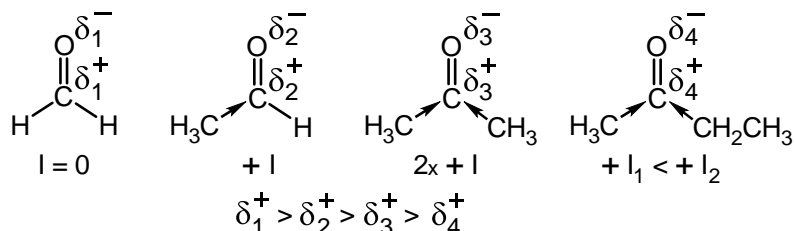


Задача 27 Подредете по реакционна способност следните карбонилни съединения:
 CH_3CHO , HCHO , CH_3COCH_3 , $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$.
 Обосновете отговора си.

Решение:

За определение и класификация на карбонилни производни на въглеродородите виж решенията на Задачи ОХ 019 и 020.

Типични за алдехиди и кетони са реакции, които включват в механизма си образуване на химична връзка между нуклеофил и въглеродния атом на карбонилната група. Въпреки че условието на задачата не прецизира спрямо какъв реагент трябва да се подредят съединенията, логично е да се предположи, че се изисква подреждане по реакционна способност спрямо нуклеофили. Реакционната способност на посочените съединения в нуклеофилни присъединителни реакции намалява в реда:

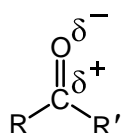


Частичният положителен заряд намалява,
 пространственото пречене нараства и
 реакционната способност намалява



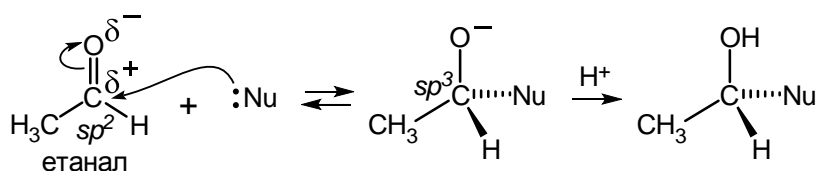
Реакционната способност на алдехиди и кетони зависи главно от два фактора. Те са електронното влияние на заместителя при карбонилната група и неговият пространствен размер. Реакционната способност в реакциите на нуклеофилно присъединяване към алканили и алканони зависи от големината на частичния положителен заряд при карбонилния въглероден атом. Колкото този заряд е по-голям, толкова по-реактивоспособно е карбонилното съединение. Втори фактор с влияние върху реакционната способност е пространственото обкръжение на карбонилния въглероден атом. Когато той е обграден с по-големи алкилови или арилови групи, реакционната му способност е по-ниска.

Дадените в условието на задачата карбонилни съединения етанал, формалдехид (мравчен алдехид), ацетон (пропанон) и бутанон съдържат в структурата си карбонилна група ($>\text{C}=\text{O}$). Двойната връзка $\text{C}=\text{O}$ в карбонилната група е полярна. Кислородният атом притежава частичен отрицателен заряд, а



въглеродният – частичен положителен заряд. Поляризацията на C=O връзката определя участието на карбонилните съединения в присъединителни реакции с полярни реагенти, притежаващи неподелена електронна двойка. Такива реагенти се наричат нуклеофили. Нуклеофилите атакуват карбонилния въглероден атом, носещ частичен положителен заряд. Нуклеофили са аниони (OH^- , RO^- , NH_2^- , CN^- и др.) или неутрални молекули, съдържащи атоми с неподелени електронни двойки $\text{H}\ddot{\text{Y}}$ ($\text{H}_2\ddot{\text{O}}$, $\text{R}\ddot{\text{O}}\text{H}$, $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$, $\text{R}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ и др.).

Най-реакционноспособен в нуклеофилни присъединителни реакции е формалдехидът. Причина за това е строежът му. В молекулата HCHO карбонилната група е свързана с два водородни атома, които са малки по размери и нямат индукционен ефект. Водородните атоми не оказват влияние върху поляриността на връзката C=O и не пречат стерично на атака от страна на нуклеофила. Метилната група в етанала има положителен индукционен ефект и влияе на поляриността на връзката C=O. Ефектът намалява частичния положителен заряд при въглеродния атом и съответно, намалява реакционната способност на етанала спрямо формалдехида. В повисшите алкани, и конкретно за етанала, присъединителните реакции са затруднени не само поради електронен ефект, но и поради пространствено (стерично) пречене. Приближаването на нуклеофила е затруднено от по-обемистия заместител на алдехидната група. Освен това, в хода на реакцията въглеродният атом променя хибридно си състояние от sp^2 в sp^3 . Валентният ъгъл намалява от 120° до $109^\circ 28'$ и нараства пространственото пречене на заместителя (метилната група) в процеса на присъединяване.



В молекулите на кетоните ацетон и бутанон двата въглеводородни остатъка са с положителен индукционен ефект и отдават електронна плътност към карбонилната група. Двата ефекта намаляват частичния положителен заряд на карбонилния въглероден атом. Следователно, ацетонът е по-малко реактивоспособен от етанала. Колкото повече алкилови групи има при непосредствено свързани с $>\text{C}=\text{O}$ въглероден атом, толкова по-голям е индукционният ефект на заместителя. Етиловата група притежава по-голям положителен индукционен ефект от метилова група. Следователно, бутанонът е по-малко реактивоспособен от ацетона. Решаваща роля за по-малката реакционна способност на кетоните в сравнение с алдехидите има голямото пространствено напрежение при прехода $sp^2 \rightarrow sp^3$ на карбонилния въглероден атом в присъединителните реакции. Активността на карбонилната група ($>\text{C}=\text{O}$) в присъединителните реакции е толкова по-голяма, колкото по-малък е обемът на свързаните с нея заместители. Следователно, бутанонът е с по-малка реакционна

способност от ацетона, тъй като $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ има по-големи заместители (етилова и метилова група) в сравнение с CH_3COCH_3 (две метилови групи).

От направеното разглеждане следва изводът, че алдеhidите са по-реакционноспособни от кетоните, отчитайки както електронния, така и стеричния фактор. От особено значение за реактивоспособността на алдеhidи и кетони е пространственият размер на въглеродородния остатък свързан с карбонилната група. Двата фактора определят следното подреждане по реакционна способност на дадените в условието съединения, когато участват в нуклеофилни присъединителни реакции:

