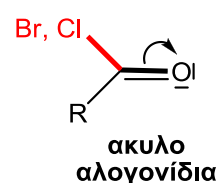
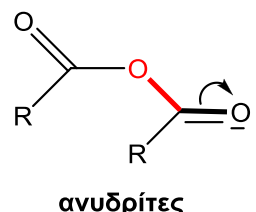
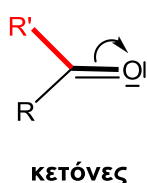
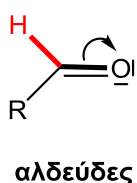
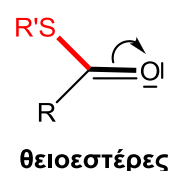
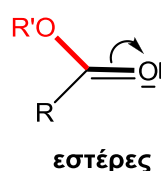
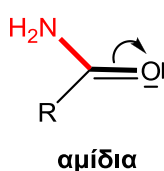
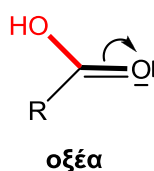
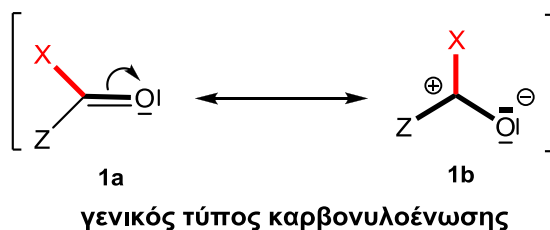
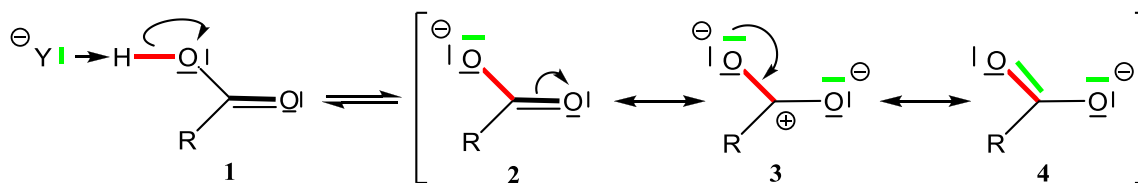


Καρβονυλοενώσεις

Καρβονυλοενώσεις (**1a**) είναι η σημαντικότερη κατηγορία χημικών ενώσεων και χαρακτηρίζεται από ένα διπλό δεσμό μεταξύ ενός ατόμου άνθρακα και ενός οξυγόνου (το καρβονύλιο). Περιλαμβάνει τις επί μέρους κατηγορίες των οξέων, αμιδίων, εστέρων, θειοεστέρων, αλδευδών, κετονών, ανυδριτών, και ακυλοαλογονιδίων. Καθοριστικό ρόλο παίζουν οι καρβονυλοενώσεις και οι αντιδράσεις τους όχι μόνο στην Οργανική Χημεία αλλά και στην Βιοχημεία.



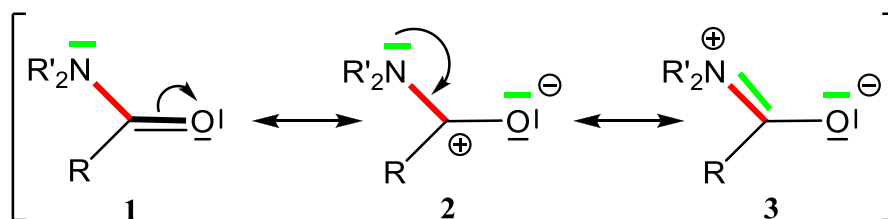
Τα π-ηλεκτρόνια του διπλού δεσμού είναι κατά πολύ πιο πολωμένα συγκρινόμενα με τα π-ηλεκτρόνια του αντίστοιχου διπλού δεσμού μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα. Για αυτό το λόγο και στις περισσότερες περιπτώσεις η αντίδρασή του και με ηλεκτρόφιλα και με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια γίνεται πιο εύκολα. Ο βαθμός δραστηκότητας των καρβονυλοενώσεων καθορίζεται από δύο παράγοντες α) τον ηλεκτρόφιλο χαρακτήρα του ατόμου άνθρακα που δείχνεται και με την αντίστοιχη μεσομέρεια (μορφές **1a** και **1b**, Σχήμα xxx) και β) την ποιότητα της αποχωρούσας ομάδας. Εάν υποθέσουμε ότι η ομάδα R είναι σε όλες τις καρβονυλοενώσεις του πίνακά μας η ίδια, τότε ο ηλεκτρόφιλος χαρακτήρας του ατόμου άνθρακα καθορίζεται από το είδος της ομάδας X και αυξάνει από το οξύ προς τον θειοεστέρα και από αυτόν προς τα ακυλοαλογονίδια. “Γιατί είναι ο άνθρακας στα οξέα ο λιγότερο ηλεκτρόφιλος από όλες τις καρβονυλοενώσεις; Διότι το ηλεκτρόφιλο σημείο του, αντίθετα με όλες τις άλλες καρβονυλοενώσεις είναι το άτομο H (συνδέεται με την καλή αποχωρούσα ομάδα που είναι το ανιόν του οξέως)”. Άρα το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του πυρηνόφιλου ή της βάσης, στο πρώτο βήμα της αντίδρασης (Σχήμα xxx) θα δοθεί στο άτομο υδρογόνου που είναι συνδεδεμένο με την καλύτερη αποχωρούσα ομάδα (το ανιόν του καρβοξυλικού οξέως). Έτσι στο πρώτο βήμα της αντίδρασης δημιουργείται το ανιόν **2** το οποίο διαθέτει αρνητικά φορτισμένο άτομο οξυγόνου το οποίο είναι και ισχυρό πυρηνόφιλο. Έτσι παρά το ότι το οξυγόνο είναι ηλεκτραρνητικό, είναι ισχυρός δότης π-ηλεκτρονίων όπως δείχνεται στη δομή **3** και εξουδετερώνει με μεσομέρεια πολύ αποτελεσματικά το θετικό φορτίο του ατόμου



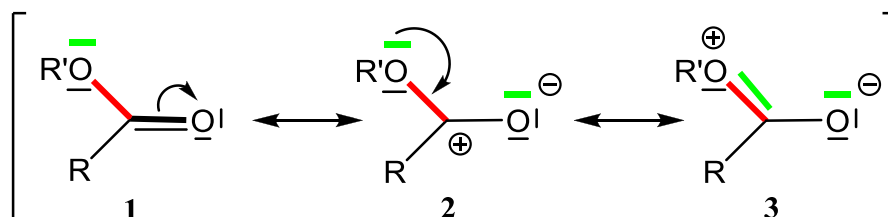
Σχήμα χχχ: Δομές συντονισμού στο ανιόν καρβοξυλικού οξέως.

άνθρακα. Στη δομή **4**. Για δύο επί πλέον λόγους έπρεπε να καταλάβουμε εύκολα τη μικρή ηλεκτροθετικότητα του άνθρακα στο ανιόν **2 α)** το O^- είναι η χειρότερη αποχωρούσα ομάδα συγκρητικά με όλες τις άλλες αποχωρούσες ομάδες των καρβονυλοενώσεων (**Σχήμα χχχ**). Αυτό διότι ενούμενο με H μας δίδει το ανιόν υδροξυλίου δηλ. μία ισχυρή βάση (υπενθυμίζω εδώ, ότι την ποιότητα της αποχωρούσας ομάδας X την προβλέπουμε και βάσει της ισχύος του αντίστοιχου οξέως $H-X$) και **β)** οι μορφές **2** και **4** στο **Σχήμα χχχ** είναι ταυτόσημες πράγμα που υποδηλώνει μεγάλη σταθερότητα και ευκολία δημιουργίας (για αυτό άλλωστε είναι τα καρβοξυλικά οξέα, οξέα, ενώ οι αλκοόλες είναι πολύ ασθενή οξέα).

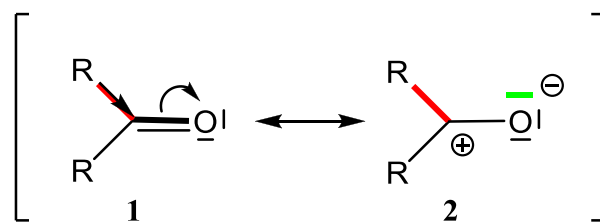
Αμέσως μετά τα οξέα, τα αμίδια εμφανίζουν την μικρότερη ηλεκτροφιλία στον άνθρακα (δομή **2** στο **Σχήμα χχχ**). Αυτό διότι είναι ισχυρότερα πυρηνόφιλα συγκρινόμενα με το οξυγόνο εστέρων και ανυδριτών. Επί πλέον οι αμινομάδες είναι χειρότερες αποχωρούσες ομάδες από τις αλκόξυ ομάδες. Αυτό γίνεται αντιληπτό από το ότι το οξυγόνο βρίσκεται δεξιότερα στον περιοδικό πίνακα από το άζωτο. Επί πλέον το θετικά φορτισμένο άτομο αζώτου στη μορφή **3** έλκει λιγότερο έντονα τα ηλεκτρόνια από ότι το οξυγόνο στη μορφή **3**



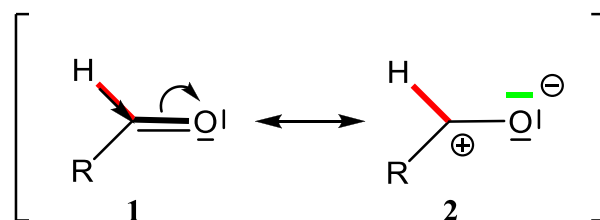
του **Σχήματος χχχ**.



Στη σειρά δραστηκότητας μετά τους εστέρες έρχονται οι κετόνες. Σε αυτές δεν είναι καν δυνατή η εξουδετέρωση του φορτίου με μεσομέρεια παρά μόνο με επαγωγικό φαινόμενο (**Σχήμα χχχ**).



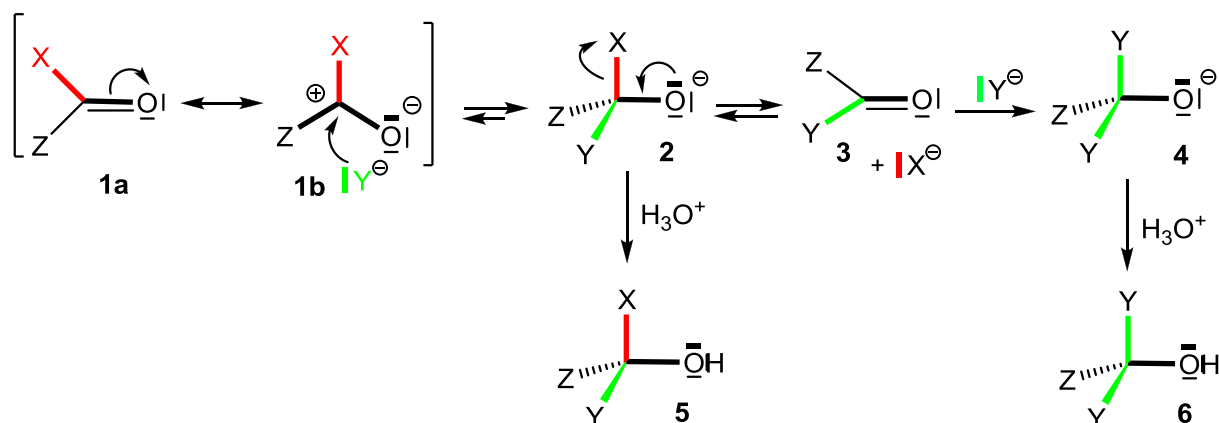
Οι αλδεύδες είναι δραστικότερες από τις κετόνες δεδομένου ότι το άτομο υδρογόνου δίνει λιγότερα ηλεκτρόνια από τις αλκυλοομάδες με το επαγωγικό του φαινόμενο.



Τέλος οι ανυδρίτες και τα άκυκλοαλογονίδια είναι πάρα πολύ δραστικά δεδομένου ότι η ομάδα X που διαθέτουν είναι πολύ καλές αποχωρούσες ομάδες. Επί πλέον το Cl και το Br δεν είναι σε θέση, λόγω του μεγαλύτερου όγκου τους, να κάνουν καλή μεσομέρεια με τον άνθρακα για να εξουδετερώσουν το θετικό φορτίο του.

ΘΕΙΟΕΣΤΕΡΕΣ

Η ηλεκτροφιλικότητα του άνθρακα ορίζει βέβαια την ευκολία με την οποία θα αντιδράσει η καρβονυλοένωση, δεν αλλάζει όμως τίποτε στον τρόπο με τον οποίο αυτή θα αντιδράσει. Ακόμα και στην περίπτωση των οξέων, η δραστικότητα καθορίζεται από την μεσομερή δομή της καρβονυλομάδας. Στην περίπτωση αυτή όμως, απαιτούνται κατά πολύ δραστικότερες συνθήκες για την αντίδρασή τους ή όξινη ή ενζυμική κατάλυση.



Σχήμα XXX: Περιγράφεται ο γενικός μηχανισμός αντίδρασης όλων των καρβονυλοενώσεων. Είναι η σημαντικότερη αντίδραση της Οργανικής Χημείας και Βιοχημείας. Η αντίδραση γίνεται ακολουθώντας τα εξής βήματα:

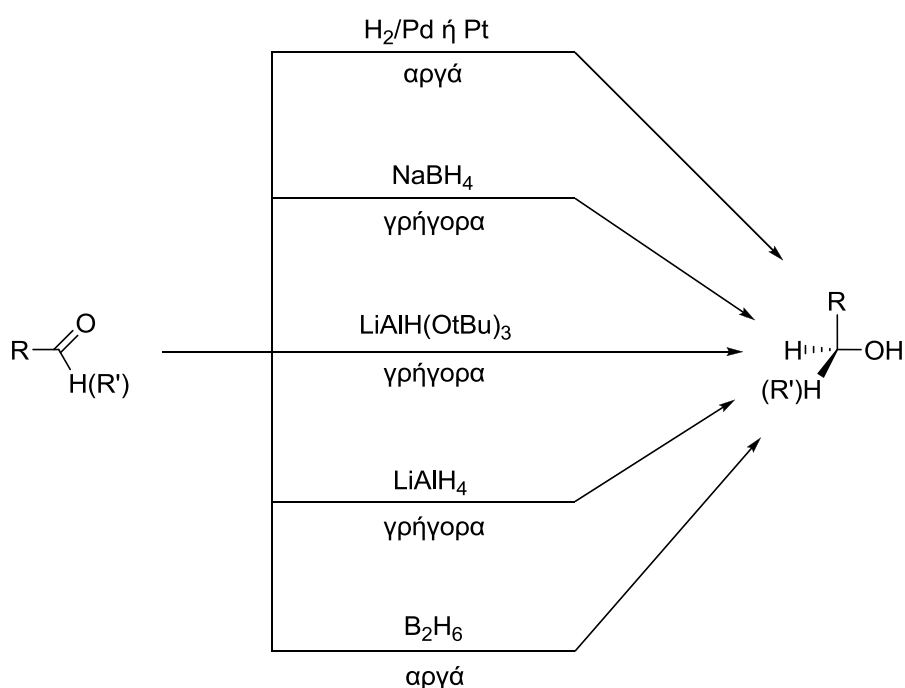
Βήμα 1^ο: Το πυρινόφιλο Y συνδέεται με τον ηλεκτρόφιλο άνθρακα της καρβονυλομάδας του 1β. Στις περισσότερες περιπτώσεις, το βήμα αυτό της αντίδρασης είναι ισορροπία, έστω και

εάν αυτή είναι στραμμένη πολύ προς τα δεξιά, δίδοντάς μας την δυνατότητα να απομονώσουμε το προϊόν **2**. Μόνο εάν το Y δεν έχει καθόλου ιδιότητες αποχωρούσας ομάδας, όπως το άτομο υδρογόνου και οι άλκυλο ή άρυλο ομάδες η αντίδραση δεν είναι ισορροπία, αλλά στραμμένη εντελώς προς το προϊόν **2**. Μόλις φτάσουμε στο **2** είμαστε υποχρεωμένοι να εξετάσουμε τις ιδιότητες των ομάδων X, Y και Z. Εάν καμία τους δεν έχει χαρακτήρα αποχωρούσας ομάδας, τότε η αντίδραση θα σταματήσει στο στάδιο **2**. Αυτό θα συμβεί σε περίπτωση που και οι τρεις ομάδες πρόκεινται για άτομα υδρογόνου και/ή είναι άλκυλο ή άρυλο ομάδες. Παραδείγματα τέτοιων αντιδράσεων (**Σχήματα χ-Y**) είναι οι αντιδράσεις αλδευδών και κετονών με αναγωγικά αντιδραστήρια, καρβανιόντα και καρβеноειδή, ιόντα κυανίου, μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα.

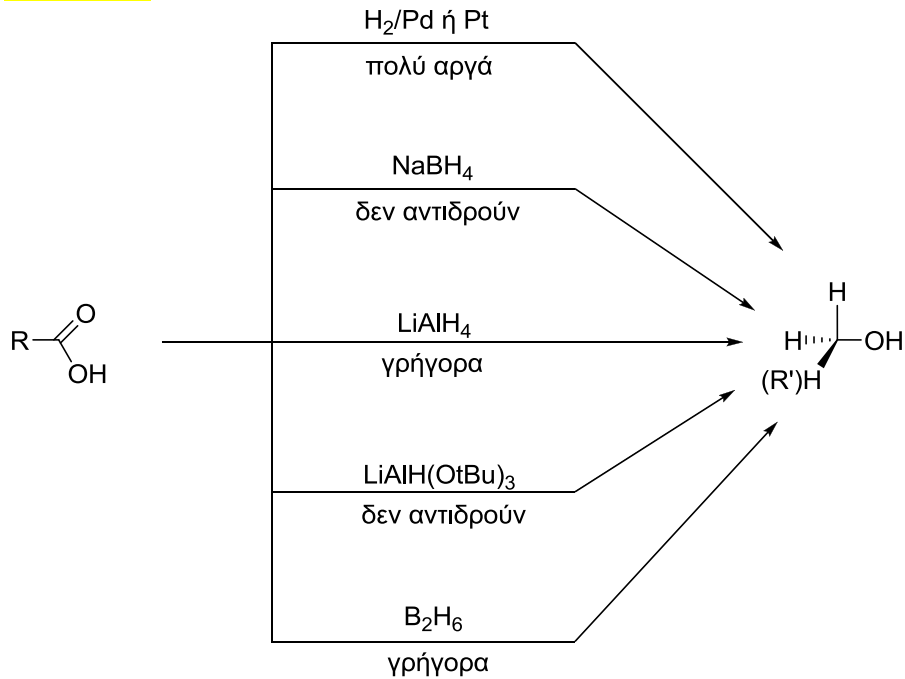
Συνοπτικά πρέπει να θυμόμαστε για τις αντιδράσεις των καρβονυλοενώσεων τα πάρα κάτω:

1. Η προσθήκη του Y γίνεται σε ισορροπία ακόμα και εάν το Y είναι κακή αποχωρούσα ομάδα.
2. Εάν X, Y, Z είναι κακές αποχωρούσες ομάδες τότε η αντίδραση σταματά στο ενδιάμεσο **2**.
3. Εάν το X είναι η καλύτερη αποχωρούσα ομάδα μεταξύ των X, Y, Z η αντίδραση θα δώσει το προϊόν **3**.
4. Εάν το **3** διαθέτει πιο ηλεκτρόφιλη καρβονυλομάδα από ότι το **1** αντιδρά με ένα δεύτερο Y προς το τελικό προϊόν **4**.
5. Τα ενδιάμεσα **2** και **4** δίδουν τις αλκοόλες **5** και **6** μετά την προσθήκη οξέως.

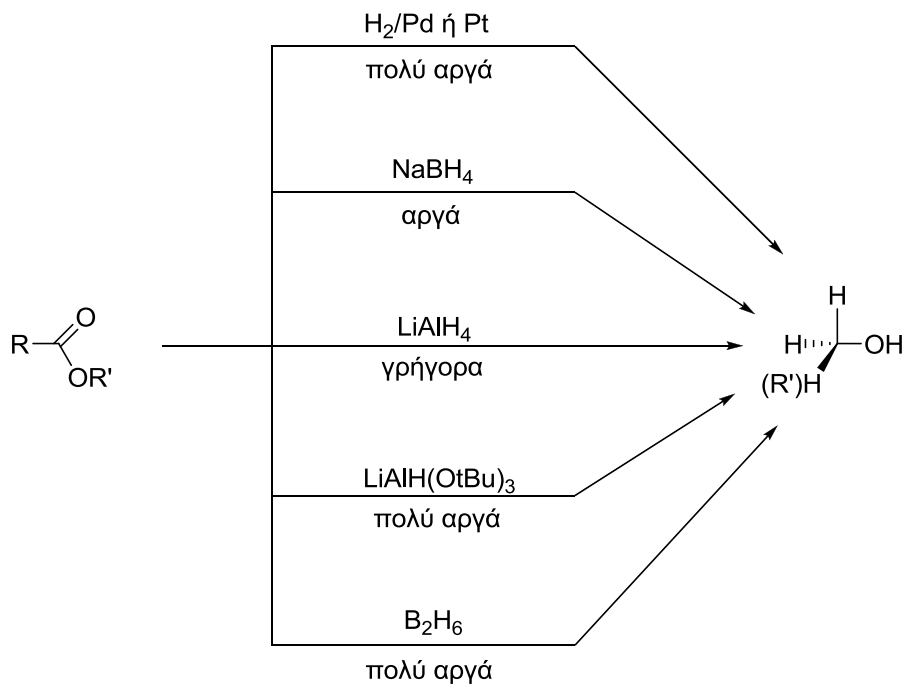
Τα κυριότερα αναγωγικά μέσα που ανάγουν με σχετική ευκολία και αλδεύδες και κετόνες αλλά και άλλες καρβονυλοενώσεις είναι τα $H_2/κατ.$, $NaBH_4$, $LiBH_4$, $LiAlH_4$, $LiAl(OtBu)_3$, B_2H_6 .



Σχήμα χ-Υ: Αναγωγή αλδευδών και κετονών προς πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αλκοόλες.

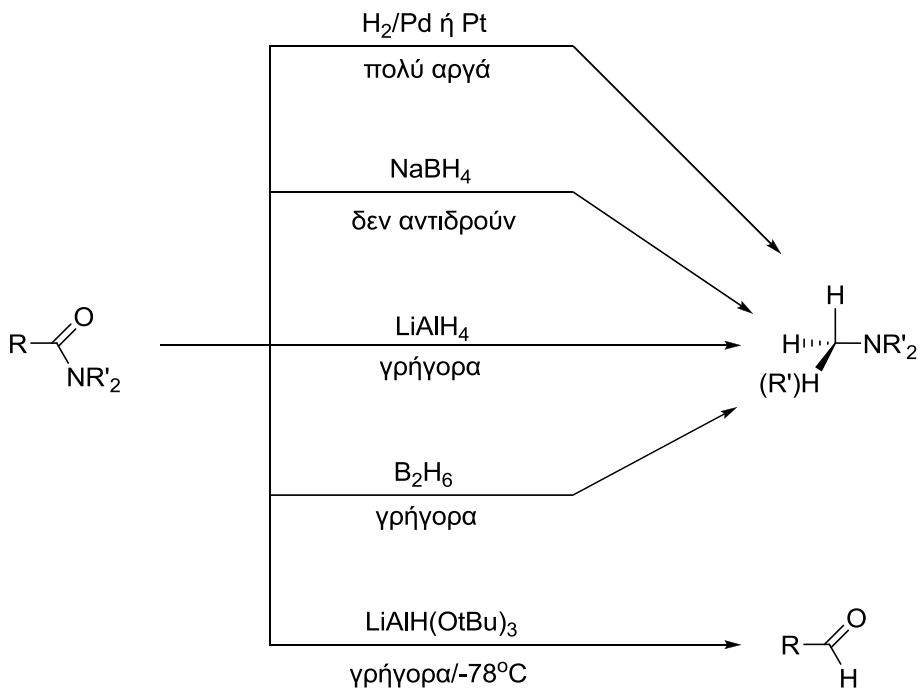


Σχήμα χ-Υ: Αναγωγή οξέων προς αλκοόλες

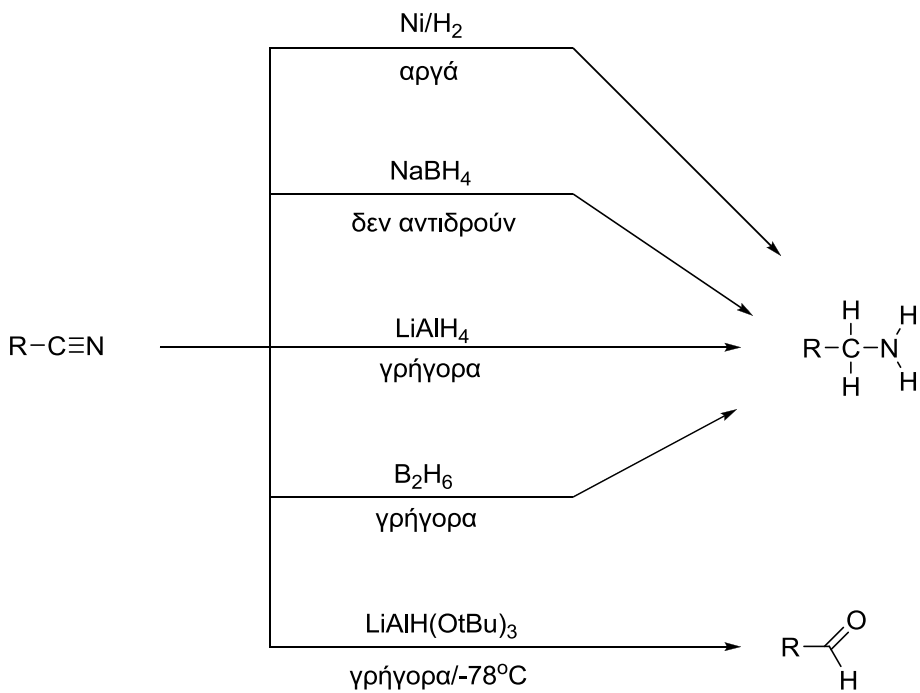


Σχήμα χ-Υ: Αναγωγή εστέρων προς αλκοόλες

NC
t-Bu



Σχήμα χ-Υ: Αναγωγή εστέρων προς αλκοόλες ή αλδεΐδες.



Σχήμα χ-Υ: Αναγωγή νιτριλίων προς αμίνες ή αλδεΐδες.