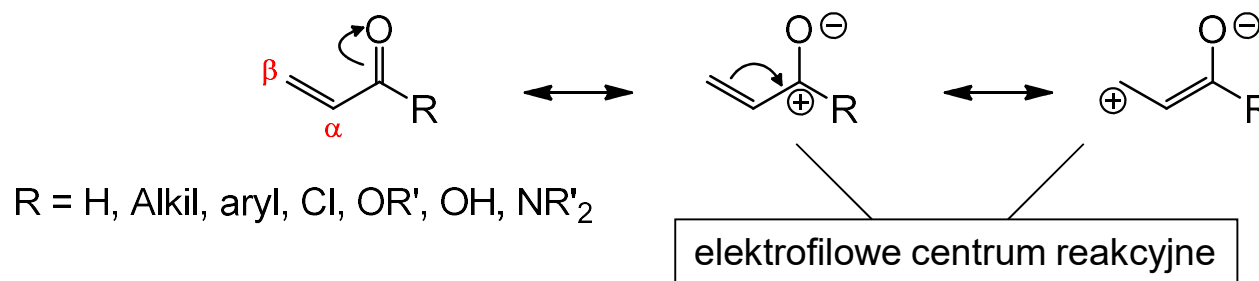


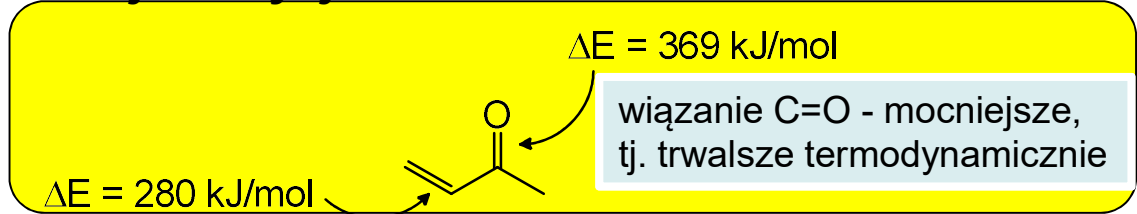
34. Addycja nukleofilowa do α,β -nienasyconych aldehydów, ketonów i estrów

Udział poszczególnych struktur granicznych w hybrydzie rezonansowej zależy od rodzaju R i ewentualnych podstawników w łańcuchu węglowym

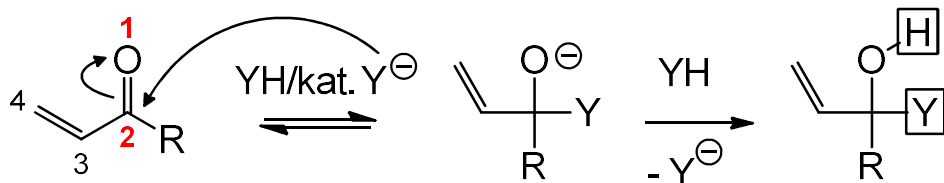


1. Addycja nukleofilowa do α,β -nienasyconych aldehydów i ketonów – rodzaje addycji

R = H, aldehydy
R \neq H, ketony



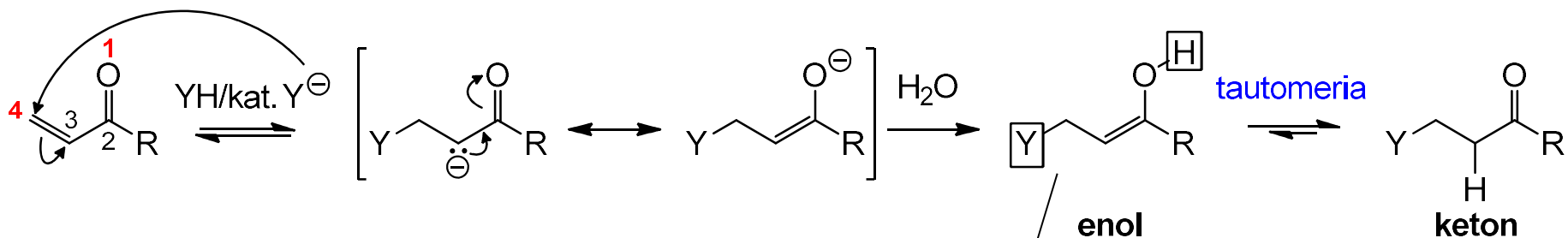
addycja do grupy karbonylowej (addycja-1,2)



Reakcje konkurencyjne - rodzaj addycji zależy od:

- rodzaju nukleofila
- warunków reakcji
- budowy zw. α,β -nienasyconego

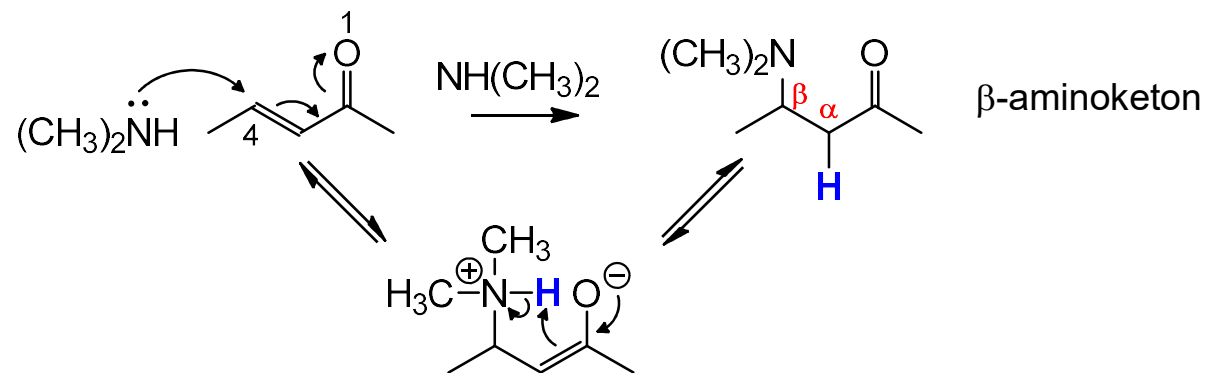
addycja do układu sprzężonego (addycja-1,4)



Ważne:

- rodzaj addycji określa ten produkt, keton to produkt następczy

2. Addycja nukleofilowa do α,β -nienasyconych aldehydów i ketonów – addycja-1,4 amin



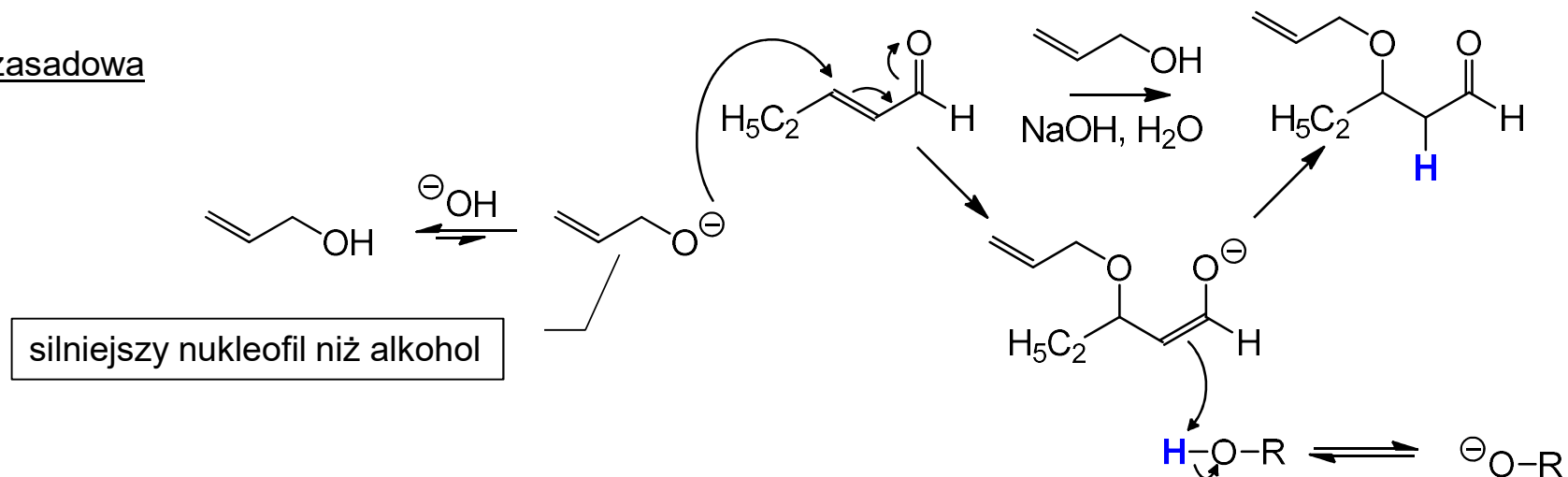
reagują:

- NH_3 – reakcja wymaga podwyższonej temperatury i musi być prowadzona w zamkniętym reaktorze (NH_3 jest gazem w normalnych warunkach)
- aminy 1°
- aminy 2°

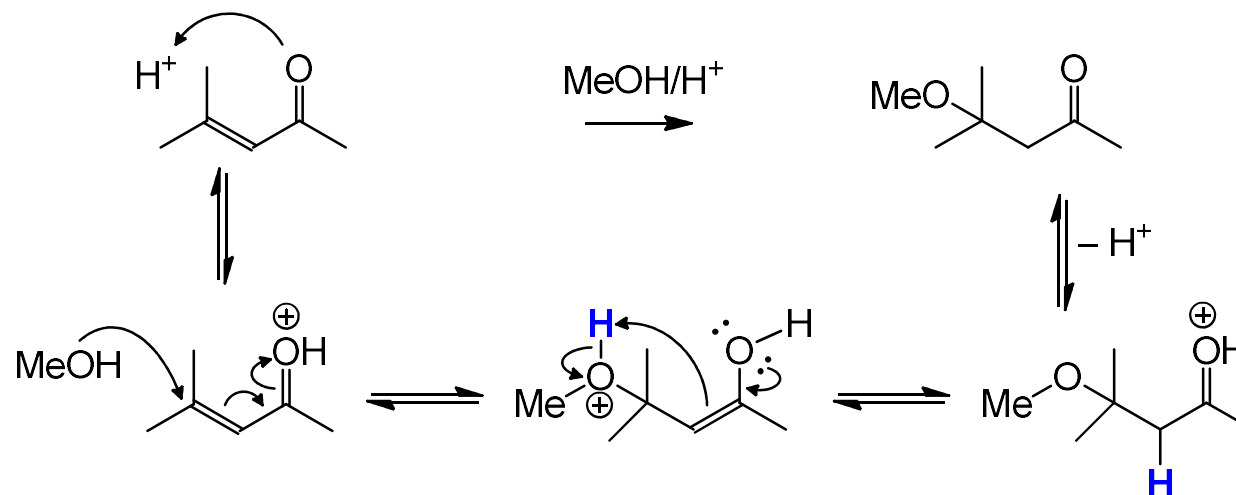
4. Addycja nukleofilowa do α,β -nienasyconych aldehydów i ketonów – addycja-1,4 alkoholi

Alkohole są mniej reaktywne od amin, reakcja wymaga katalizowania.

kataliza zasadowa

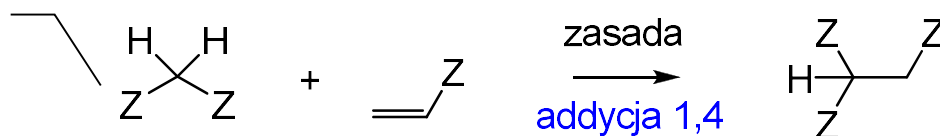


kataliza kwasowa

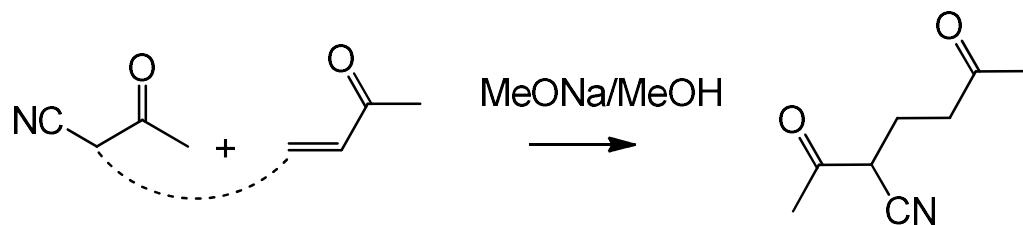
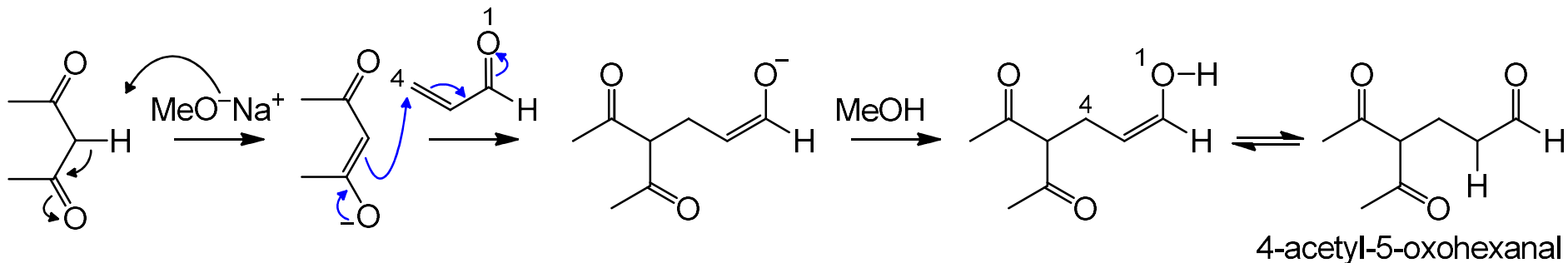
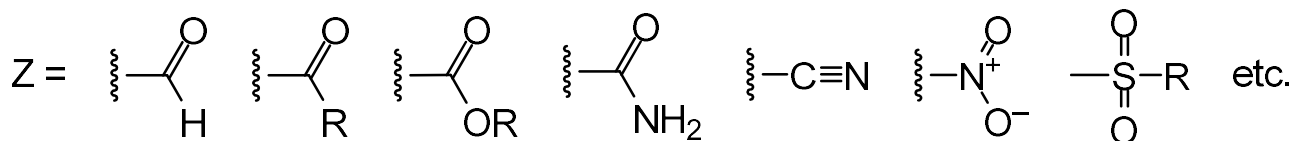


7. Addycja nukleofilowa do α,β -nienasyconych aldehydów i ketonów - reakcja Michaela (addycja-1,4)

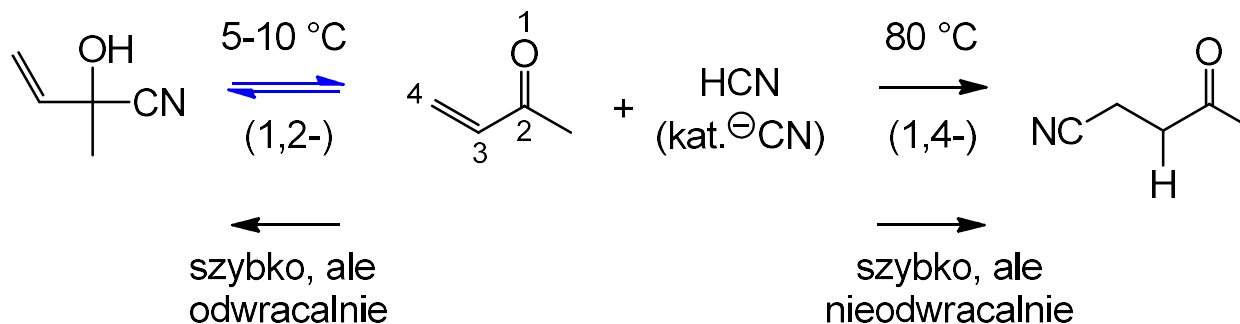
aktywny związek metylenowy, szeroka klasa związków, w tym prekursorzy enolanów



Z = grupa elektronoakceptorowa



5. Addycja nukleofilowa do α,β -nienasyconych aldehydów i ketonów – addycja HCN

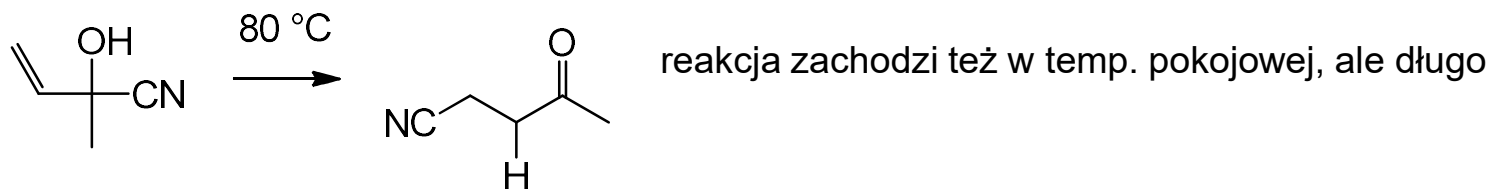
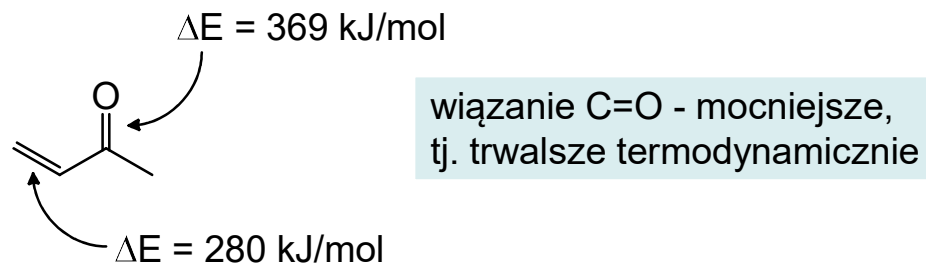


Addycja w warunkach kontroli kinetycznej

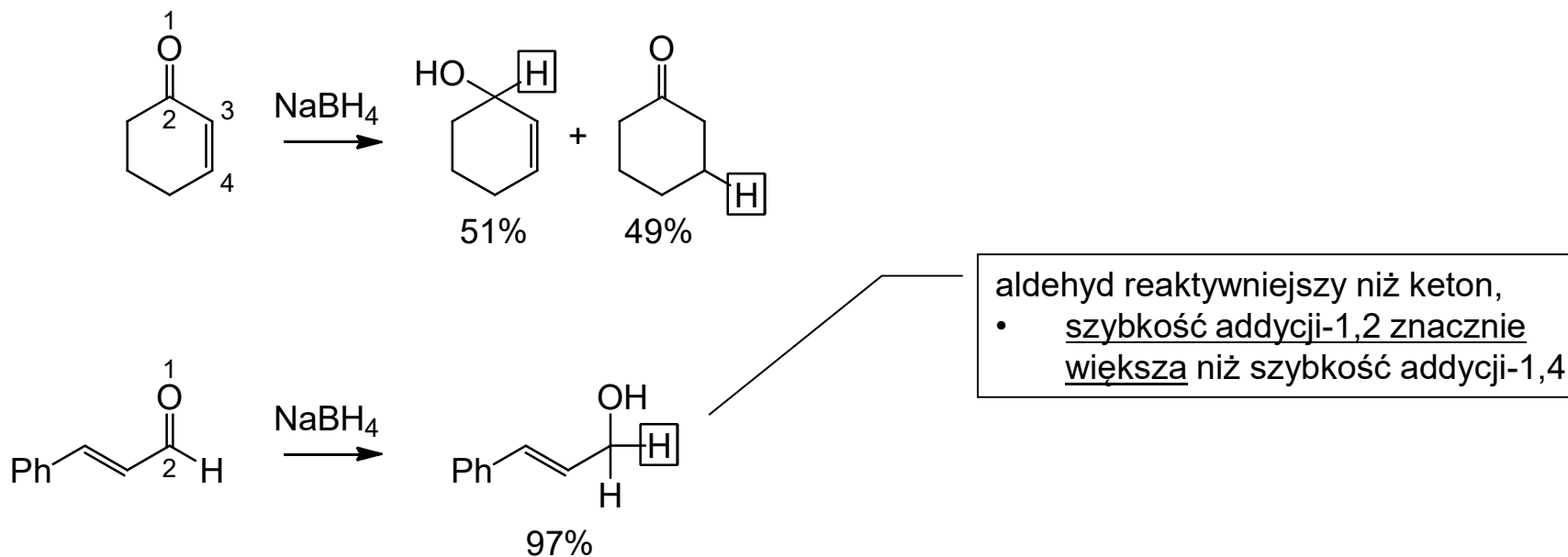
- przeważa produkt addycji-1,2; powstający szybciej

Addycja w warunkach kontroli termodynamicznej

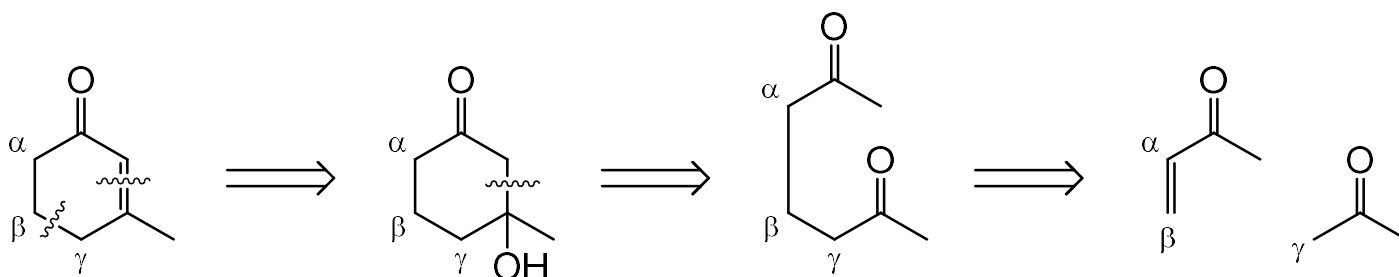
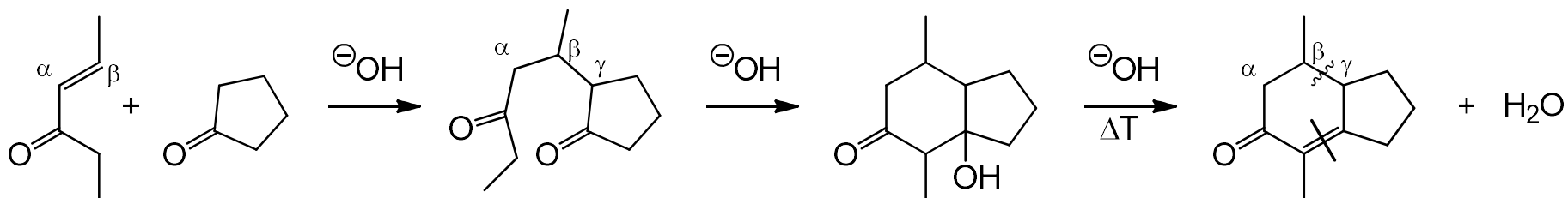
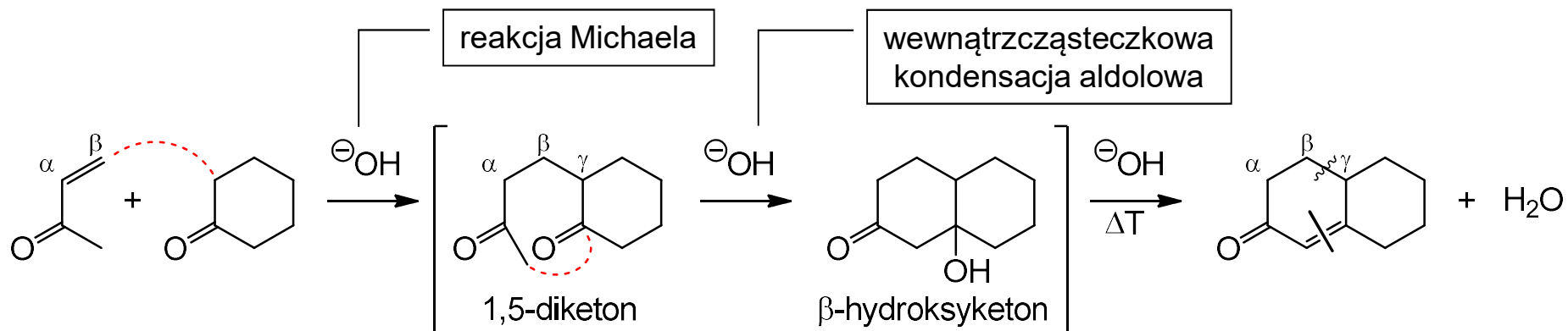
- przeważa produkt addycji-1,4; trwalszy termodynamicznie



6. Addycja nukleofilowa do α,β -nienasyconych aldehydów i ketonów – addycja wodoru (redukcja wodorkami metali)



7. Annulacja Robinsona – przykład reakcji dominowej



ang. Robinson annulation, łac. annulus - pierścień