

**Chemia organiczna, część 3:**  
**Związki aromatyczne, halogenki,**  
**związki organiczne zawierające tlen**

**Pierścień aromatyczny**

**Pierścień aromatyczny** tworzony jest przez kilka atomów, które mogą utworzyć wiązania z dwoma sąsiadującymi atomami. Muszą dodatkowo posiadać elektrony walencyjne do uwspólniania z pozostałymi atomami w ramach pierścienia. W pierścieniu te uwspólnione elektrony  $\pi$  są zdelokalizowane pomiędzy tworzące go atomy. Elektrony  $\pi$  tworzą w ten sposób wspólny dla atomów pierścienia układ wiązań zdelokalizowanych (oprócz wiązań sigma); Do utworzenia układu aromatycznego potrzebne jest nadmiarowe (ponad zwykłe wiązania)  **$4n+2$**  elektronów (czyli 6,10,14,...); W jednym pierścieniu jest to zwykle 6 elektronów, a większe ilości służą tworzeniu **wielopierścieniowych związków**.

2

**Pierścień aromatyczny**

Najprostszym przypadkiem pierścienia aromatycznego jest sześciocłonowy pierścień z samych węgli – **benzen**; atomy węgla w pierścieniu aromatycznym mogą utworzyć tylko jedno wiązanie (trzy elektrony walencyjne biorą udział w tworzeniu pierścienia aromatycznego); Strukturę wiązań można zapisać jako równoważną lub prostszą z „kółkiem”. Ta pierwsza przydaje się głównie w schematach mechanizmów reakcji.



3

**Związki aromatyczne**

Inne związki aromatyczne mogą być tworzone:

- przez większą liczbę pierścieni  
 (pierścienie skondensowane, związki policykliczne):  

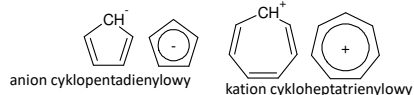
antracen                      naftalen
- przez wprowadzenie heteroatomów, które mogą wnieść jeden (jak węgiel) lub dwa elektrony do puli zdelokalizowanych (związki heterocykliczne):  

pirydyna                      furan                      tiofen                      imidazol

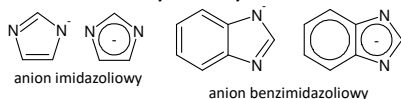
4

**Związki aromatyczne**

- lub przez nadmiar/niedomiar atomów przy zachowaniu reguły  $4n+2$  elektrony, powodując utworzenie kationu/anionu (zwykle mało trwałego):



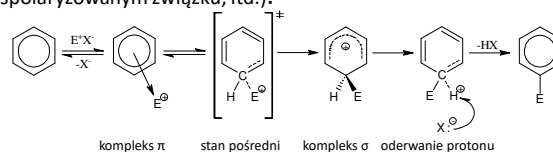
- albo zwykle bardziej trwałych anionów związków heterocyklicznych:



5

**Substytucja elektrofilowa**

Substytucja atomu wodoru w benzenie (lub innym związku aromatycznym) może zdarzyć się, gdy węgiel przy którym jest ten atom wodoru zostanie zaatakowany przez elektrofil (E), drobinę z niedoborem elektronów (kationy, grupy z silnym ładunkiem cząstkowym dodatnim w silnie spolaryzowanym związku, itd.).



6

## Substytucja elektrofilowa

W substytucji elektrofilowej niezbędny jest katalizator. Katalizator z nukleofilem musi utworzyć drobinę, w której wiązania zostaną spolaryzowane na tyle mocno, że wydzieli się z niej elektrofil. Może to być np. żelazo (katalizator) i brom, tworzące cząsteczkę  $\text{FeBr}_3$ .  $\text{FeBr}_3$  oddziałując z cząsteczką  $\text{Br}_2$  polaryzuje jej wiązanie, tworząc  $\text{FeBr}_4^-$  (nukleofil) i  $\text{Br}^+$  (elektrofil). Katalizatorem może być też  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , którego dwie cząsteczki oddają po protonie (tworzą  $\text{HSO}_4^-$  - nukleofil) cząsteczce  $\text{HNO}_3$ , która rozpada się na  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{NO}_2^+$  (elektrofil).

7

## Węglowodory aromatyczne - reakcje

- Uwodornienie do cykloalkanów: c1ccccc1 + 3H2 >>[Ni][150 bar, 200 C] C1CCCCC1
- Substytucje elektrofilowe:
  - Halogenowanie (w obecności kwasu Lewisa) (np. bromowanie): c1ccccc1 + Br2 >>[FeBr3] c1ccc(Br)cc1 bromobenzen
  - Nitrowanie (kwas azotowy stężony lub dymiący i kwas siarkowy): c1ccccc1 + HNO3 >>[H2SO4] c1ccc([N+](=O)[O-])cc1 nitrobenzen
  - Sulfonowanie (oleum – stężony roztwór  $\text{SO}_3$  w kwasie siarkowym): c1ccccc1 + SO3 >>[H2SO4] c1ccc(S(=O)(=O)O)cc1 kwas benzenosulfonowy
  - Alkilogowanie/Acylowanie (chlorek alkilowy lub kwasowy i kwas Lewisa odrywający chlor): c1ccccc1 + ClCH2CH3 >>[AlCl3] c1ccc(CC)cc1 etylobenzen
  - c1ccccc1 + C(=O)CH3 >>[AlCl3] c1ccc(C(=O)C)cc1 acetofenon

8

## Stabilność karbokationów

Alkilogowanie chlorkami kwasowymi nie daje możliwości dołączenia do benzenu łańcuchów prostych dłuższych niż dwuwęglowe. Wynika to z faktu, że w czasie reakcji powstaje karbokation. Znacznie stabilniejszy od pierwszorzędowego jest karbokation drugorzędowy (lub trzeciorzędowy). Np. w karbokationie  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$  dojdzie do przeniesienia atomu wodoru ze środkowego węgla na skrajny i utworzy się karbokation  $\text{CH}_3\text{CH}^+\text{CH}_3$ . W związku z tym reakcja substytucji z użyciem chlorku  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  skończy się utworzeniem izopropanobenzenu.



9

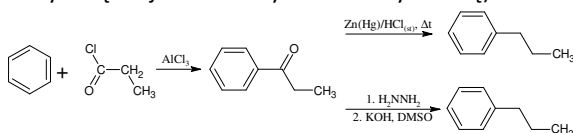
## Stabilność karbokationów

Również z powodu wysokiej stabilności wysokorzędowych karbokationów i rodników wyjątkowo łatwo tworzą się produkty halogenowania (bromowanie, chlorowanie) **pozycji benzylovej** (mowa o reakcji rodnikowej z użyciem promieniowania UV, jak w przypadku alkinów). **Pozycja benzylovej** to pierwszy atom węgla łańcucha węglowego przyłączonego do benzenu.

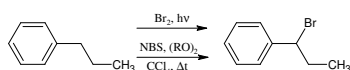
10

## Węglowodory aromatyczne - reakcje

- Alkilogowanie łańcuchami dłuższymi niż dwuwęglowe (metoda różni się zależnie od tego, czy związek jest wrażliwy na kwas czy zasadę):



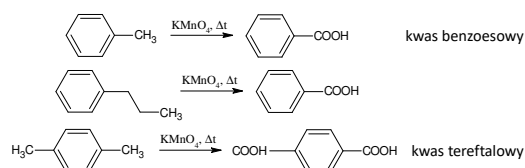
- Bromowanie łańcucha bocznego (identycznie przebiega chlorowanie) – tradycyjnie lub poprzez nadtenki:



11

## Węglowodory aromatyczne - reakcje

- Utlenianie łańcucha bocznego (nie da się utlenić do grupy kwasowej/karboksylovej tylko łańcuchów rozgałęzionych tak, że w pozycji benzylovej jest czwartorzędowy węgiel):



12

## Podstawniki elektronodonorowe i elektronoakceptorowe

Podstawniki w benzenie, poza alkilowymi, tworzą wiązania spolaryzowane w kierunku podstawnika. Wynika to z tego, że pierwiastki leżące w układzie okresowym na prawo od węgla chętniej przyjmują elektrony. Atomy tych pierwiastków „przeciągają” w swoją stronę elektrony z pierścienia aromatycznego, które jest dużym skupiskiem elektronów (wiązania aromatyczne między węglami i nadmiar elektronów – zdelokalizowanych). Węgiel w łańcuchu alkilowym natomiast odrobinę chętniej oddaje elektron niż atom węgla w pierścieniu aromatycznym.

13

## Podstawniki elektronodonorowe i elektronoakceptorowe

- Tak więc wszystkie podstawniki zawierające atomy O, N, S, F, Cl, Br (bezpośrednio przy węglu aromatycznym lub nawet nieco dalej w swej strukturze), powodują „wyciąganie” elektronów z pierścienia (zmniejszanie gęstości elektronowej w pierścieniu). Jest to tak zwany **efekt indukcyjny ujemny**. Efekt ten wprowadzają grupy -OR, -OH, -C(O)OR, -C(O)H, -C(O)R, -C(O)H, -OC(O)R, -NR<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CN, -SO<sub>3</sub>H, -X, -CX<sub>3</sub>, itd. (R = -H, -CH<sub>3</sub>, inny alkil, X = F, Cl, Br, I)
- **Efekt indukcyjny dodatni** mają tylko grupy alkilowe (proste i rozgałęzione).

14

## Podstawniki elektronodonorowe i elektronoakceptorowe

**Efekt mezomeryczny** polega natomiast na zmianie gęstości elektronowej w pierścieniu aromatycznym poprzez oddziaływanie między elektronami p podstawnika i pierścienia i utworzenie wspólnych orbitali cząsteczkowych. Delokalizację elektronów w takim nowym układzie można określić za pomocą struktur **mezomerycznych**.

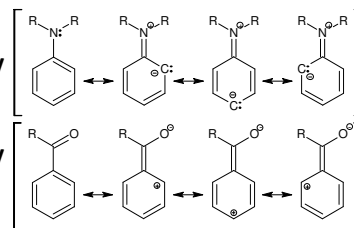
15

## Podstawniki elektronodonorowe i elektronoakceptorowe

Jak widać, niektóre grupy, jak NH<sub>2</sub> (NR<sub>2</sub>) oddają swoje elektrony do pierścienia (zwiększają gęstość elektronową w pierścieniu), a niektóre odbierają elektrony z pierścienia (zmniejszają gęstość elektronową w pierścieniu).

**Efekt mezomeryczny dodatni**

**Efekt mezomeryczny ujemny**



16

## Podstawniki elektronodonorowe i elektronoakceptorowe

- Podstawniki, których sumaryczny efekt indukcyjny i mezomeryczny (mają one różną siłę, zależnie od podstawnika) powoduje zwiększenie gęstości elektronowej w pierścieniu nazywamy **elektronodonorowymi**.
- Podstawniki które w sumie powodują zmniejszenie gęstości elektronowej w pierścieniu nazywamy **elektronoakceptorowymi**.

17

## Podstawniki elektronodonorowe i elektronoakceptorowe

- Podstawniki alkilowe nie mają efektu mezomerycznego i mają dodatni indukcyjny, więc są elektronodonorowe.
- Pozostałe podstawniki mają ujemny efekt indukcyjny, więc ich charakter wynika z efektu mezomerycznego:
  - <sup>-</sup>NR<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub> nie mają efektu mezomerycznego, więc są elektronoakceptorowe;
  - F, Cl, Br, I mają efekt mezomeryczny dodatni, ale słabszy od indukcyjnego, więc są elektronoakceptorowe (choć bardzo słabo);
  - C(O)R, C(O)H, C(O)OR, C(O)OH, C(O)NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, CN mają efekt mezomeryczny ujemny, więc są elektronoakceptorowe;
  - NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>2</sub>, OH, OR, OC(O)R, NHC(O)R mają bardzo silny efekt mezomeryczny dodatni, więc są elektronodonorowe.

18

## Regioselektywność substytucji elektrofilowej

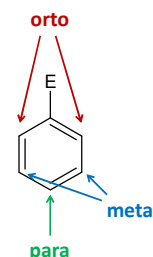
Podstawniki przyłączone do cząsteczki benzenu wpływają na jego gęstość elektronową. W związku z tym zależnie od podstawnika zmienia się reaktywność podstawionego benzenu z elektrofilami (aktywność podstawionego benzenu na substytucję elektrofilową w stosunku do aktywności niepodstawionego benzenu). Zmienia się również miejsce (atom węgla pierścienia benzenu), które jest preferowane przez nowe elektrofile (aktywacja jednego względem drugiego, zależnie od siły podstawnika stosunek, np. 10:85:5 (orto:meta:para) albo nawet 1:99:0 lub 49:2:49).

19

## Regioselektywność substytucji elektrofilowej

I tak, elektronoakceptorowe podstawniki zmniejszają reaktywność pierścienia i znacząco zwiększają szansę na podstawienie pozycji meta (poza fluorowcami, które są słabymi elektronoakceptorami i kierują w pozycję orto i para).

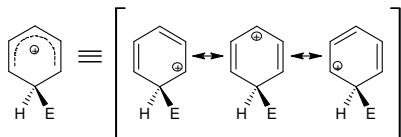
Elektronodonorowe podstawniki zwiększają reaktywność w stosunku do niepodstawionego benzenu i znacząco zwiększają szansę na podstawienie w pozycjach orto i para.



20

## Regioselektywność substytucji elektrofilowej

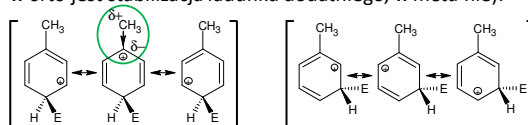
Kierowanie nowego podstawnika względem poprzedniego w konkretne miejsce/a wynika z rozkładu ładunku i stabilności struktur mezomerycznych w kompleksie  $\sigma$  (produkcie pośrednim substytucji elektrofilowej):



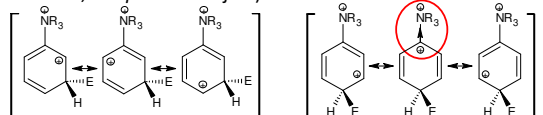
21

## Regioselektywność substytucji elektrofilowej

- Efekt indukcyjny dodatni (I+) (w para – i analogicznie w orto jest stabilizacja ładunku dodatniego, w meta nie):



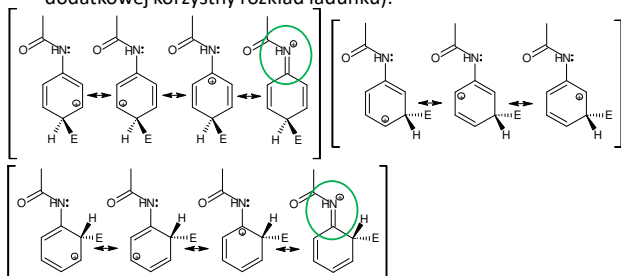
- Efekt indukcyjny ujemny (I-) i mezomeryczny ujemny (M-) (w meta nie ma niekorzystnego rozkładu ładunku, a w para i orto jest):



22

## Regioselektywność substytucji elektrofilowej

- Efekt mezomeryczny dodatni (M+) (w kompleksach orto i para jest więcej struktur rezonansowych a w tej dodatkowej korzystny rozkład ładunku):



23

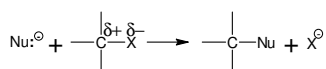
## Fluorowcozwiązki

Halogenki węglowodorów (głównie alkanów) można bezpośrednio wykorzystywać jako medium chłodnicze (choć niektóre freony zostały wycofane z użycia). Oprócz tego są głównie wykorzystywane jako półprodukty do produkcji większości klas związków organicznych. Wynika to z dużej reaktywności halogenków alkilowych (zarówno I, II, jak i III-rzędowych), ze względu na spolaryzowanie wiązania węgiel-fluorowiec. Można je łatwo podstawiać (substytucja) jak i usuwać wraz z wodorem z sąsiedniego atomu węgla, dzięki czemu tworzy się wiązanie podwójne.

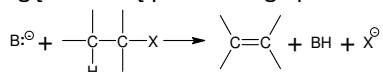
24

## Substytucja vs eliminacja

- Substytucja halogenku zachodzi pod wpływem nukleofila – jest to tzw. **substytucja nukleofilowa**:



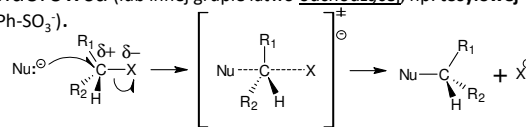
- Reakcja **eliminacji** zachodzi pod wpływem zasady (czyli zwykle tego samego nukleofila). Jak z tego wynika, w obecności nukleofila substrat może ulegać obu reakcjom (dwa różne produkty). Sztuką jest więc za pomocą odpowiednich warunków przechylać równowagę w stronę potrzebnego produktu.



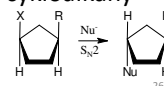
25

## Substytucja nukleofilowa 2-cz.

Substytucja nukleofilowa dwucząsteczkowa ( $S_N2$ ) zachodzi w wyniku ataku nukleofila na atom węgla przy fluorowcu (lub innej grupie łatwo odchodzącej, np. **tosylowej** –  $p\text{-CH}_3\text{-Ph-SO}_3^-$ ).



Jak widać, ponieważ atak następuje z przeciwnej strony, po reakcji halogenki II-rzędowe zmieniają swoją konfigurację absolutną (III-rzędowe niemal nie ulegają reakcji  $S_N2$  ze względu na zawady steryczne). Podstawione cykloalkany fluorowane zmieniają po reakcji swoją izomerię (*cis* na *trans* i odwrotnie).



26

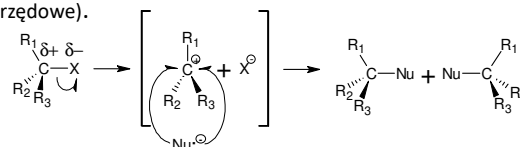
## Substytucja nukleofilowa 2-cz.

- Reakcja  $S_N2$  jest tym bardziej reaktywna im mniej rzędowy jest węgiel, przy którym znajduje się wymieniany fluorowiec (im wyżej rzędowy, tym trudniej się dostać nukleofilowi do węgla poprzez inne podstawniki).
- Im bardziej zasadowy jest nukleofil, tym bardziej jest on reaktywny.
- Im lepiej stabilizuje się grupa odchodząca (fluorowiec, tosylowa), tym chętniej odchodzi – jed jako większy (z większą ilością elektronów) będzie stabilniejszy od fluoru, więc chętniej odejdzie.
- Im bardziej polarny (solwujący nukleofil) rozpuszczalnik, tym lepiej zachodzi w nim reakcja (ważny jest także brak grup OH, aby nie tworzył wiązań wodorowych).

27

## Substytucja nukleofilowa 1-cz.

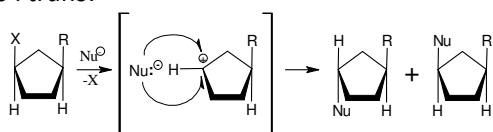
Substytucja nukleofilowa jednocząsteczkowa ( $S_N1$ ) przebiega według zupełnie innego mechanizmu. Pierwszym etapem jest samorzutny (wynikający ze spolaryzowania wiązania) rozpad wiązania C-X. Aby tak się stało, powstający karbokation musi być bardzo stabilny. Reakcji tej ulegają więc przede wszystkim halogenki III-rzędowe (a także benzytowe, alilowe – posiadające wiązanie podwójne w sąsiedztwie i rzadko II-rzędowe).



28

## Substytucja nukleofilowa 1-cz.

Jak widać, ponieważ mogą powstać dwa różne produkty substytucji (o przeciwnych konfiguracjach absolutnych), produkt powstaje w formie mieszaniny racemicznej (choć niekoniecznie o stosunku enancjomerów 1:1). W przypadku halogenków cyklicznych powstają oba izomery - *cis* i *trans*.



29

## Substytucja nukleofilowa 1-cz.

Reakcja  $S_N1$  biegnie tym szybciej im:

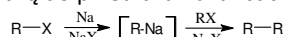
- bardziej trwały jest tworzący się tymczasowo karbokation (preferowane III-rzędowe, benzytowe)
- grupa odchodząca lepiej się stabilizuje jako anion:  $\text{To}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$
- rozpuszczalnik lepiej stabilizuje powstały karbokation; słaba zasada (cząsteczka posiadająca wolne pary elektronowe), zwłaszcza mogąca utworzyć wiązania wodorowe z karbokationem, jest do tego celu najlepsza – np. woda, alkohole, itd. Rozpuszczalnik jednocześnie często pełni rolę nukleofilu w reakcjach  $S_N1$ .

30

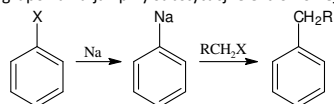
## Związki metaloorganiczne

- Związki sodoorganiczne (nietrwałe, ale reaktywne; reagują ze związkami zawierającymi I, Br i Cl, ale nie F):

– Alkilosodowe tworzone na bieżąco na potrzeby reakcji służą do przedłużania łańcucha:



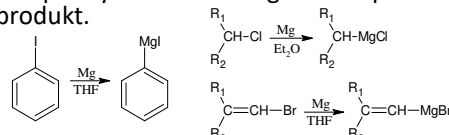
– Arylosodowe (trwalsze od alkilosodowych) służą do budowy pochodnych benzenu z długimi prostymi podstawnikami alkilowymi (bez przegrupowania jak przy substytucji elektrofilowej):



31

## Związki metaloorganiczne

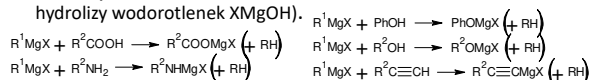
- Związki magnezoorganiczne (bardzo popularne w syntezie) dzięki spolaryzowaniu wiązania kowalencyjnego C-Mg mają cząstkowy ładunek ujemny na atomie węgla. Atom węgla ma więc właściwości nukleofilowe/zasadowe i dzięki temu może reagować nawet z bardzo słabymi kwasami. Synteza związków magnezoorganicznych (tzw. związków Grignarda) musi zachodzić w bezwodnych eterach, które przez swoje atomy tlenu tworzą kompleksy z atomem magnezu rozpuszczając produkt.



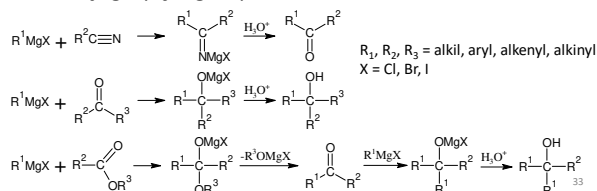
32

## Związki metaloorganiczne

- Reaktywność związków Grignarda powoduje, że środowisko musi być bezwodne i nie może zawierać kwaśnych atomów wodoru (albo tworzy się w wyniku hydrolizy wodorotlenek XMgOH).



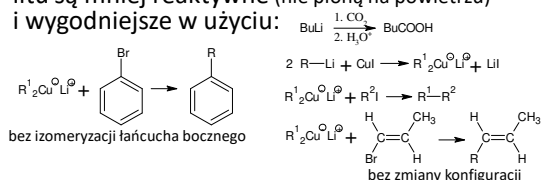
- Hydroliza przydaje się dopiero po reakcji, gdy chcemy usunąć grupę MgX z produktu.



33

## Związki metaloorganiczne

- Związki litoorganiczne są bardzo reaktywne – najczęściej zapalają się na powietrzu lub w obecności wilgoci (podobnie jak związki glinoorganiczne). W praktyce używa się tylko roztworów eterowych butylolitu (oznaczany jako BuLi; rzadziej używa się *tert*-butylolitu, *t*-BuLi). BuLi może być używany do tych samych reakcji co związki Grignarda – reaguje z bromkami i jodkami alkilowymi. Dialkilomiedziany litu są mniej reaktywne (nie płoną na powietrzu) i wygodniejsze w użyciu:



34

## Alkohole

- Związki z grupą hydroksylową -OH.
- Zależnie od rzędowości węgla przy grupie -OH rozróżniamy alkohole I, II i III-rzędowe.
- Alkohole nazywamy tak jak alkany, dodając końcówkę „-ol”: metanol, etanol, propanol, itd.
- Fenole** to alkohole z grupą OH przy pierścieniu aromatycznym. **Enole** to nietrwałe alkohole z grupą OH przy atomie węgla który ma wiązanie podwójne z innym węglem. **Diole** i **triole** to związki z odpowiednio dwoma i trzema grupami OH.
- Wiązanie C-O jest mocno spolaryzowane w stronę tlenu, podobnie jak wiązanie O-H. Alkohole są więc polarne i podobnie jak woda, tworzą wiązania wodorowe.

35

## Alkohole

- Alkohole mogą dysocjować. Tworzy się wtedy jon H<sup>+</sup> i jon alkoholanowy. O kwasowości alkoholu decyduje możliwość stabilizacji powstałego jonu – np. fenole są bardziej kwaśne od alkoholi alkilowych, gdyż są stabilniejsze (4 struktury mezoizomeryczne). Podstawniki elektronoakceptorowe zarówno przy pierścieniu jak i w alkilach zwiększają kwasowość (stabilizują ładunek ujemny). Podstawniki elektronodonorowe zmniejszają kwasowość. Fenolany powstają przez reakcję z wodorotlenkami litowców. Alkoholany powstają przez reakcję z wodorkami litowców, BuLi, NaNH<sub>2</sub> albo metalem (litem, sodem, itd.). Alkoholany to sole alkoholu (wodór z grupy -OH zamieniony np. na metal alkaliczny).

36



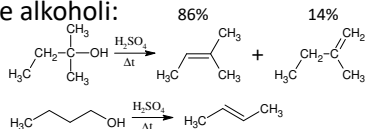
## Alkohole

- Grupy OH nie da się praktycznie w normalnych warunkach podstawić inną grupą. Stąd główną metodą jest zamienienie jej na brom lub jod (ew. na grupę tosyłową) (I-rzędowe reagują poprzez mechanizm  $S_N2$ , II i III-rzędowe  $S_N1$ ):  

$$ROH \xrightleftharpoons{HX} ROH_2^+ X^- \xrightarrow{S_N1/S_N2} RX + H_2O$$
 ew. + katalizator  $H_2SO_4$

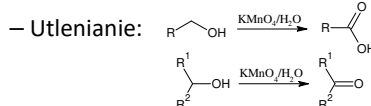
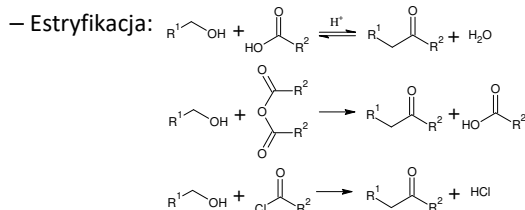
- Pozostałe reakcje alkoholi:

– Odwodnienie:



37

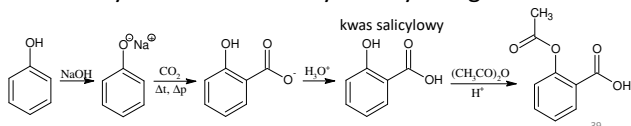
## Alkohole



38

## Fenole

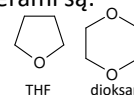
- Reagują według zasad pierścieni aromatycznych podstawionych podstawnikiem elektronodonorowym (aktywującym pierścień na podstawienia w pozycjach orto i para względem grupy OH).
- Fenolany są tak silnie elektronodonorowe, że aktywują pierścień na podstawienie nawet dwutlenkiem węgla, co prowadzi do utworzenia kwasu. Estryfikacja produktu prowadzi do uzyskania kwasu acetylosalicylowego.



39

## Etery

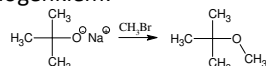
- Lotne, niskowrzące związki o budowie  $R^1-O-R^2$ , gdzie  $R^1$  nie musi być równe  $R^2$  i może być zarówno grupą alkiłową lub aryłową.
- Mało reaktywne, dobrze rozpuszczają większość związków organicznych i metaloorganicznych (zwłaszcza dla tych ostatnich są ważnymi rozpuszczalnikami). Doskonale do ekstrakcji, prosto się ich pozbyć (odpędzić) i łatwe do oczyszczenia (np. z wody). Oprócz najpopularniejszego eteru dietylowego ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), ważnymi w przemyśle eterami są: DME ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), THF i dioksan.
- Otrzymuje się najprościej przez odwodnienie alkoholi lub reakcją alkoholów i halogenków alkiłowych.



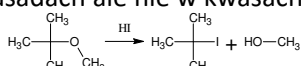
40

## Etery

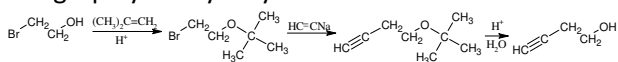
- Odwodnienie alkoholi:  $2 \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \xrightarrow[\Delta]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- Reakcja alkoholów z halogenkami:



- Etery są trwałe w zasadach ale nie w kwasach (zwłaszcza mineralnych):



- Eteryfikacja może służyć do „zabezpieczenia” grup hydroksylowych:

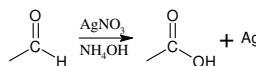


41

## Aldehydy i ketony

- Posiadają grupę karbonylową  $>\text{C}=\text{O}$ .  
 $\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ C=O \\ | \\ R^2 \end{array}$ 
 Wiązanie  $\text{C}\rightarrow\text{O}$  jest spolaryzowane w stronę węgla mocniej niż  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ . Węgiel jest więc mocno podatny na ataki nukleofili. Aldehydy to ketony terminalne (jeden wodór przy węglu). Grupę karbonylową w aldehydach zapisujemy skrótowo jako  $-\text{CHO}$ , a w ketonach  $-\text{C}(\text{O})-$  lub  $-\text{CO}-$ .
- Aldehydy można odróżnić od ketonów tzw. próbą Tollensa (odczynnik Tollensa to  $\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ ):

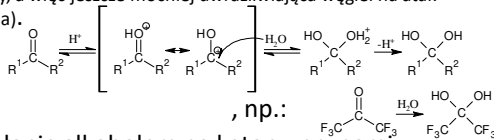
Na ściankach naczynia tworzy się lustro szklane, co można wykorzystać przy tworzeniu ozdób (srebrzenie szkła).



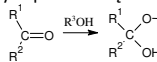
42

## Aldehydy i ketony

- Nukleofilem, na który podatny jest atom węgla w grupie karbonylowej, może być woda. Tworzy się wtedy diol, ale tylko w przypadku formaldehydu (HCHO) albo gdy przy węglu znajduje się grupa elektronoakceptorowa, np.  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CCl}_3$  (wyciągająca elektrony, a więc jeszcze mocniej uwrażliwiająca węgiel na atak nukleofila).



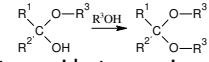
- Podziałanie alkoholem na keton z grupami elektronoakceptorowymi da hemiacetal (w przypadku grup elektronodonorowych produkt będzie nietrwały):



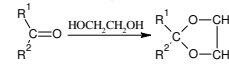
43

## Aldehydy i ketony

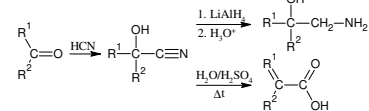
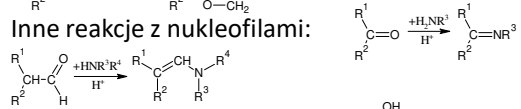
- Dodawanie alkoholu do hemiacetalu powoduje utworzenie acetalu



jednak poza najprostszymi ketonami, reakcja zachodzi tylko z diolami, np. glikolem:



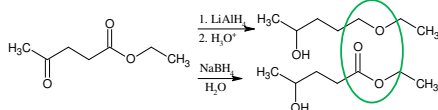
- Inne reakcje z nukleofilami:



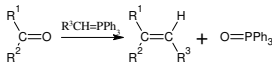
44

## Aldehydy i ketony

- Redukcja i redukcja selektywna grupy karbonylowej (grupa estrowa nie redukuje się przy  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$  redukuje do alkoholu wszystko, łącznie z kwasami, estrami, nityrami, amidami, itd.):



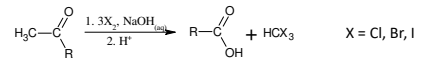
- Reakcje z fosfinami (np. tryfenylofosfiną):



45

## Aldehydy i ketony

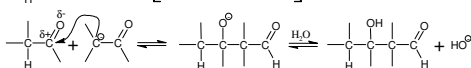
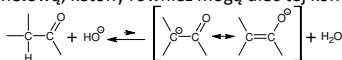
- Forma enolowa to wciąż obecna forma każdego ketonu, ale w małej ilości. Ta mała ilość wystarcza jednak do zajścia reakcji z węglem  $\alpha$  (sąsiednim do karbonylowego). Ma on bowiem właściwości nukleofilowe, a więc może np. zajść jego halogenowanie (zarówno w warunkach kwaśnych jak i zasadowych). Najważniejszy przemysłowo przypadek to reakcja haloformowa (zamienia ketony w kwasy i haloformy, np. chloroform, bromoform, jodoform):



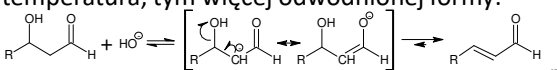
46

## Aldehydy i ketony

- Forma enolowa pozwala również na zajście kondensacji aldolowej (do **aldolu** = aldehyd z grupą alkoholową; ketony również mogą ulec tej kondensacji):



- Odwodnienie aldolu, oprócz warunków kwasowych (jak alkohole) może zajść także w zasadowych, a więc w warunkach kondensacji aldolowej (i zawsze nieco się odwadnia w jej warunkach). Im wyższa temperatura, tym więcej odwodnionej formy:



47