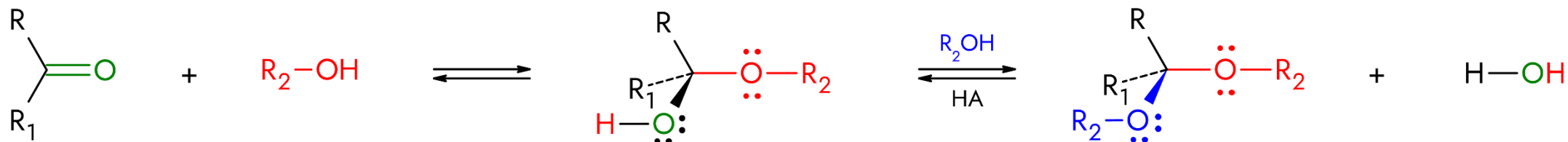
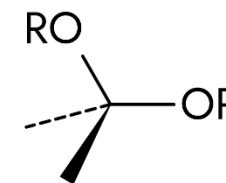
Addycja nukleofilowa – addycja ROH (addukt ulega eliminacji) - hemiacetale

hemiacetal – grupa hydroksylowa (-OH) i alkoksylna (-OR) przyłączone do tego samego atomu węgla

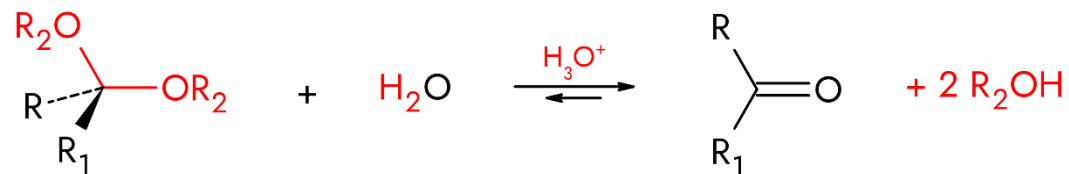


Addycja nukleofilowa – addycja ROH (addukt ulega eliminacji) - acetale

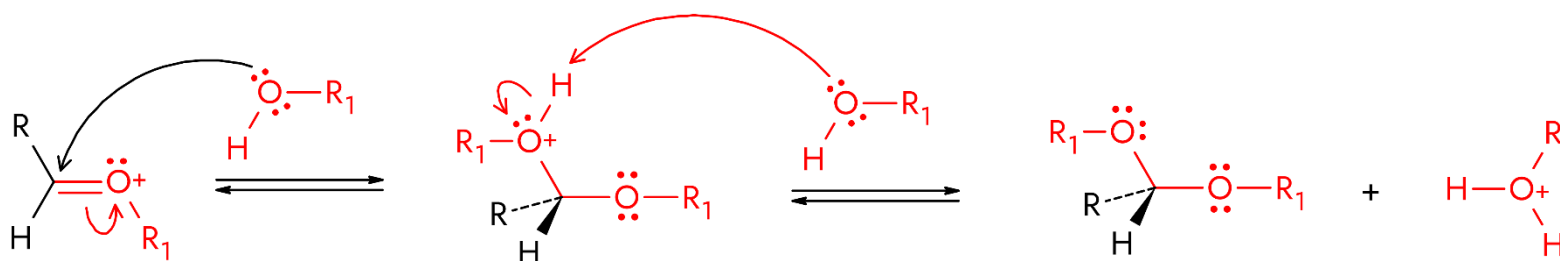
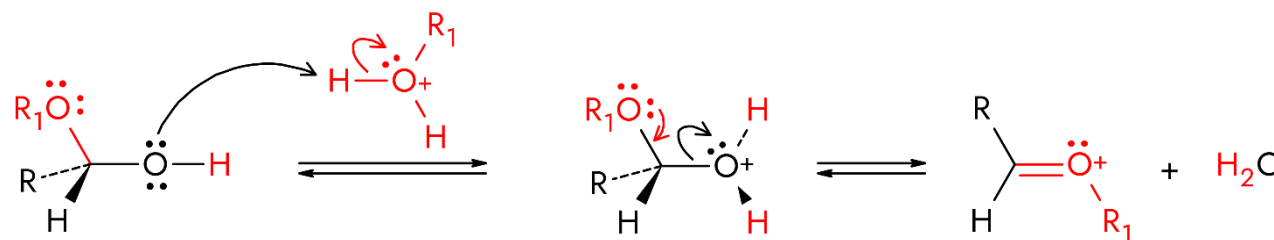
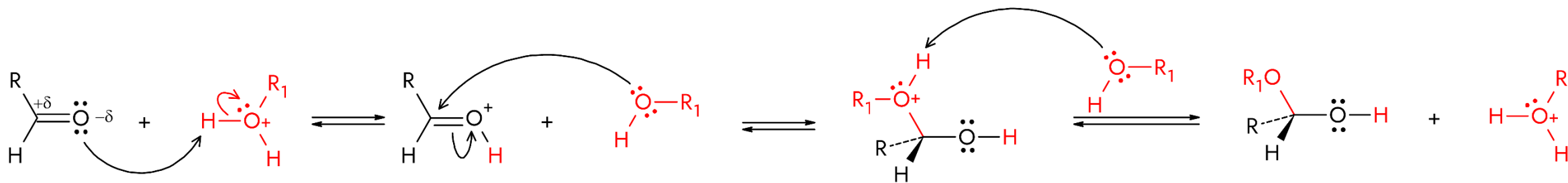
acetal – dwie grupy alkoksylowe (-OR) przyłączone do tego samego atomu węgla



reakcja odwracalna – hydroliza w środowisku H⁺ daje keton/aldehyd

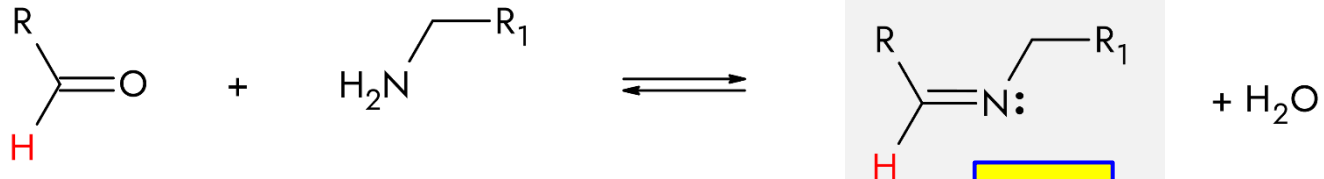


Addycja nukleofilowa – addycja ROH (addukt ulega eliminacji) - acetale



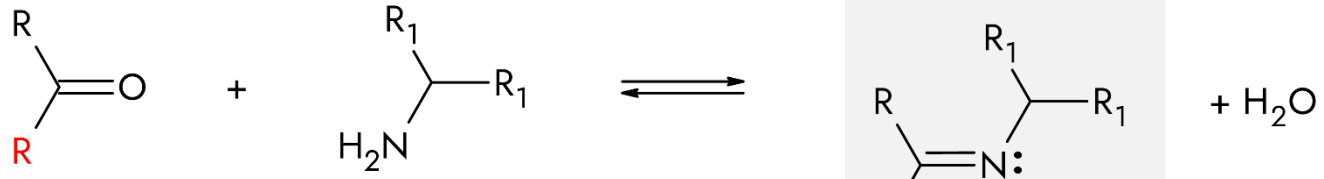
Addycja nukleofilowa – addycja R-NH₂ (R = H, OH lub NH₂)

addycja R-NH₂
aminy 1°

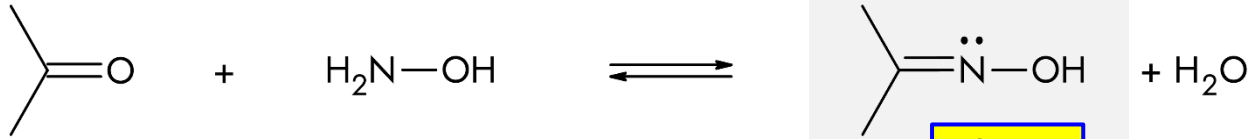


imina

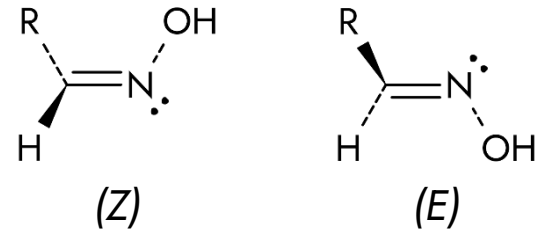
imina = zasada Schiffa



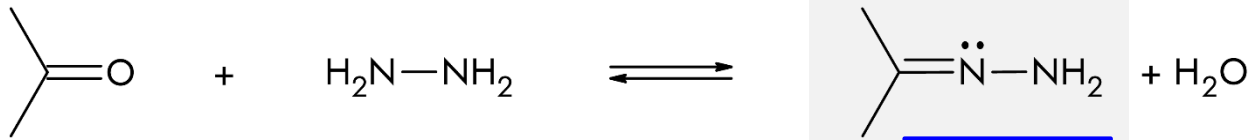
addycja NH₂-OH
hydroksyloaminy



oksym
E+Z

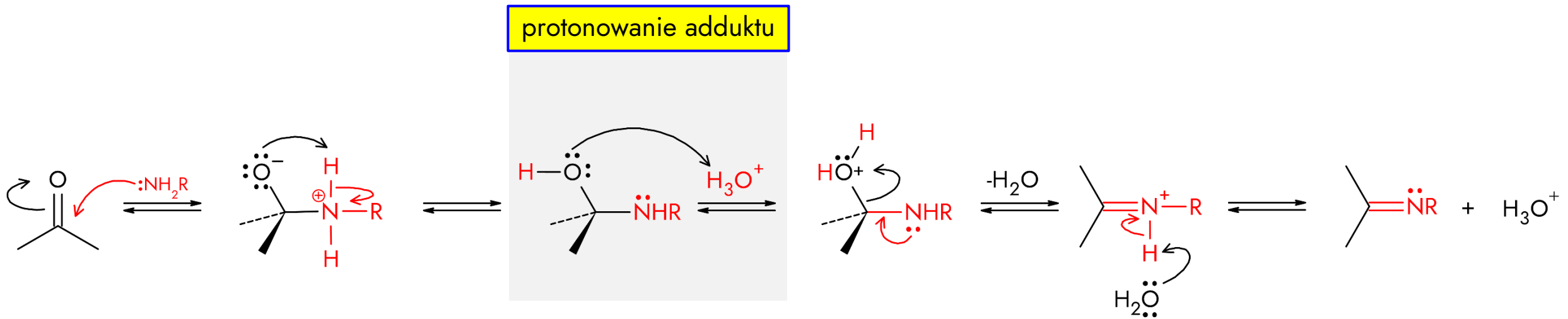


addycja NH₂-NH₂
hydrazyny



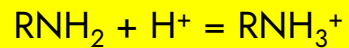
hydrazon
E+Z

Addycja nukleofilowa – addycja amin 1°

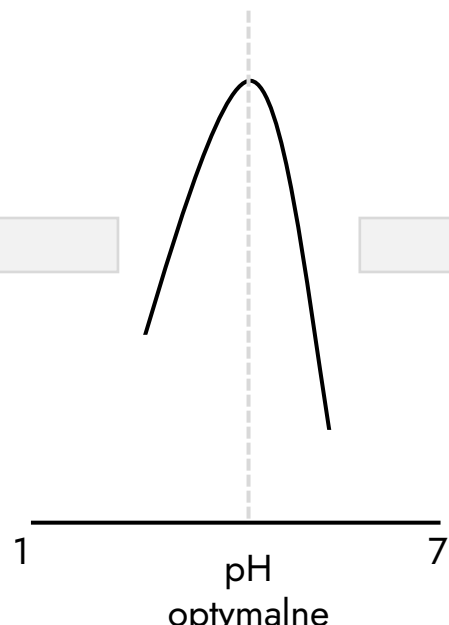


przeniesienie H^+ do C z $\text{C}=\text{O}$

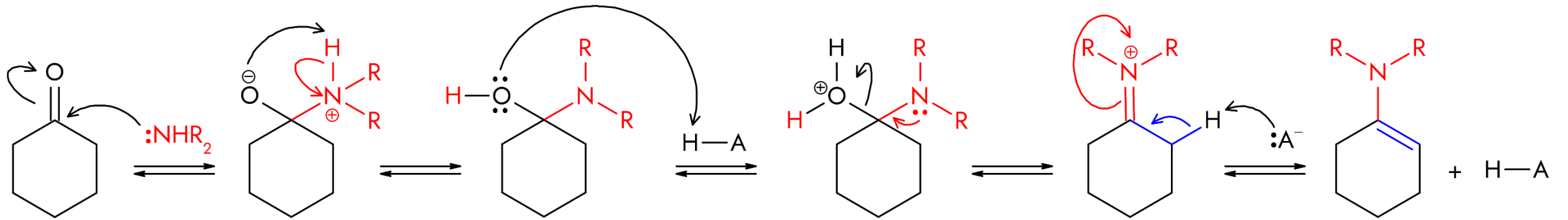
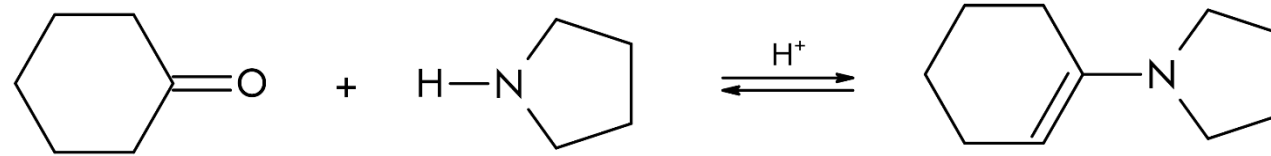
zbyt dużo RNH_3^+ , tj. zbyt mało wolnej RNH_2 , aby mogła reagować jako nukleofil:



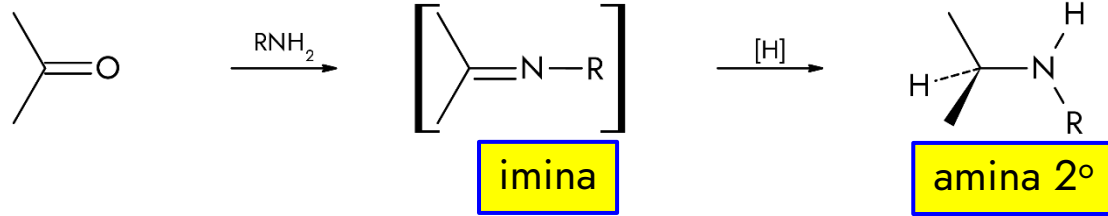
zbyt mało H_3O^+ aby protonowanie było efektywne



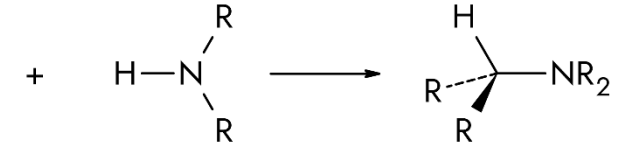
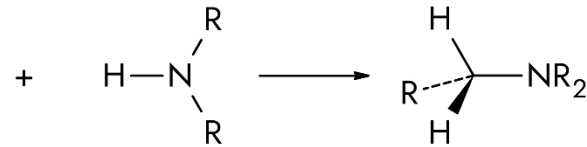
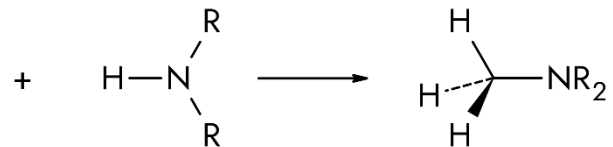
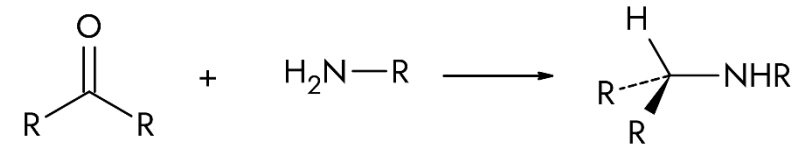
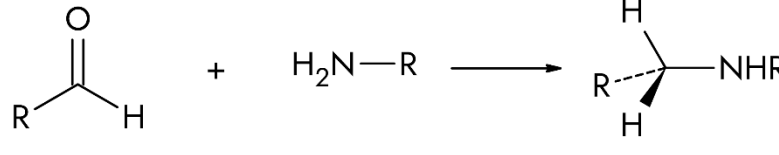
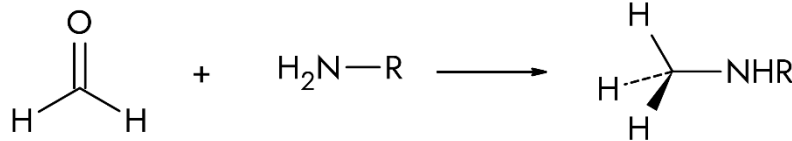
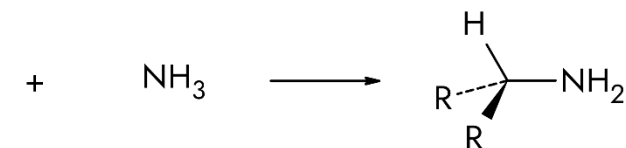
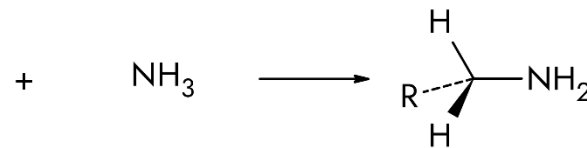
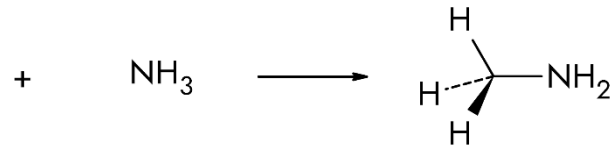
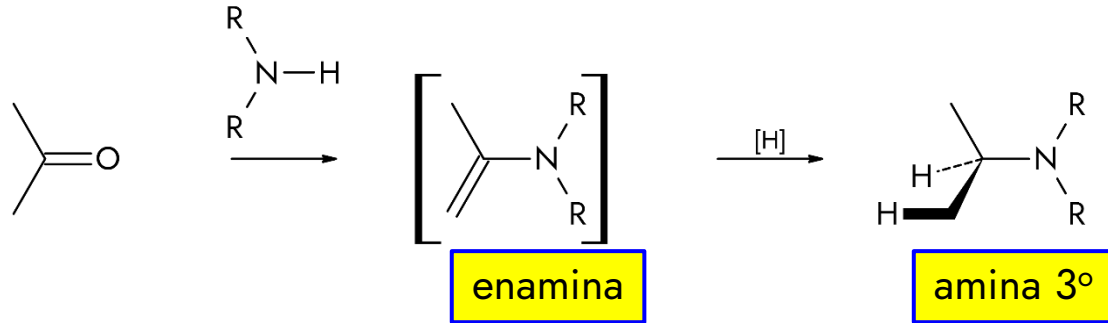
Addycja nukleofilowa – addycja amin 2°



Addycja nukleofilowa – reduktywne aminowanie

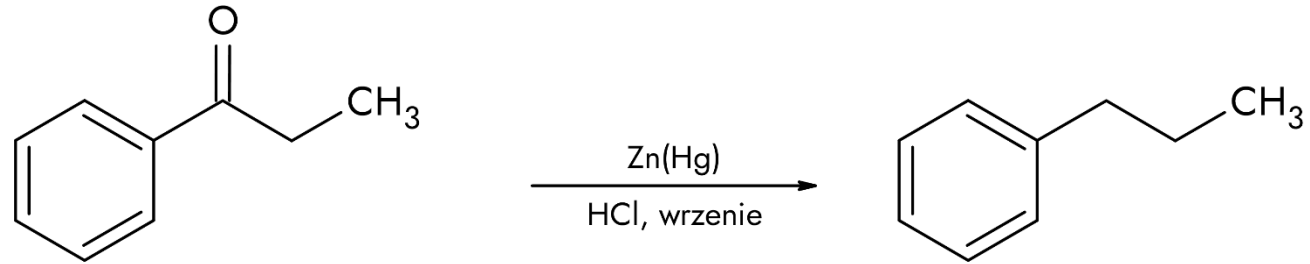


[H] = H₂, Pd/C lub NaBH₃CN

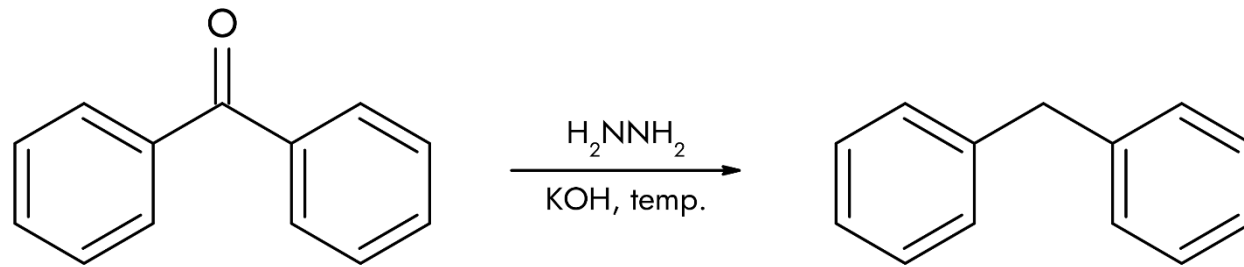


Przekształcanie grupy C=O w CH₂

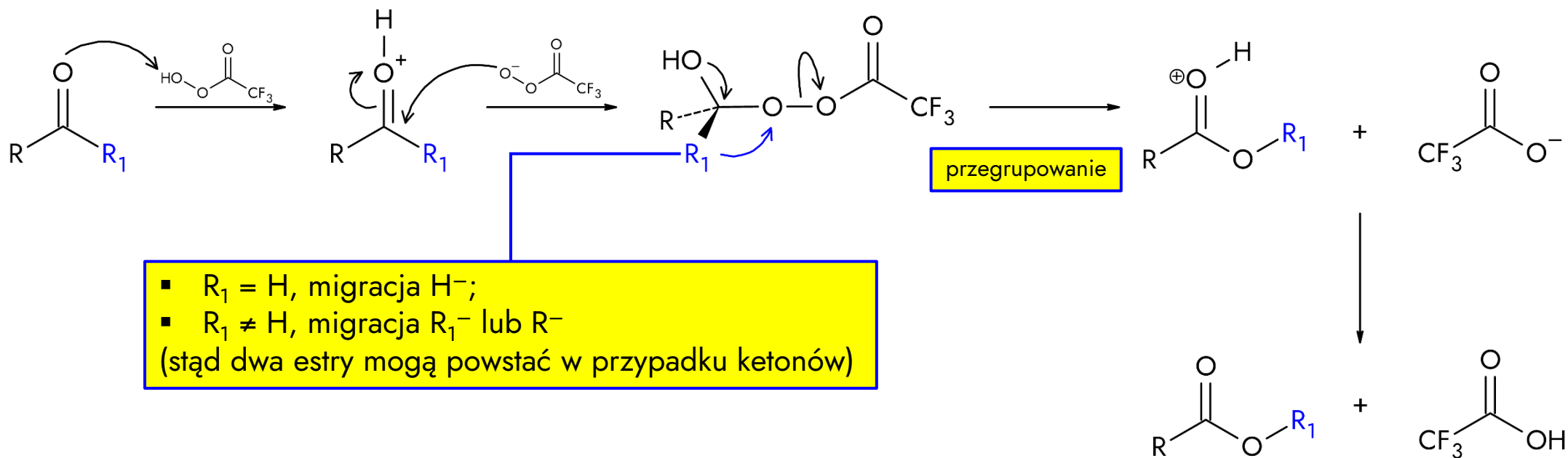
redukcja Clemmensena



redukcja Wolffa-Kiznera



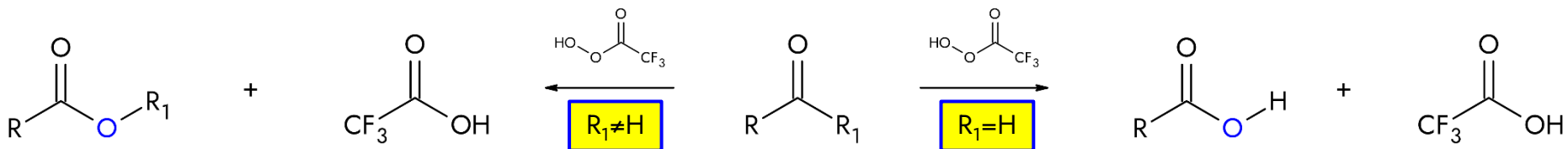
Addycja nukleofilowa – addycja peroksykwasu – Utlenianie Baeyera-Villigera



- $\text{R}_1 = \text{H}$, migracja H^- ;
- $\text{R}_1 \neq \text{H}$, migracja R_1^- lub R^-
(stąd dwa estry mogą powstać w przypadku ketonów)

$\text{R}_1 = \text{H} > 3^\circ \text{ alkil} > 2^\circ \text{ alkil} \approx \text{aryl} > 1^\circ \text{ alkil} > \text{CH}_3$

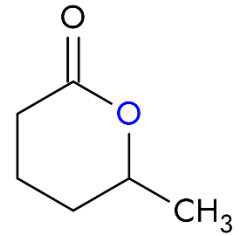
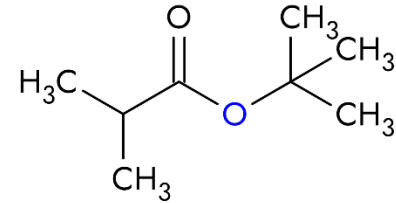
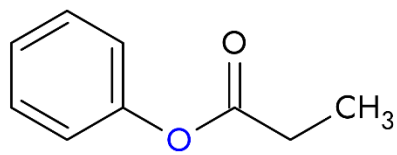
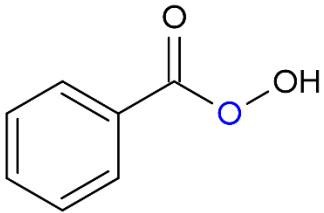
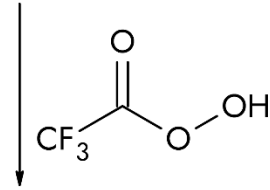
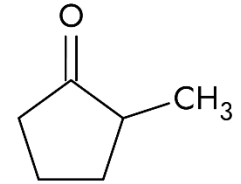
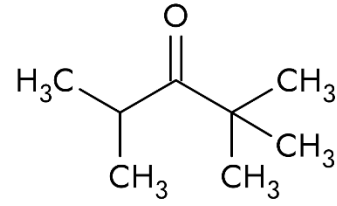
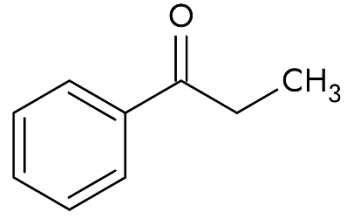
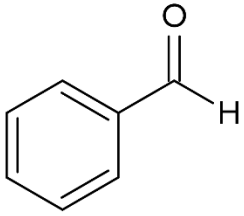
skłonność
do migracji



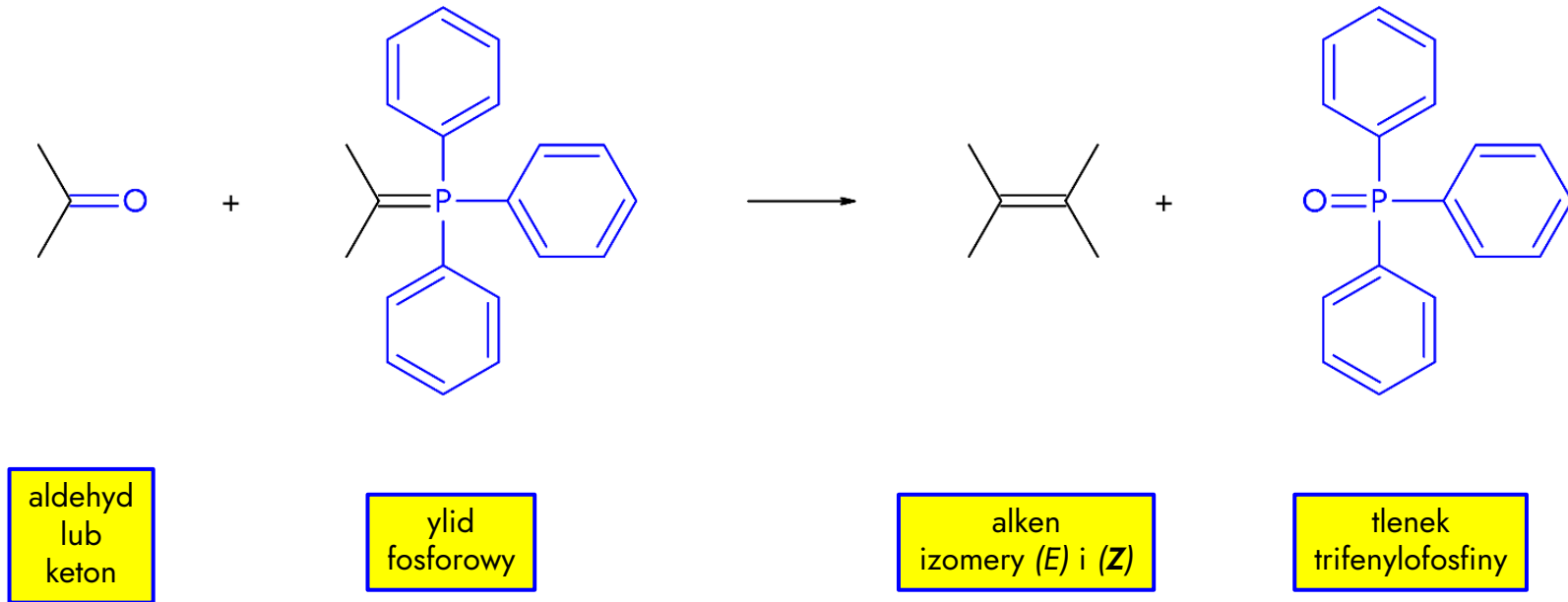
keton może dać
ewą różne estry

aldehyd zawsze da
kwas karboksylowy

Addycja nukleofilowa – addycja peroksykwasu – Utlenianie Baeyera-Villigera

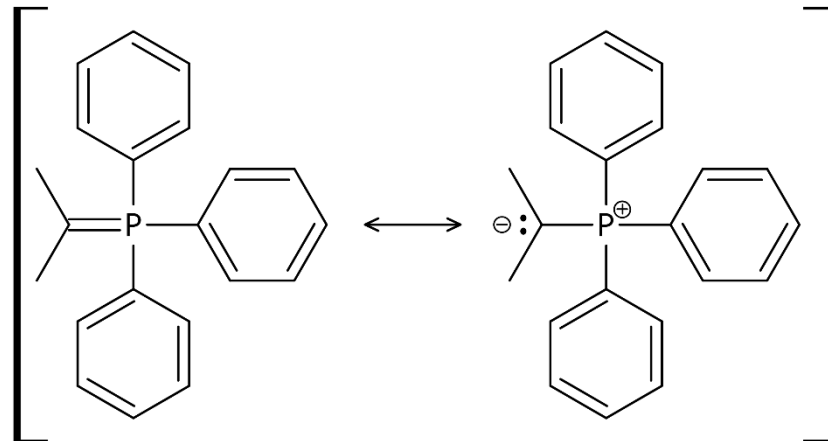
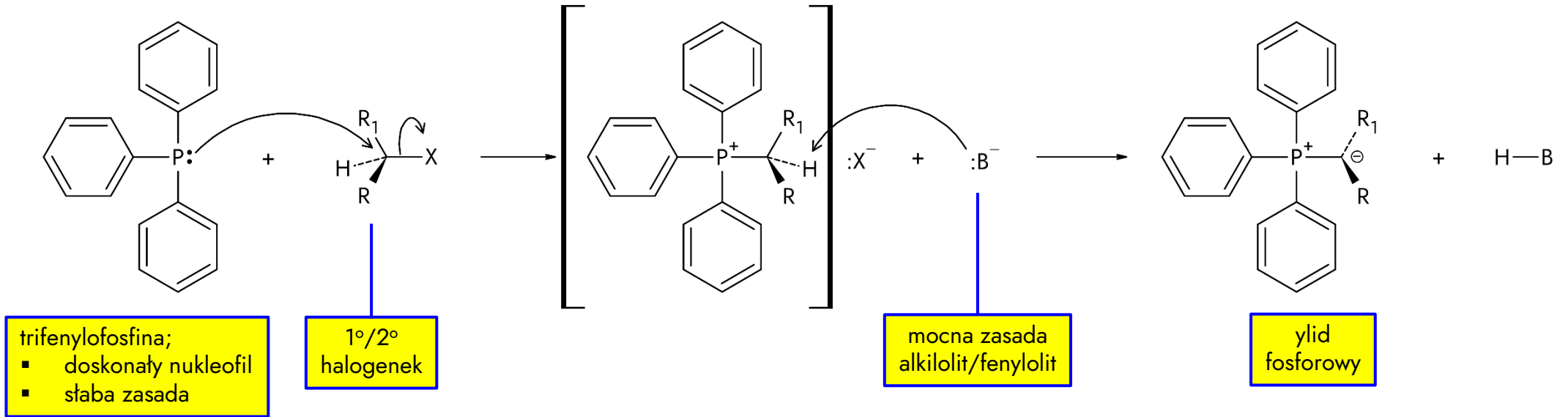


Addycja nukleofilowa – addycja ylidów fosforowych



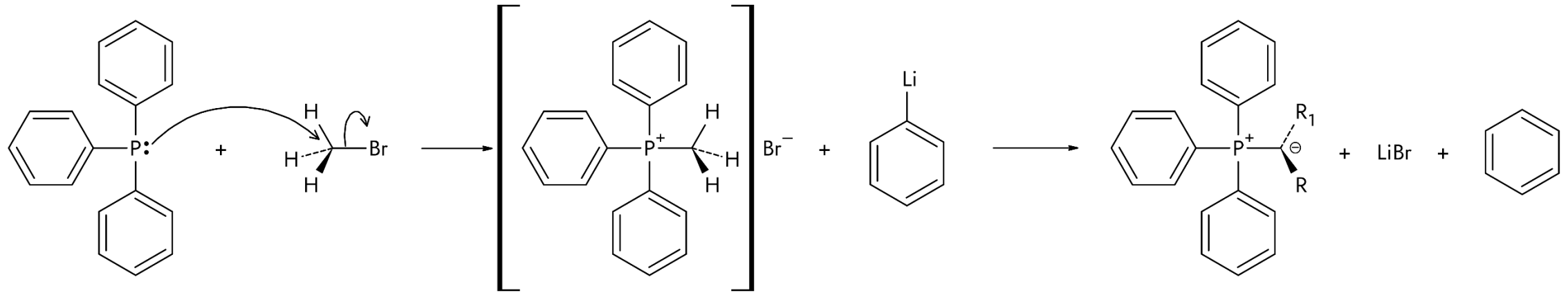
Addycja nukleofilowa – addycja ylidów fosforowych

otrzymywanie ylidów fosforowych:

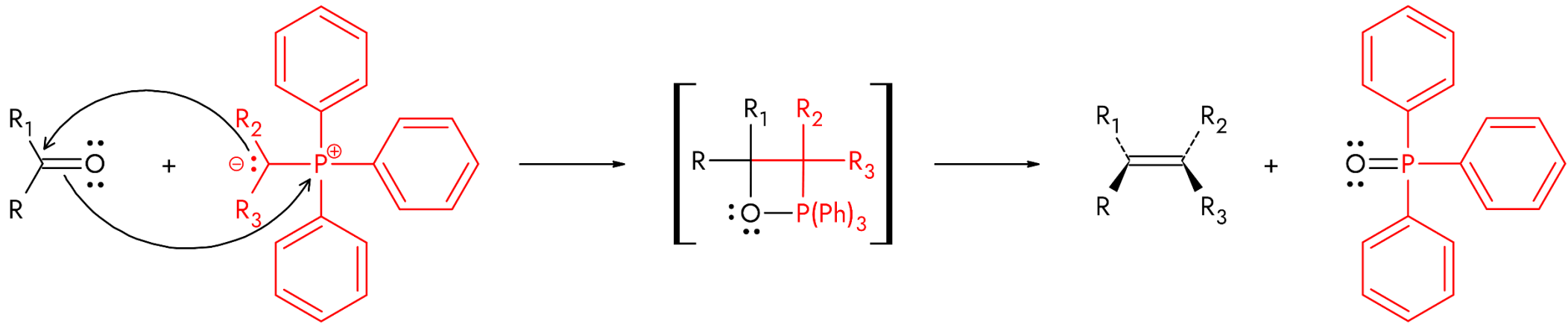


Addycja nukleofilowa – addycja ylidów fosforowych

otrzymywanie ylidów fosforowych:



Addycja nukleofilowa – addycja ylidów fosforowych



aldehyd
lub
keton

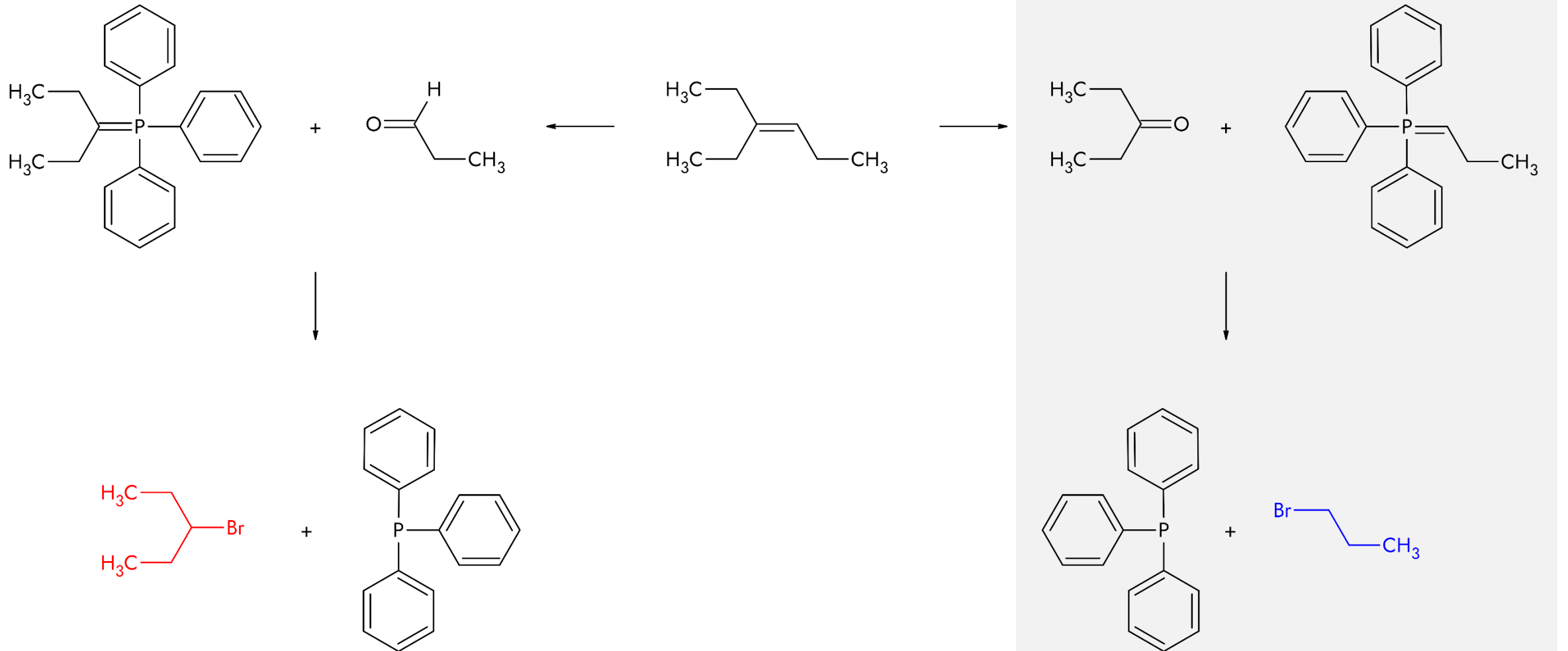
ylid
fosforowy

oksafosfetan

alken
izomery (*E*) i (*Z*)

tlenek
trifenylfosfiny

Addycja nukleofilowa – reakcja Cannizzaro



korzystniejszy wariant, niż w rzędzie halogenek konieczny do syntezy ylidu (w reakcji S_N2)

Redukcja związków karbonylowych – uporządkowanie wiadomości

Tylko aldehydy bez atomu wodoru przy węglu C_α :

- aldehydy aromatyczne i alifatyczne, gdzie C_α jest 3° ;
- reakcja dysproporcjonowania;

