

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



dr inż. Piotr Niemiec

Katedra Chemii,

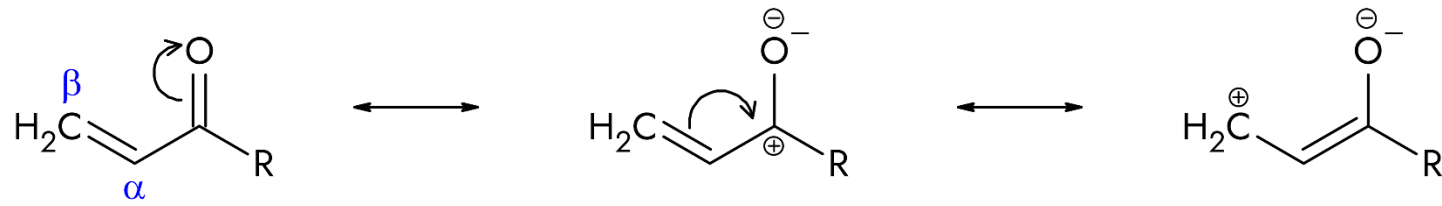
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy

Akademia Tarnowska

mail: p_niemiec@atar.edu.pl

www: <https://piotrniemiec.atar.edu.pl>

addycja nukleofilowa do α,β -nienasyconych aldehydów, ketonów i estrów

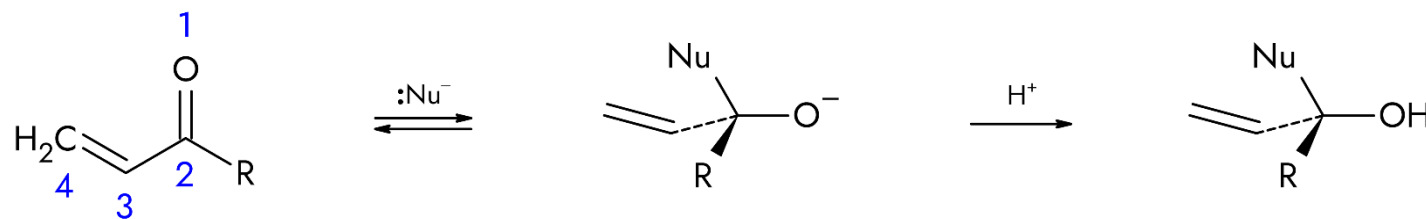


$\text{R} = \text{H}, \text{alkil}, \text{aryl}, \text{Cl}, \text{OR}', \text{OH}, \text{NR}'_2$

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

addycja nukleofilowa do α,β -nienasyconych aldehydów, ketonów i estrów

addycja do grupy karbonylowej: addycja-1,2

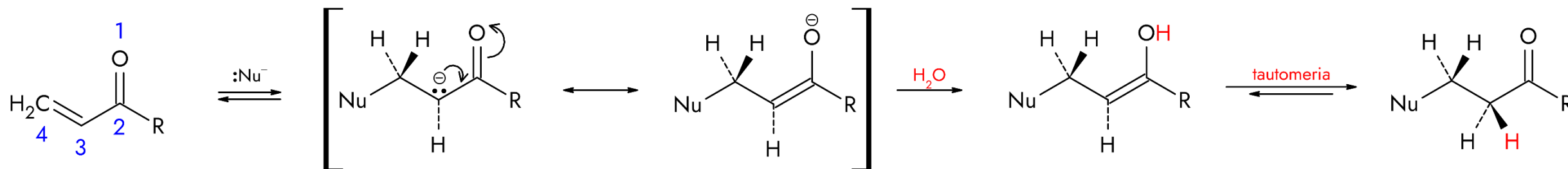


$\text{R} = \text{H}$, aldehydy
 $\text{R} \neq \text{H}$, ketony

Reakcje konkurencyjne:

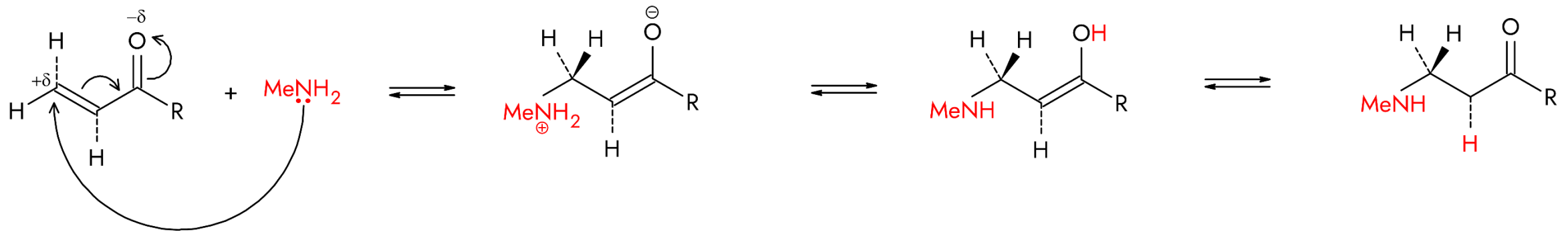
- rodzaj Nu;
- warunki reakcji;
- budowy zw. α,β -nienasyconego

addycja do układu sprzężonego: addycja-1,4



rodzaj addycji określa ten produkt,
keton to produkt następczy

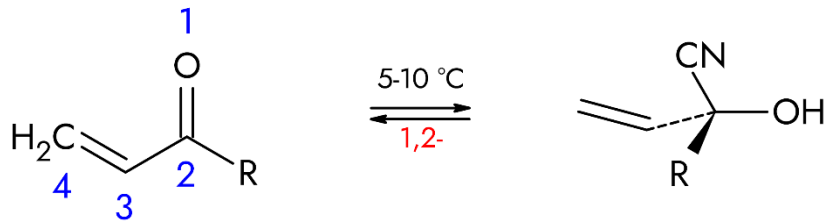
Addycja amin



Reagują:

- NH_3
 - reakcja wymaga podwyższonej temperatury
 - musi być prowadzona w reaktorze zamkniętym;
- aminy 1°;
- aminy 2°;

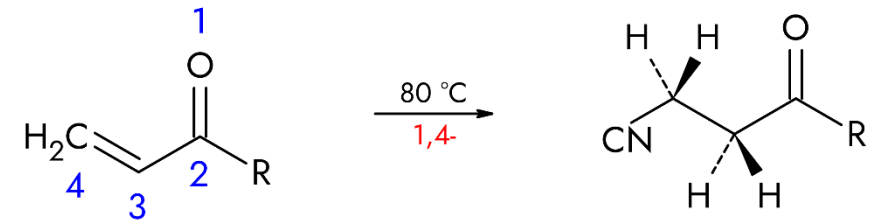
Addycja HCN



szybko, ale odwracalnie

addycja w warunkach kontroli kinetycznej

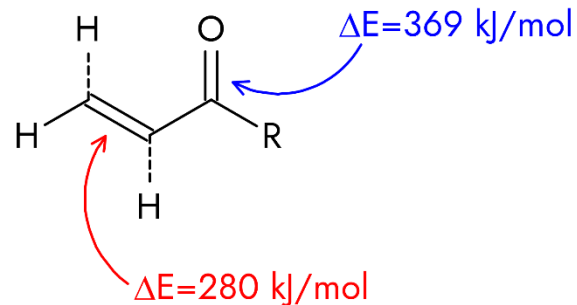
- przeważa produkt addycji-1,2;
- powstający szybciej



szybko, ale nieodwracalnie

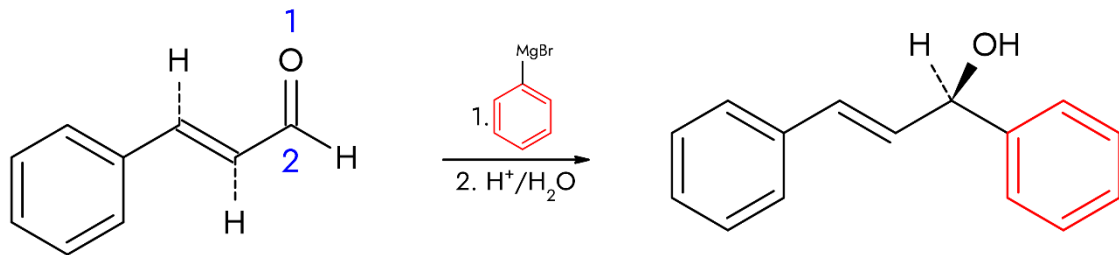
addycja w warunkach kontroli termodynamicznej

- przeważa produkt addycji-1,4;
- trwalszy termodynamicznie



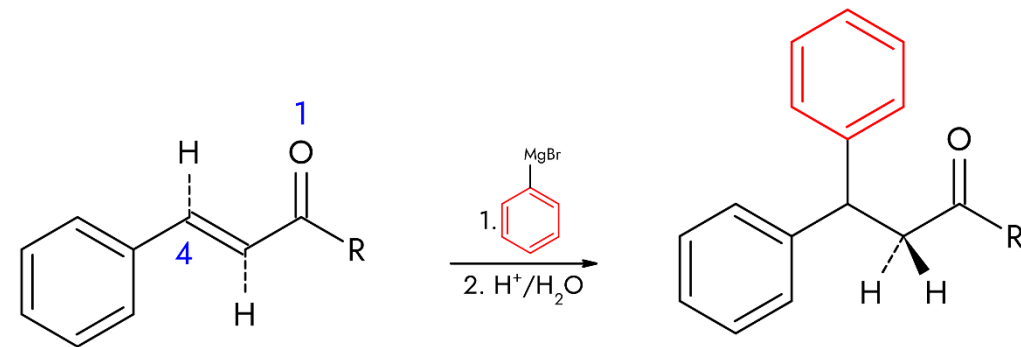
wiązanie C=O mocniejsze od C=C,
tj. trwalsze termodynamicznie

Addycja zw. Grignarda



aldehyd - większa reaktywność gr. $\text{C}=\text{O}$ niż w ketonie

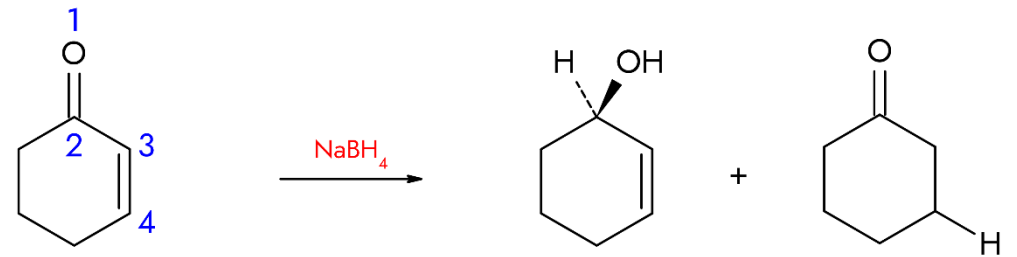
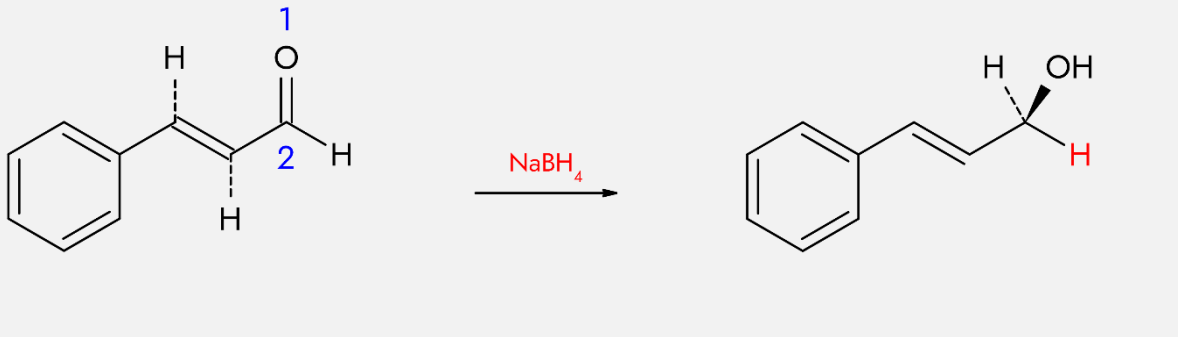
- jeżeli powstaje mieszanina produktów to przeważa produkt addycji-1,2



keton - mniejsza reaktywność gr. $\text{C}=\text{O}$ niż w aldehydzie

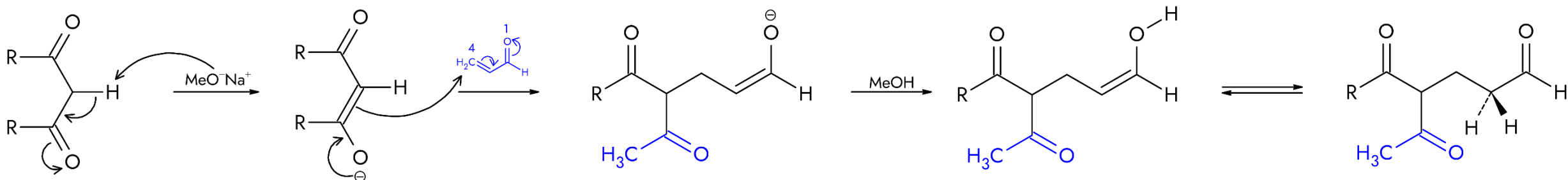
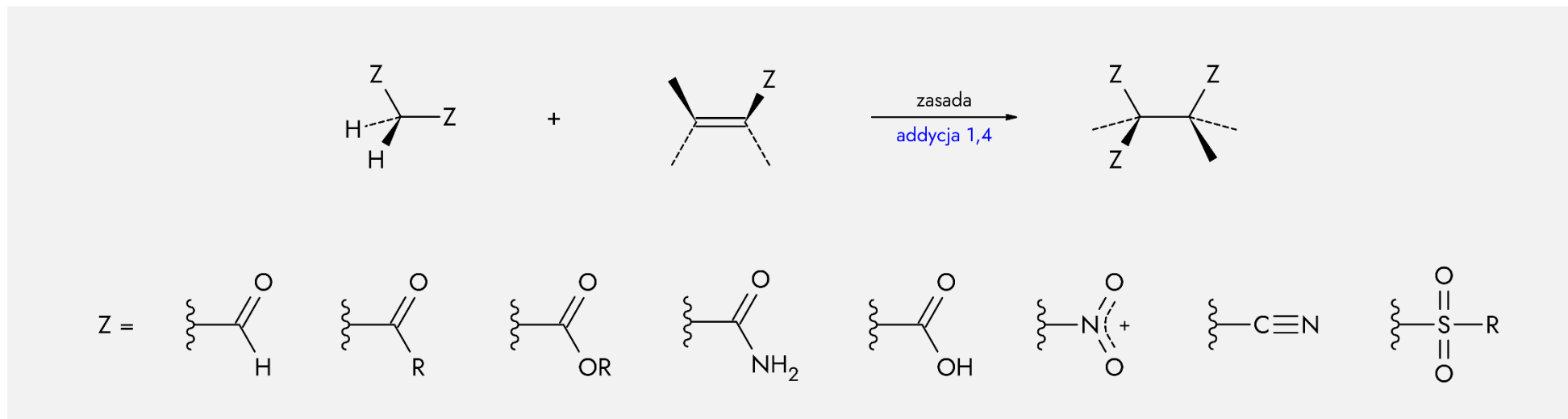
- jeżeli powstaje mieszanina produktów to przeważa produkt addycji-1,4

Addycja zw. wodoru

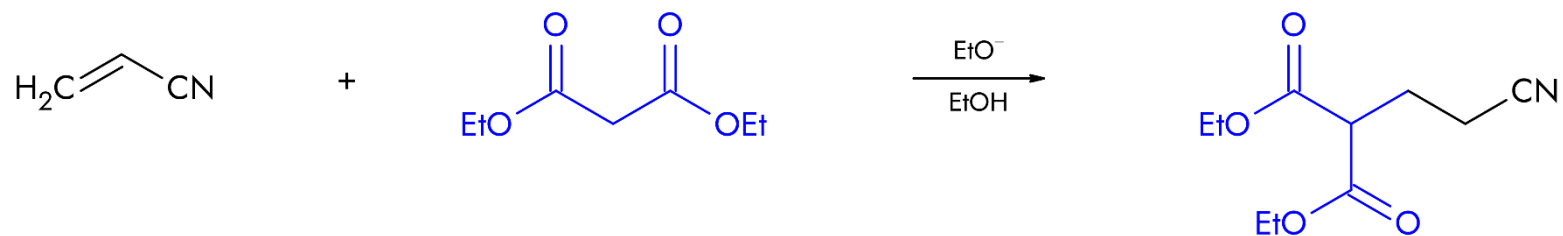
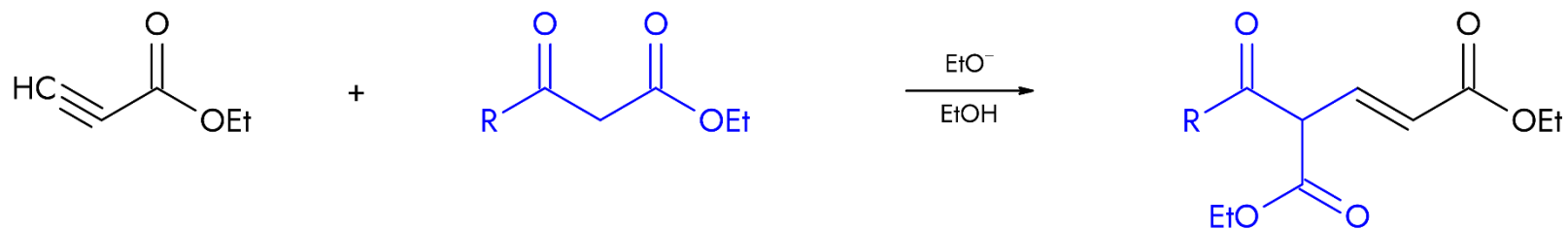


aldehyd reaktywniejszy niż keton – szybkość addycji-1,2 znacznie większa niż szybkość addycji-1,4

Reakcja Michaela



Reakcja Michaela



reakcja Michaela ma miejsce również z:

- estrami acetylenowymi;
- α,β -nienasyconymi nitrylami

Annelacja Robinsona

