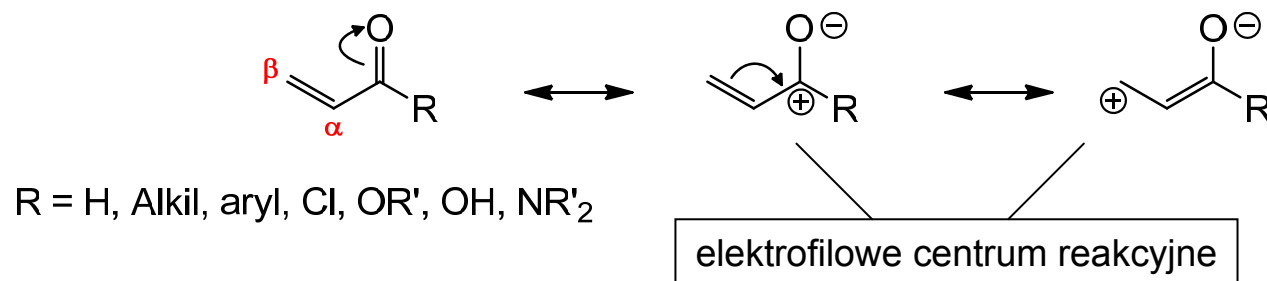


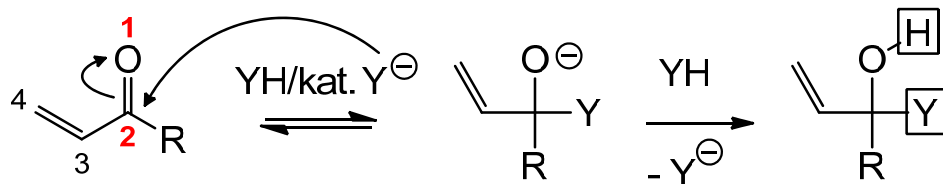
38. Addycja nukleofilowa do α,β -nienasyconych aldehydów, ketonów i estrów

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



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

addycja do grupy karbonylowej (addycja-1,2)

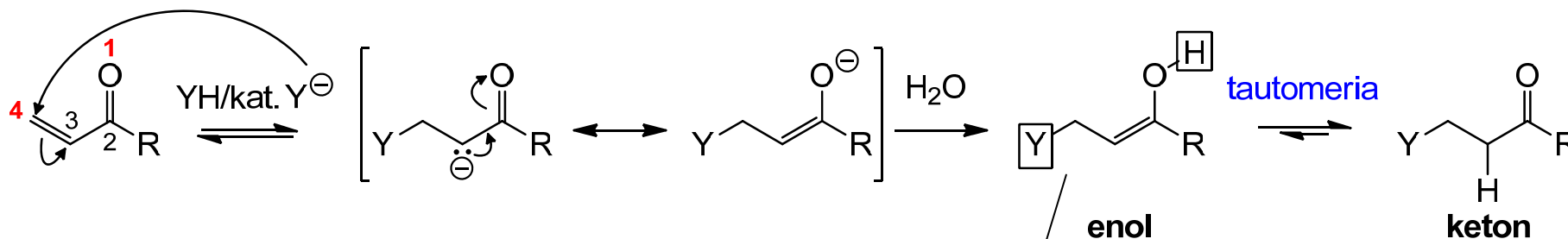


R = H, aldehydy
R \neq H, ketony

Reakcje konkurencyjne - rodzaj addycji zależy od:

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

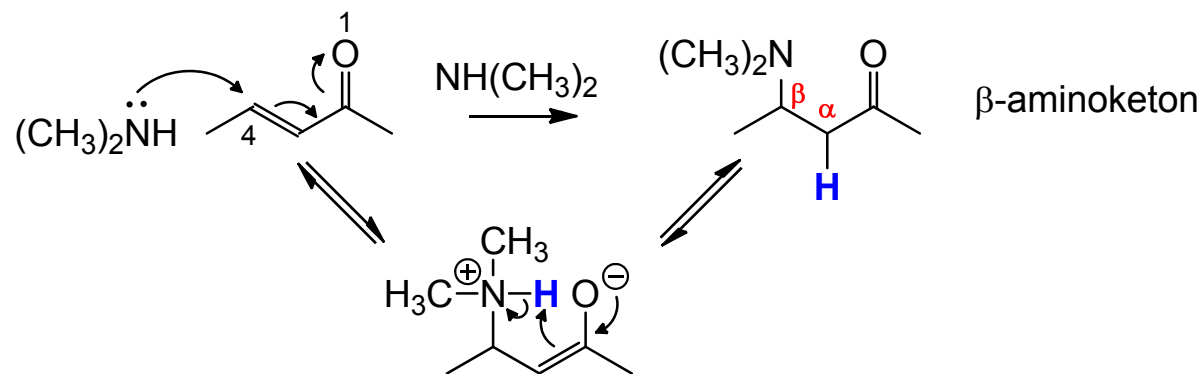
addycja do układu sprzężonego (addycja-1,4)



Ważne:

- rodzaj addycji określa ten produkt, keton to produkt następczy

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



reagują:

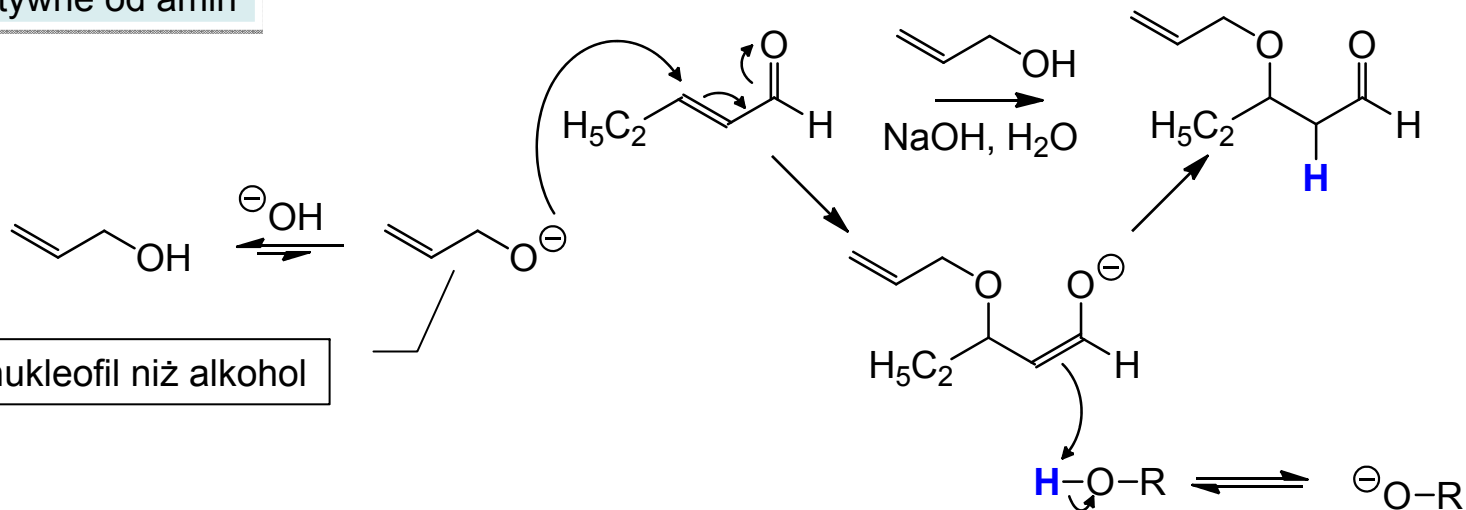
- NH_3 – reakcja wymaga podwyższonej temperatury i musi być prowadzona w zamkniętym reaktorze (NH_3 jest gazem w normalnych warunkach)
- aminy 1°
- aminy 2°

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

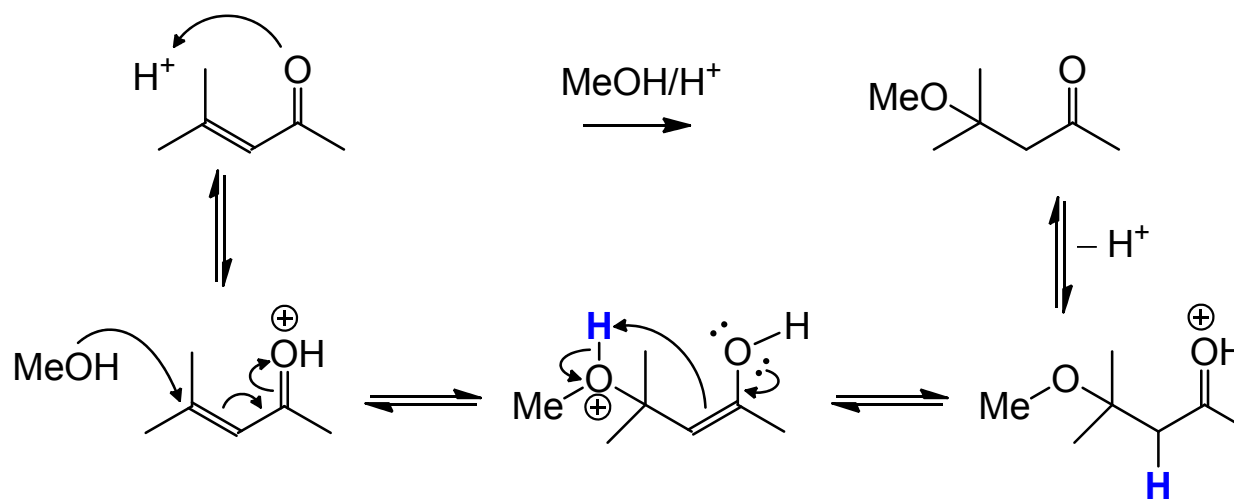
alkohole – mniej reaktywne od amin

kataliza zasadowa

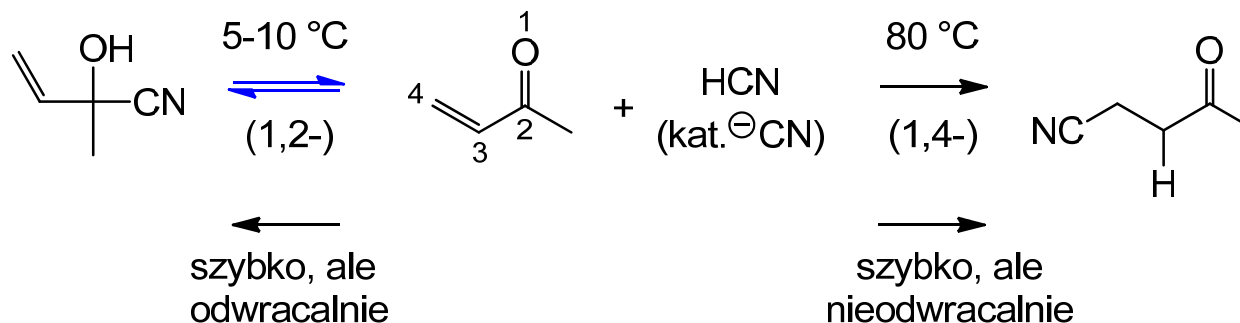
silniejszy nukleofil niż alkohol



kataliza kwasowa

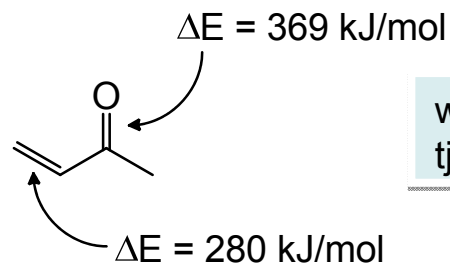


17.4. Addycja nukleofilowa do α,β -nienasyconych aldehydów i ketonów – addycja HCN

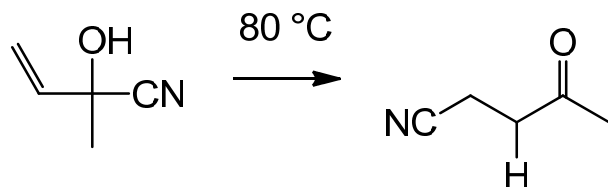


Addycja w warunkach kontroli kinetycznej
 •przeważa produkt addycji-1,2; powstający szybciej

Addycja w warunkach kontroli termodynamicznej
 •przeważa produkt addycji-1,4; trwalszy termodynamicznie

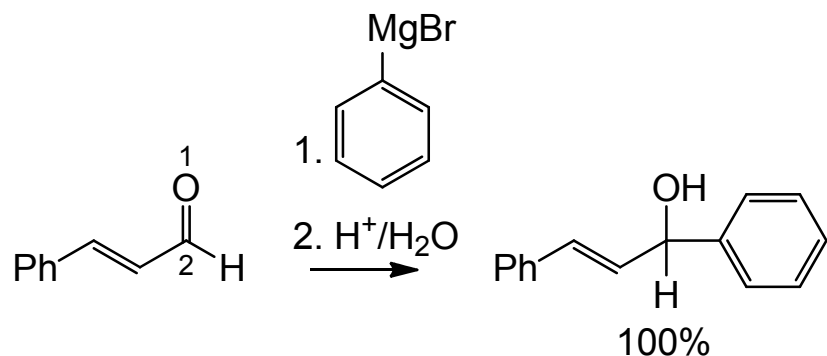


wiązanie C=O - mocniejsze, tj. trwalsze termodynamicznie



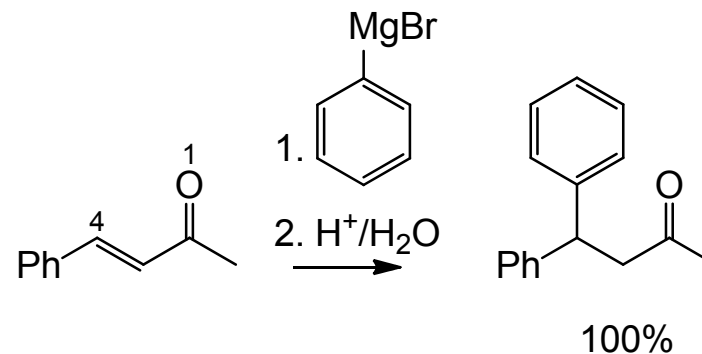
reakcja zachodzi też w temp. pokojowej, ale długo

17.5. Addycja nukleofilowa do α,β -nienasyconych aldehydów i ketonów – addycja zw. Grignarda



aldehyd – większa reaktywność gr. C=O niż w ketonie,

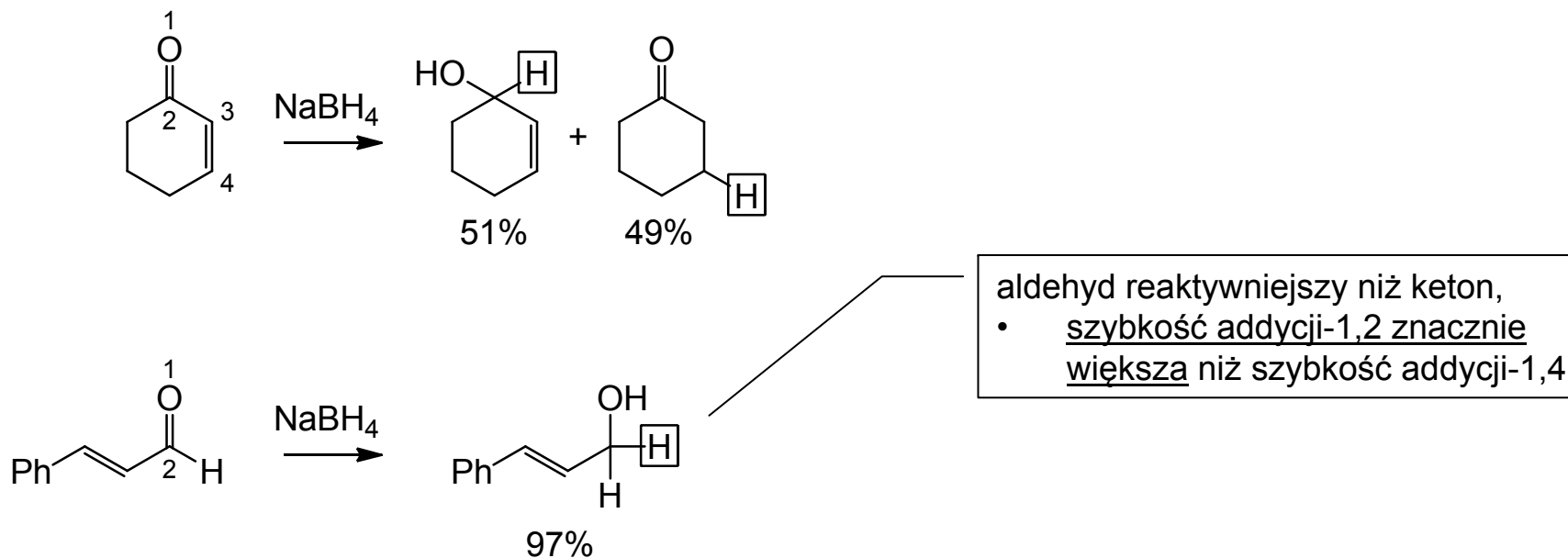
- jeśli powstaje mieszanina produktów, to zwykle przeważa produkt addycji-1,2



keton – mniejsza reaktywność gr. C=O niż w aldehydzie,

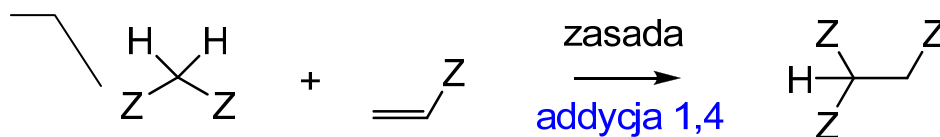
- jeśli powstaje mieszanina produktów, to zwykle przeważa produkt addycji-1,4

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

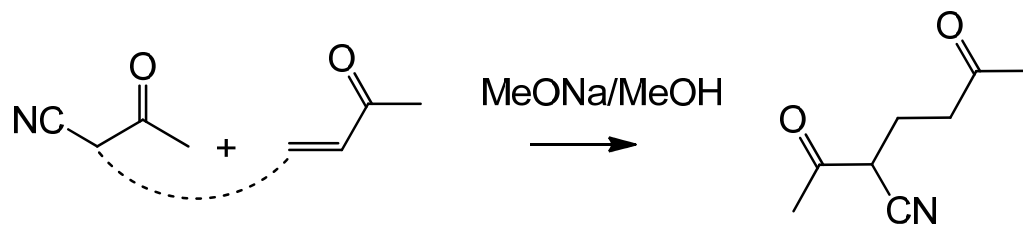
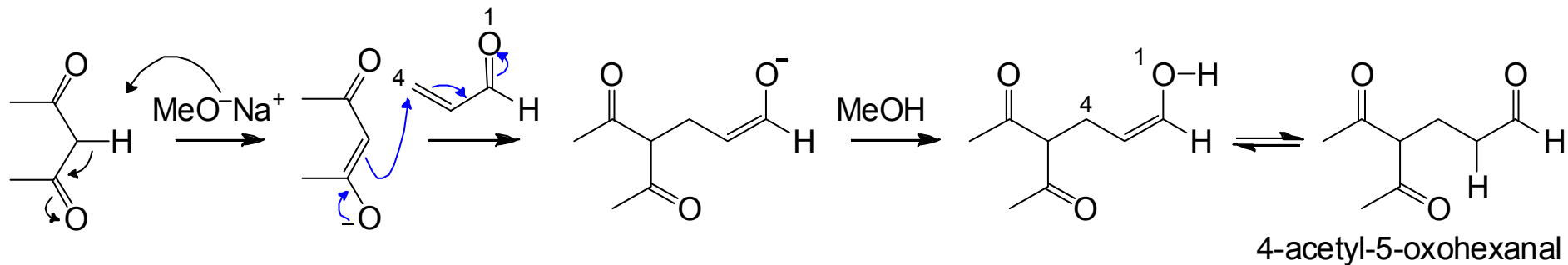
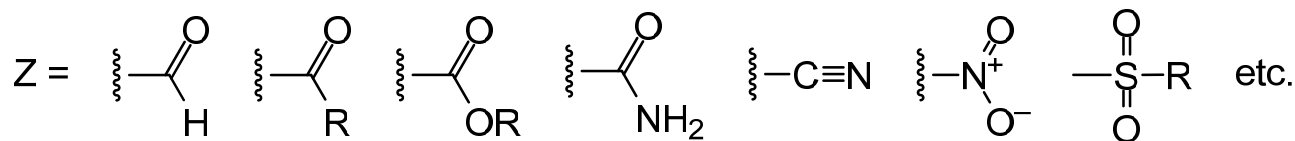


17.7. Addycja nukleofilowa do α,β -nienasyconych aldehydów i ketonów - reakcja Michaela (addycja-1,4)

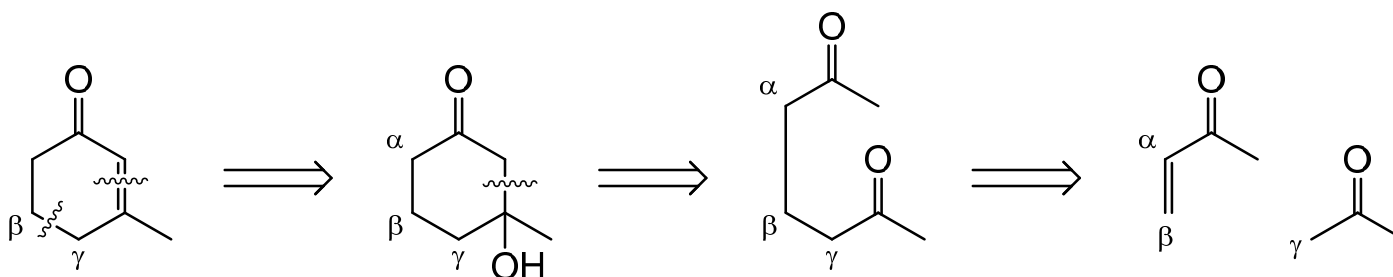
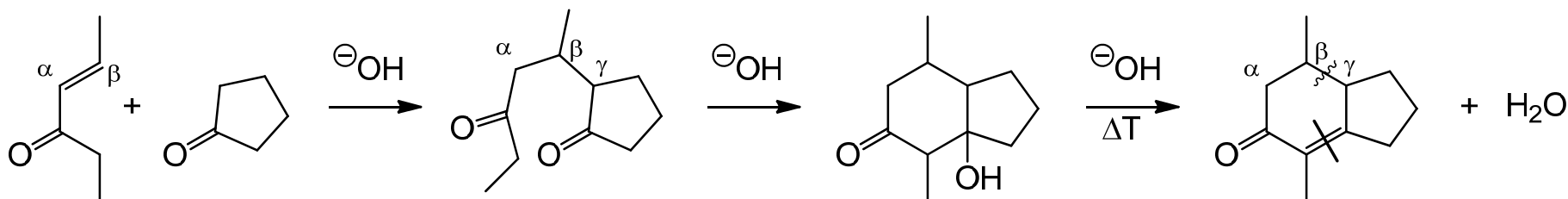
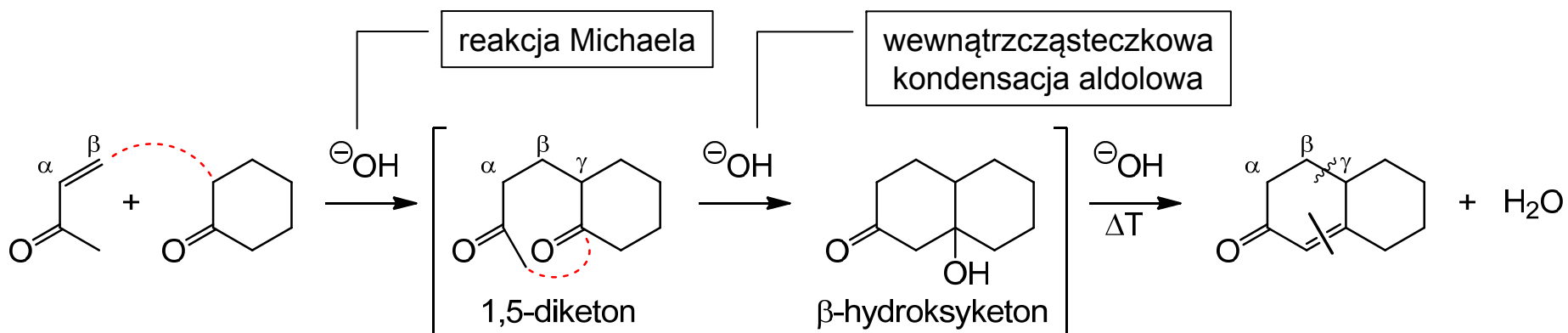
aktywny związek metylenowy, szeroka klasa związków, w tym prekursorzy enolanów



Z = grupa elektronoakceptorowa



17.8. Annelacja Robinsona – przykład reakcji dominowej



ang. Robinson annulation, *it.* annulus - pierścień