

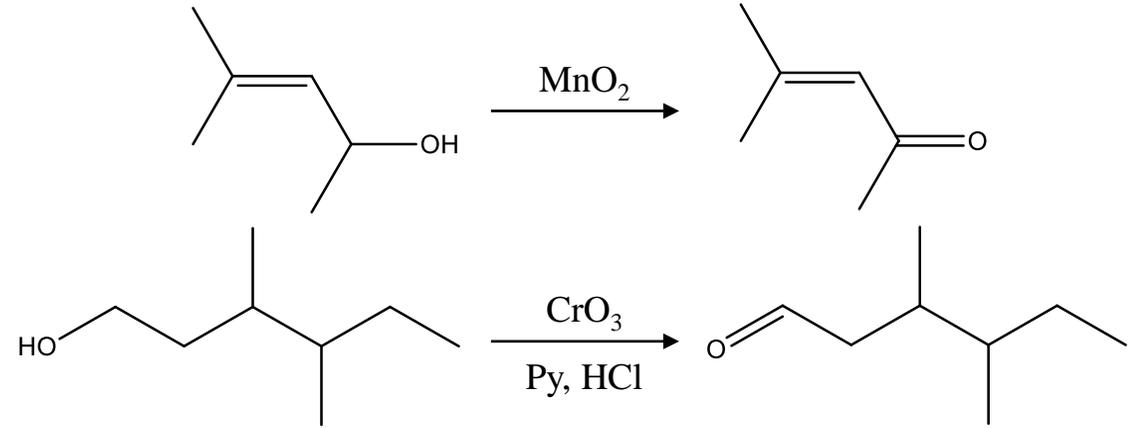
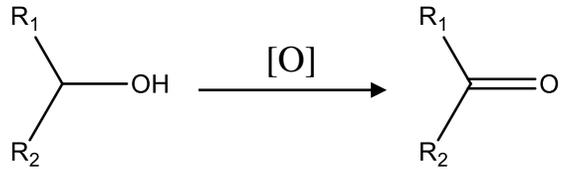
Кетоны и альдегиды,
нуклеофильное присоединение

Козлов Максим Игоревич

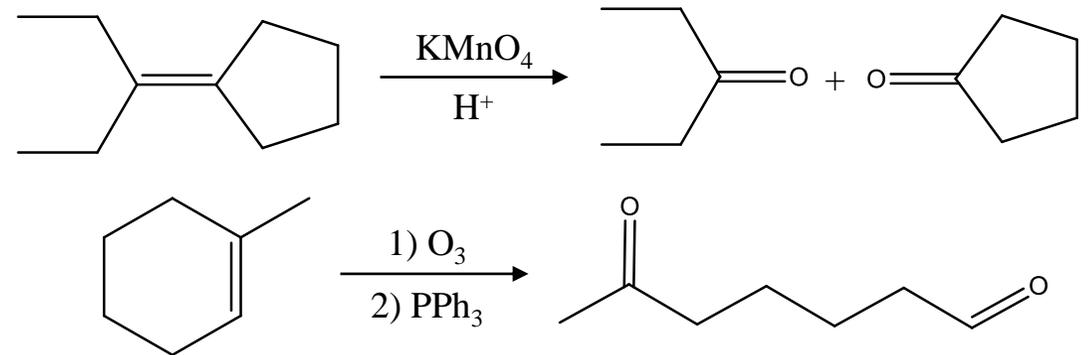
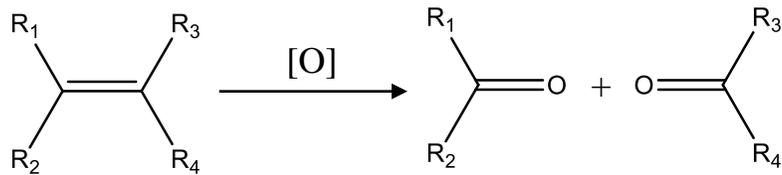
Москва, 2020

Получение карбонильных соединений

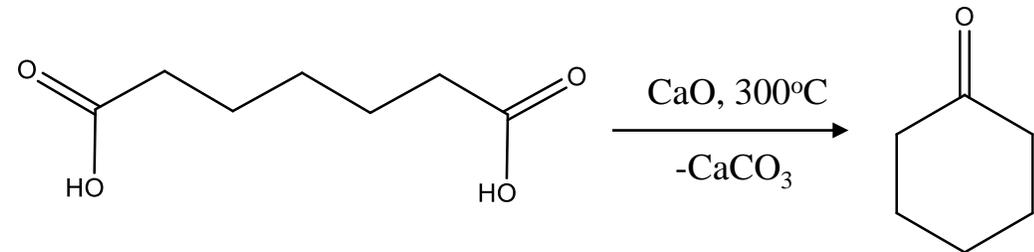
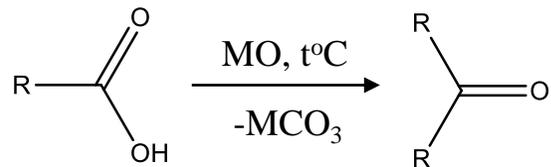
Окисление спиртов



Окисление алкенов

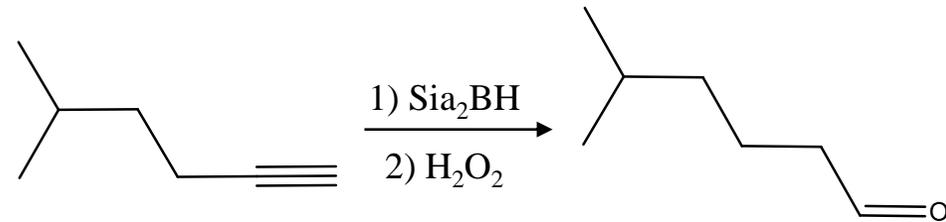
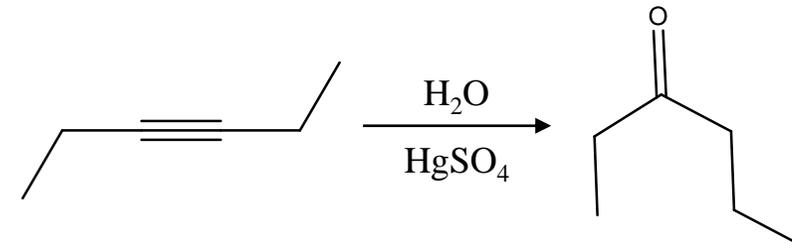
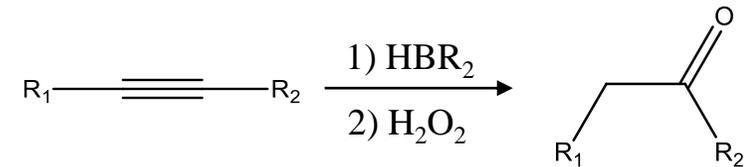
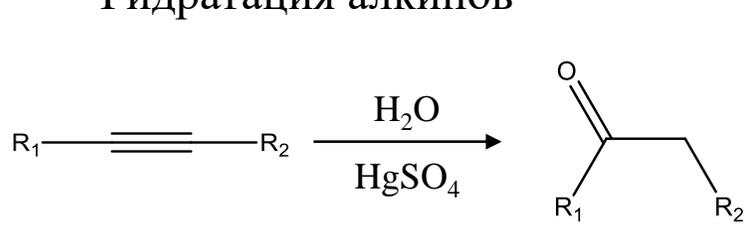


Пиролиз солей карбоновых кислот

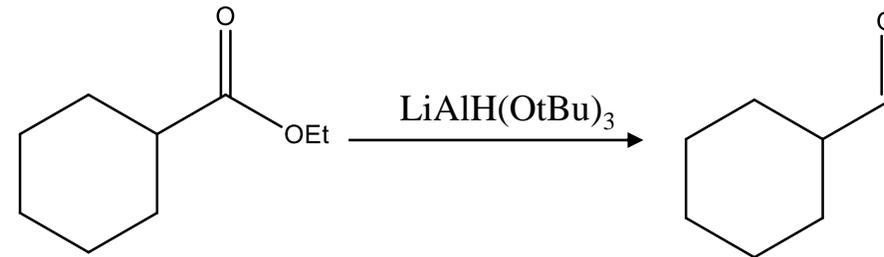
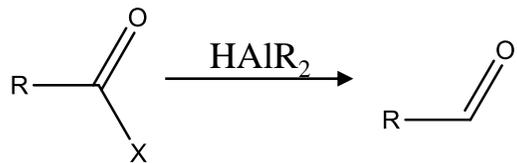


Получение карбонильных соединений

Гидратация алкинов



Восстановление производных карбоновых кислот

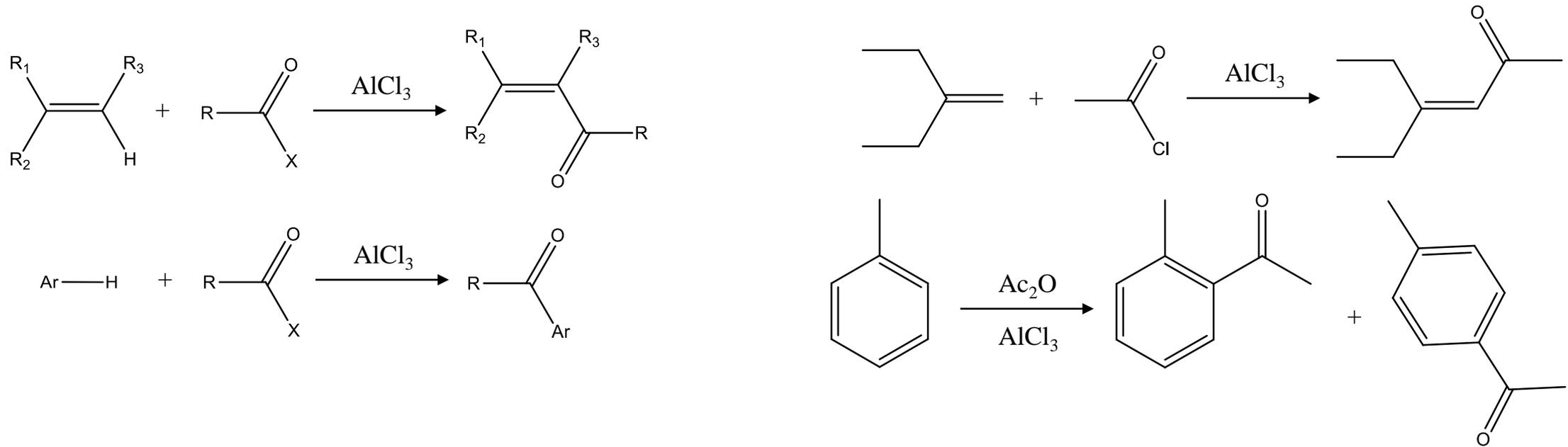


Получение карбонильных соединений

Гидроформилирование алкенов

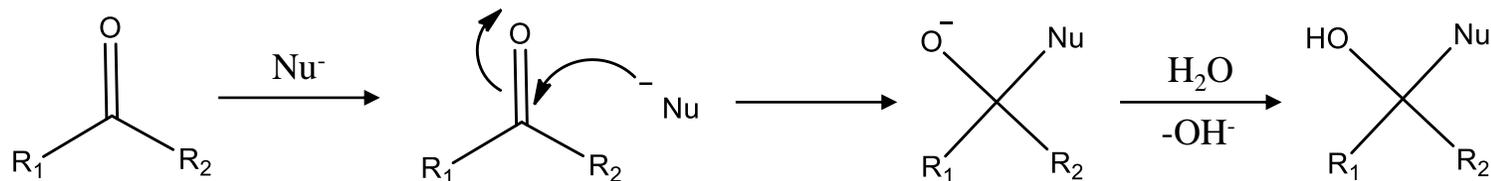


Ацилирование алкенов и ароматических соединений

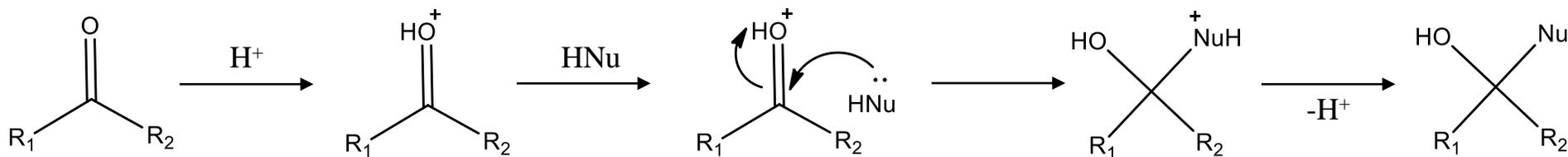


Реакции нуклеофильного присоединения

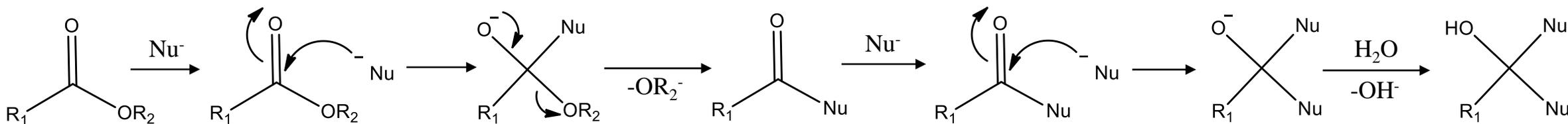
Механизм в щелочной среде



Механизм в кислой среде



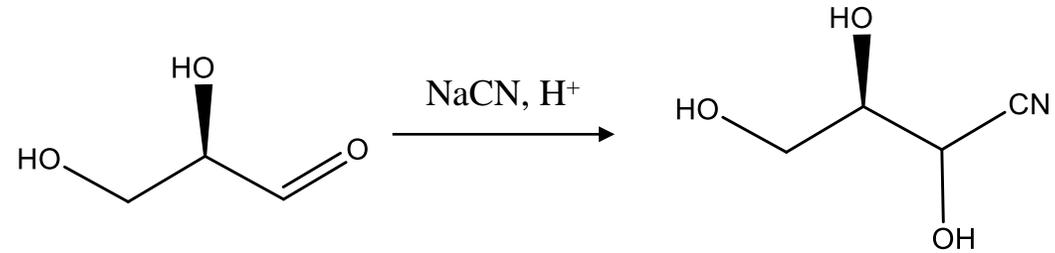
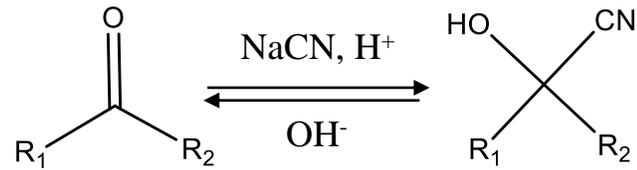
Аналогично в реакции нуклеофильного присоединения могут вступать сложные эфиры



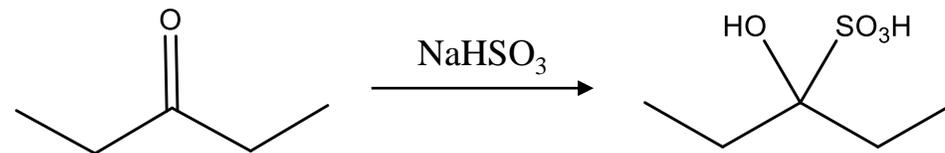
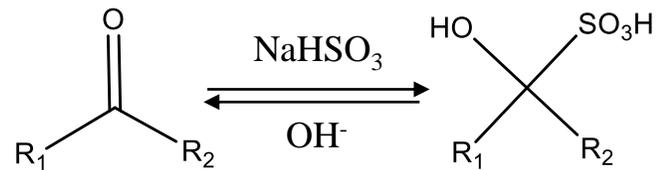
Сложные эфиры менее реакционноспособны, чем кетоны и альдегиды, поскольку из-за неподелённой пары электронов кислорода, электронная плотность в них выше. Кетоны менее реакционноспособны, чем альдегиды из-за меньшей стерической доступности и из-за эффекта гиперконъюгации алкильных заместителей.

Реакции нуклеофильного присоединения

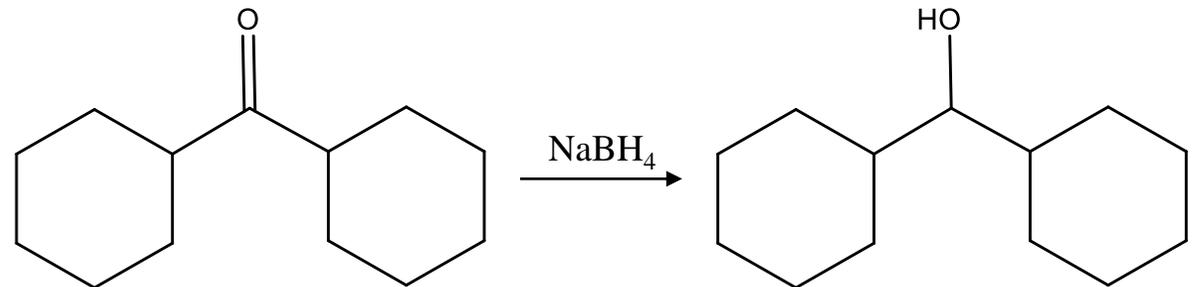
Присоединение цианидов



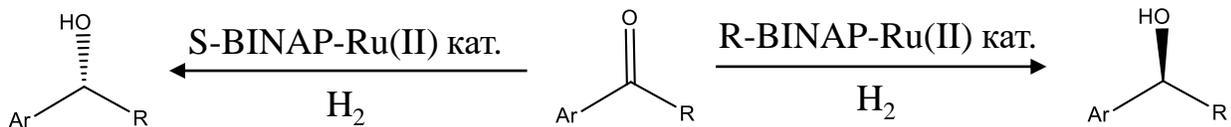
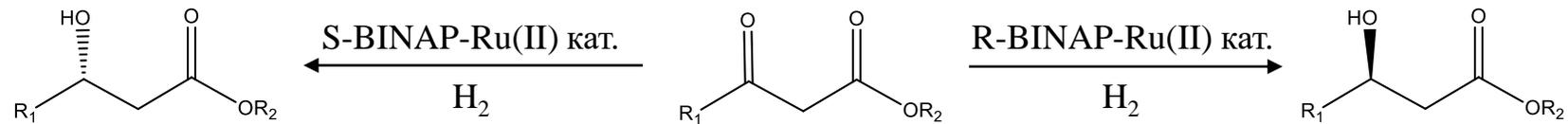
Присоединение гидросульфитов



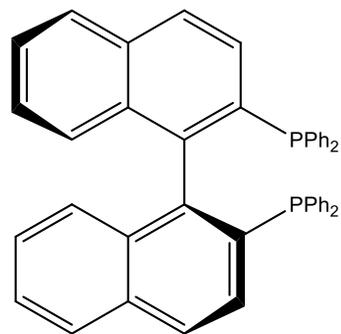
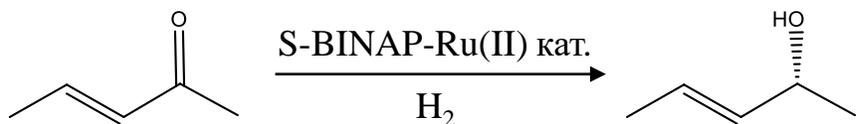
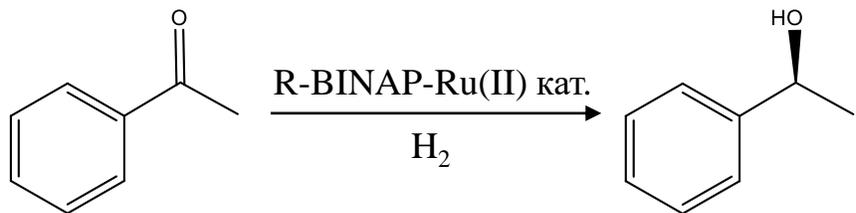
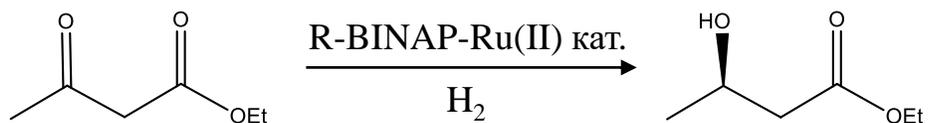
Восстановление комплексными гидридами



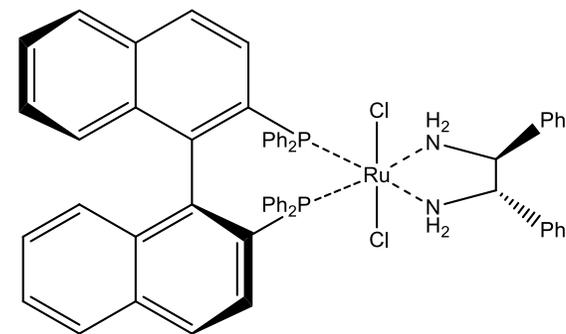
Восстановление по Нойори



Ar – ароматический или винильный заместитель

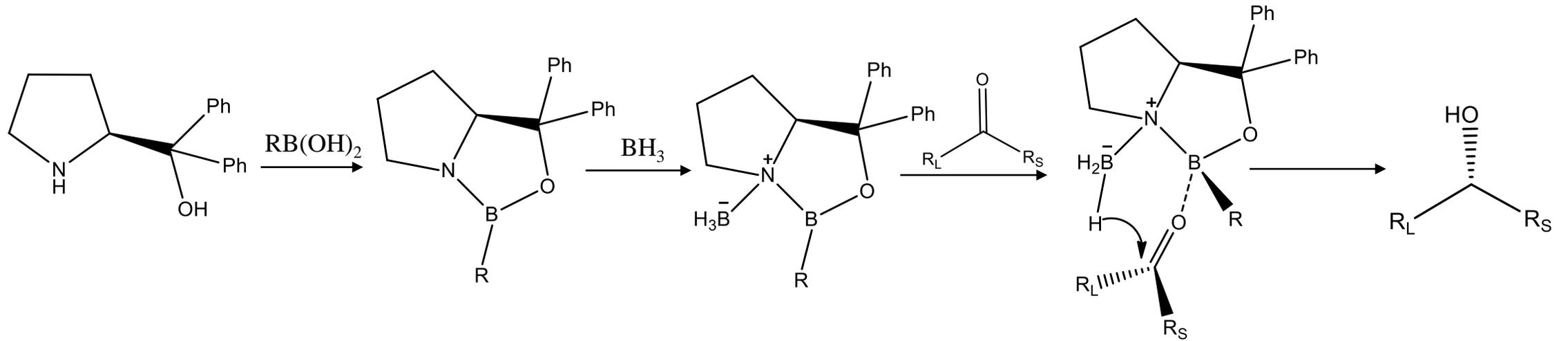


S-BINAP

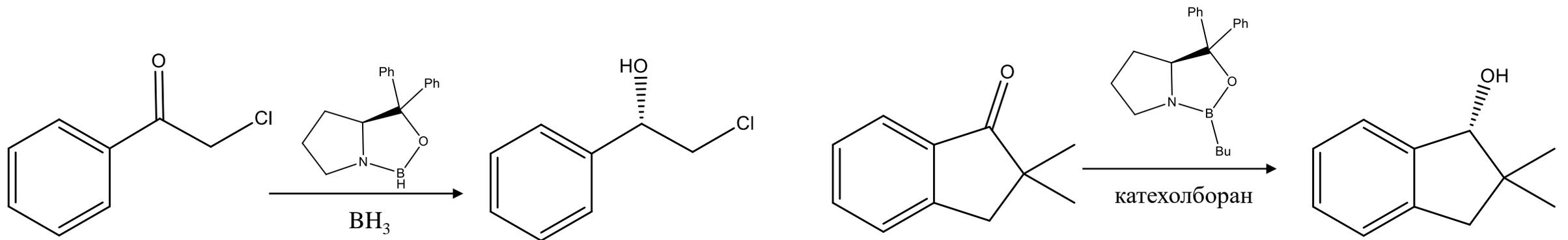


S-BINAP-Ru(II) кат.

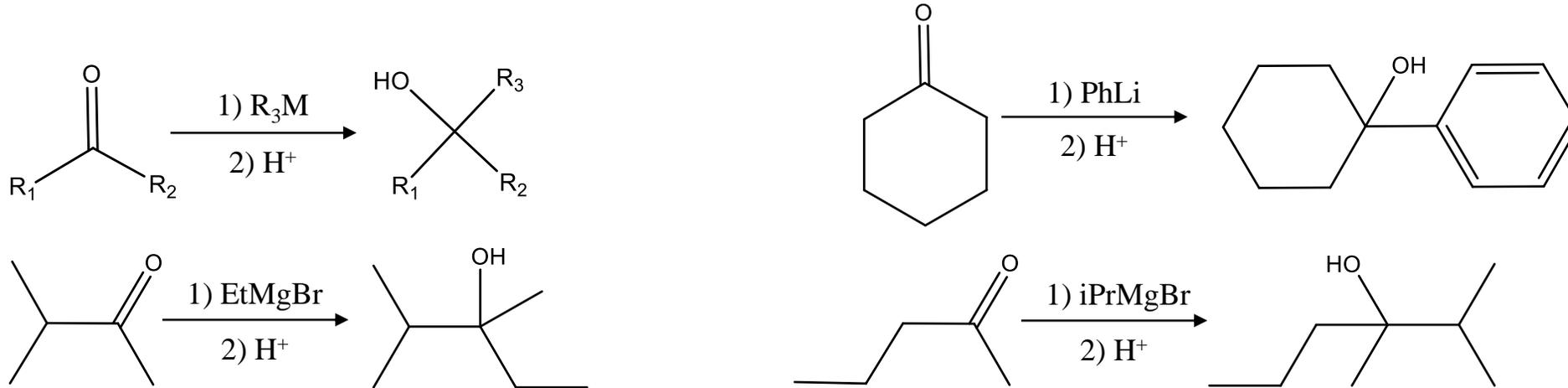
Реакция Кори-Бакши-Шибата



R_L и R_S – большой и маленький заместители.



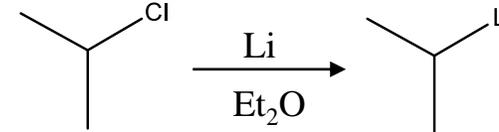
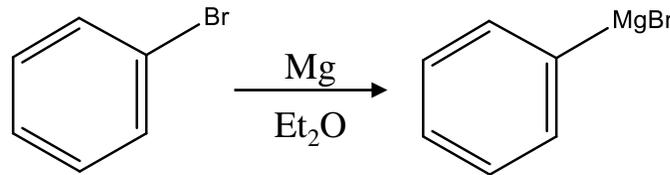
Присоединение металлоорганических соединений



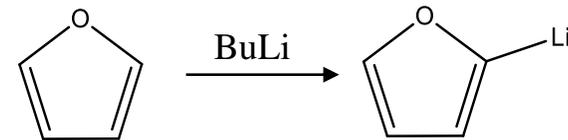
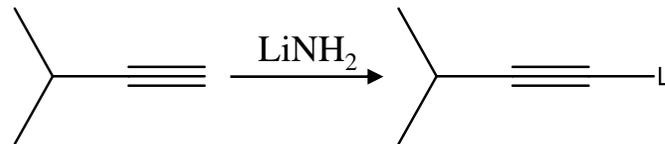
Магнийорганические соединения называют реактивами Гриньяра

Получение металлоорганических соединений:

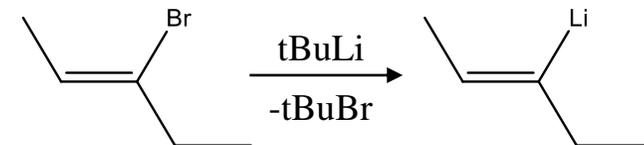
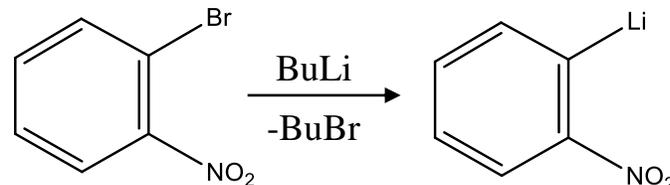
Внедрение по связи C-Hal:



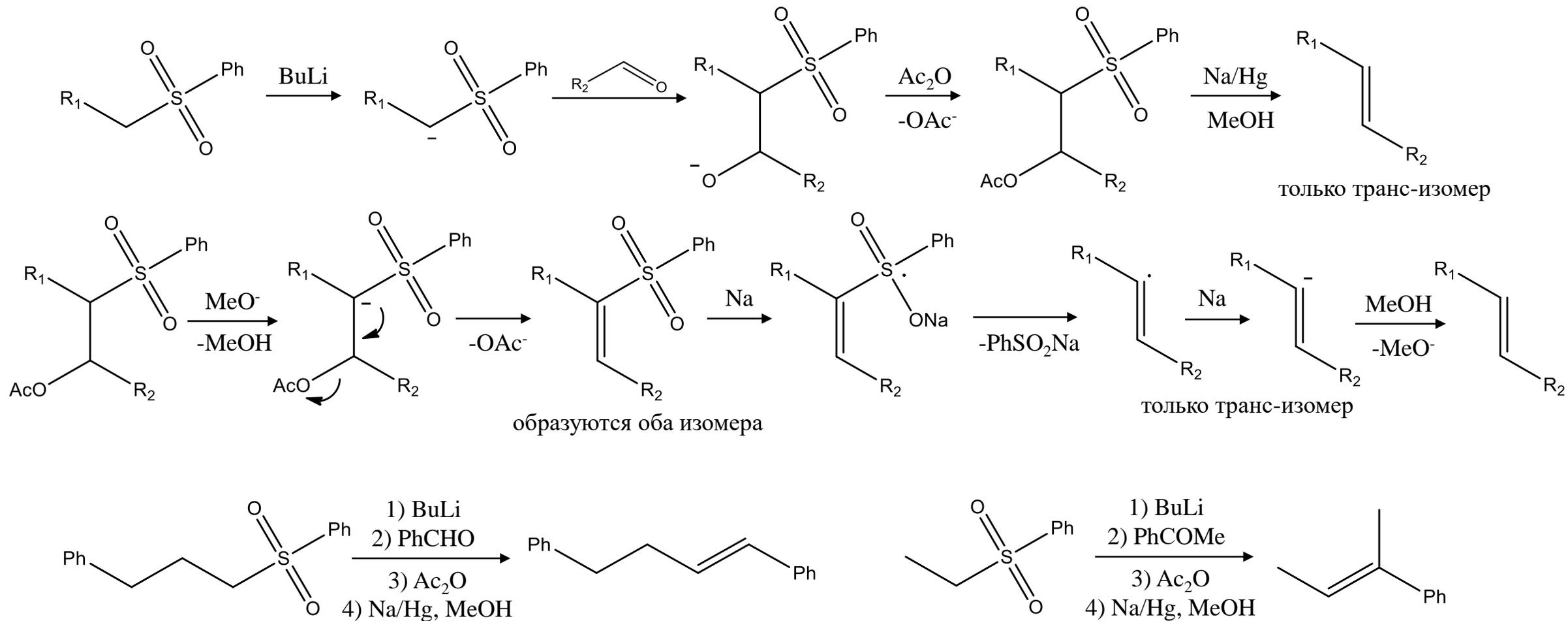
Металлирование:



Переметаллирование:

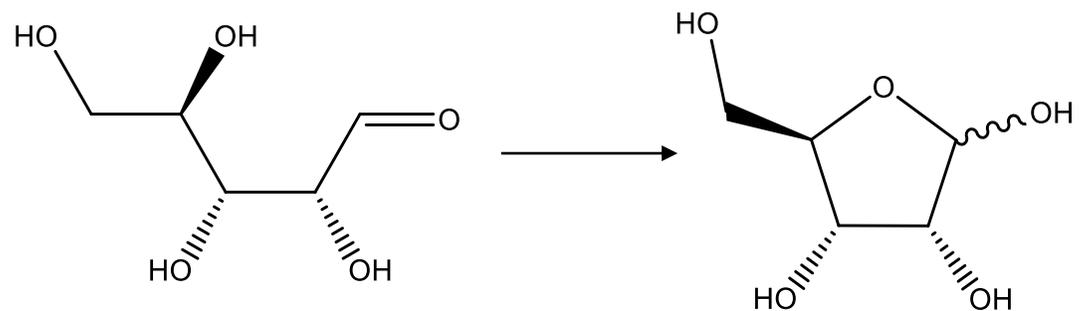
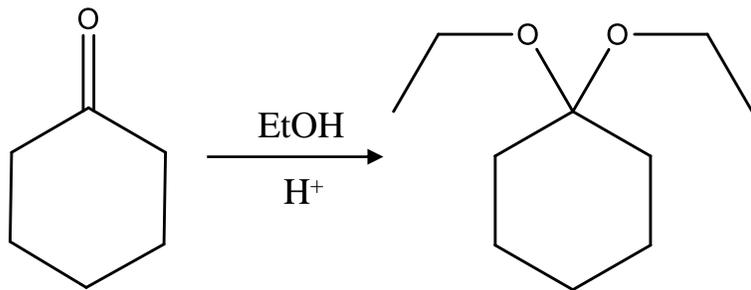
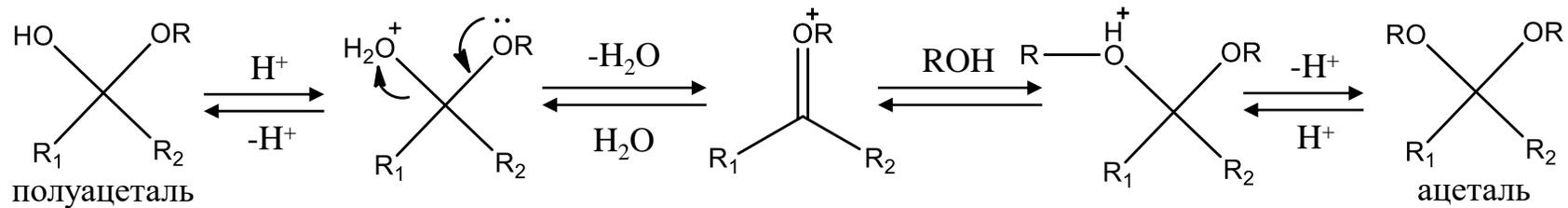
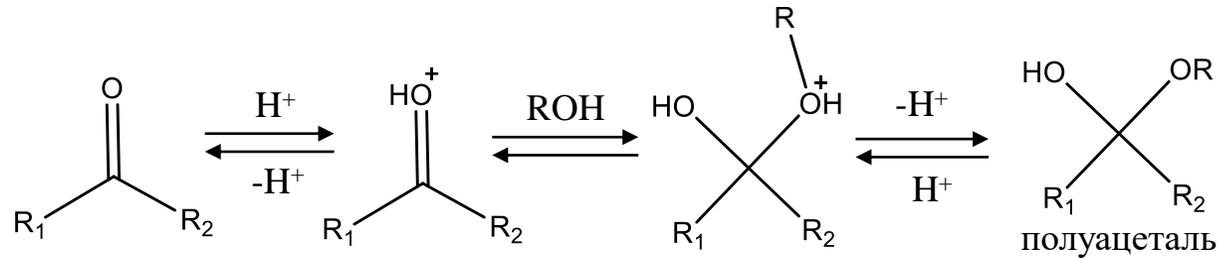
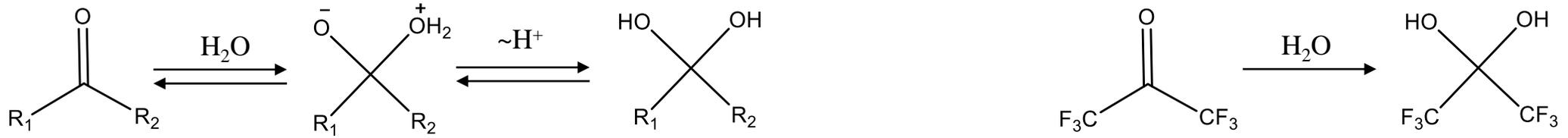


Элиминирование Жюлиа



В качестве восстановителя может быть использован SmI_2 в присутствии основания. Аналогично можно получать три- и тетразамещённые алкены. Если в реакцию вступает дизамещённый сульфон, то сначала происходит его восстановление, а затем элиминирование ацетата и предсказать конфигурацию продукта невозможно.

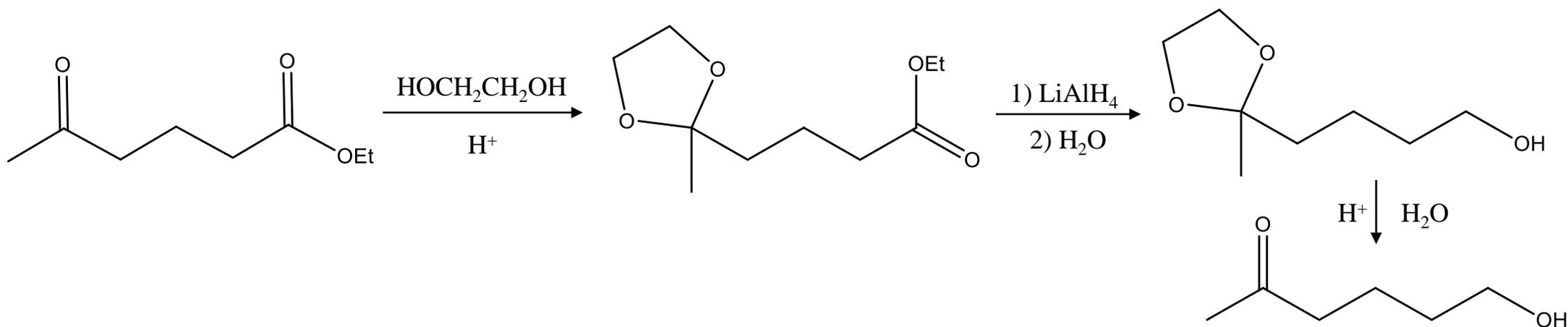
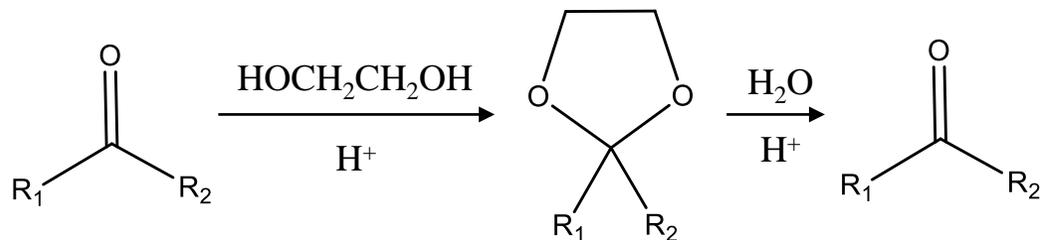
Присоединение воды и спиртов



Реакции имеют равновесный характер, и равновесие обычно смещено в сторону исходных карбонильных соединений, кроме самых активных кетонов и альдегидов или случаев, когда возможно образование циклических ацеталей или полуацеталей. При образовании ацеталей равновесие смещают отгонкой воды.

Ацетальная защита

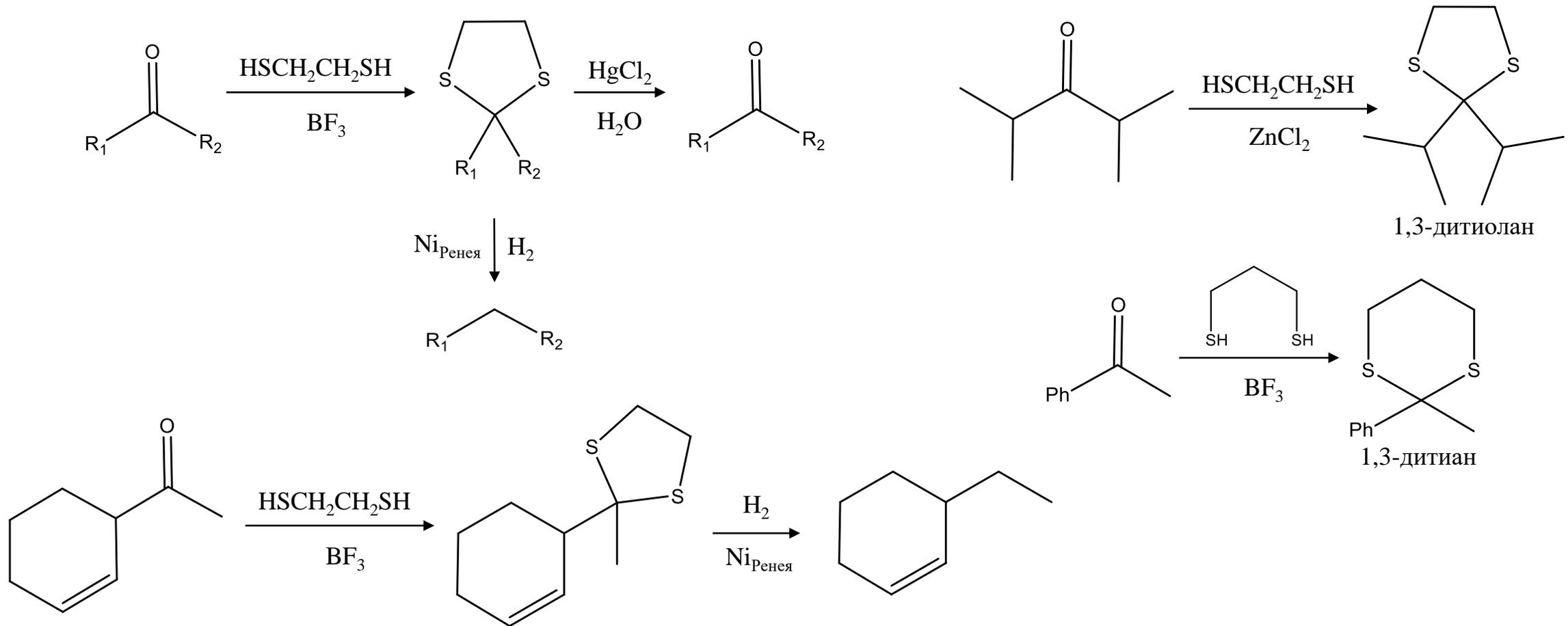
Ацетали устойчивы к действию нуклеофилов, поэтому кетоны и альдегиды превращают в ацетали, чтобы провести реакцию с какой-то другой функциональной группой в молекуле.



Чтобы селективно восстановить сложноэфирную группу в присутствии кетона, нужно «защитить» кетон, провести восстановление и затем удалить защиту. Удаление защиты происходит в кислой среде, в избытке воды.

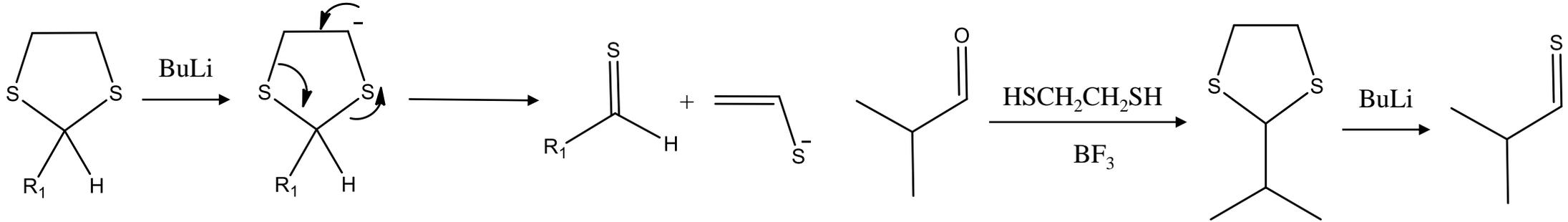
Тиоацетали

Аналогично ацеталям кетоны способны образовывать тиоацетали. Образование тиоацеталей катализируется кислотами Льюиса BF_3 или ZnCl_2 , снимают защиту, добавляя соли ртути. Кроме того тиоацетали легко восстанавливаются

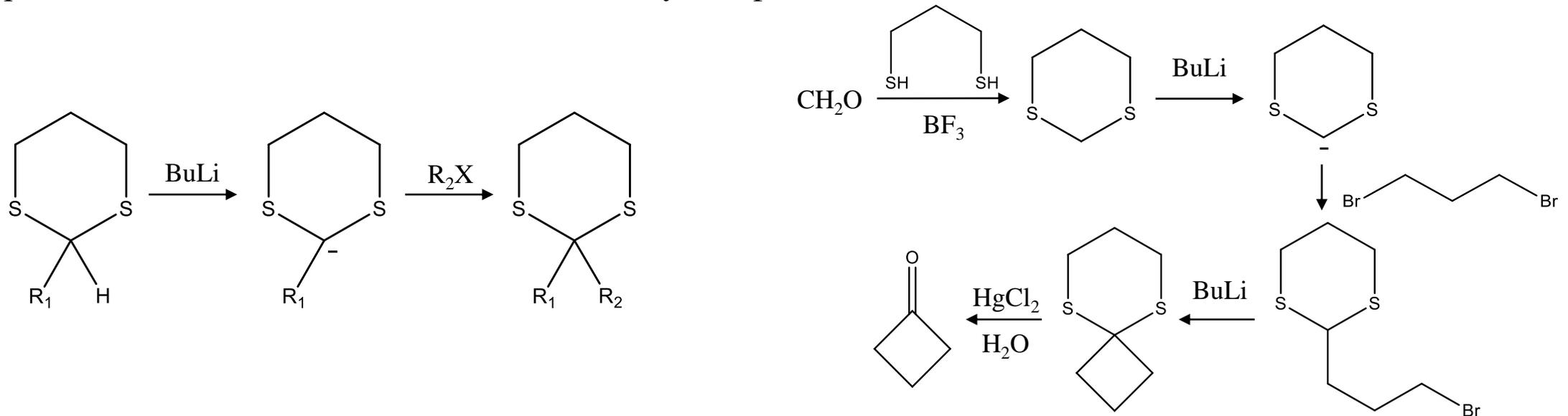


Тиоацетали

Свободные d-орбитали серы способны стабилизировать анион в соседнем положении. В случае пятичленных тиоацеталей (1,3-дителианов) происходит элиминирование с образованием тиокетонов или тиоальдегидов.

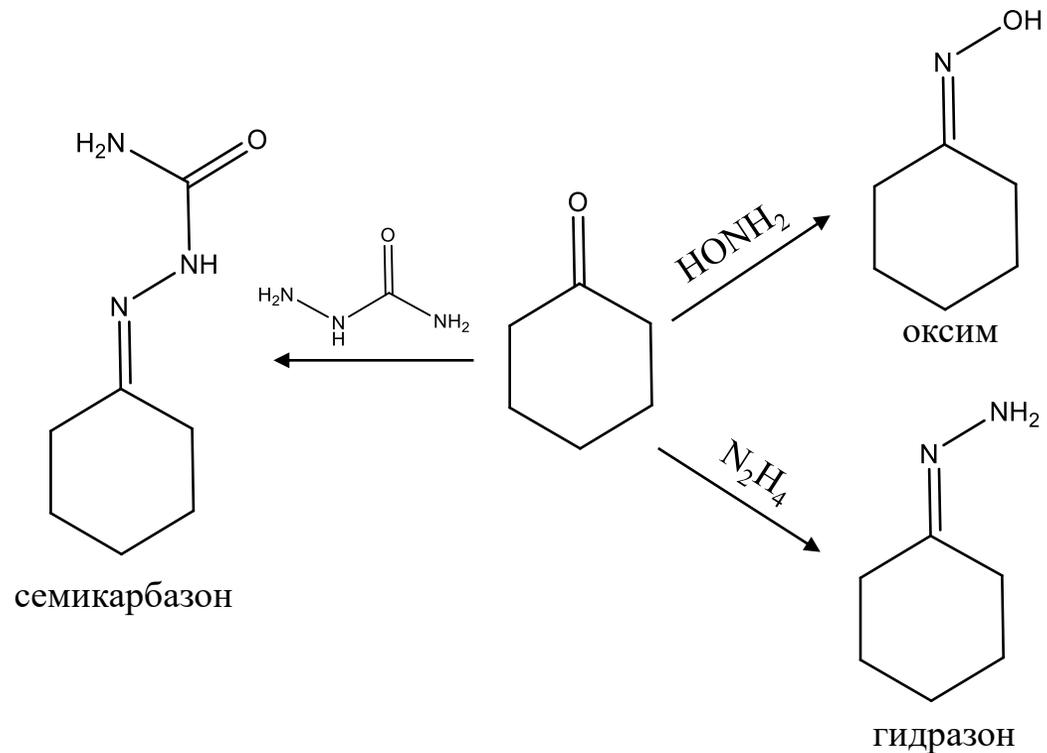
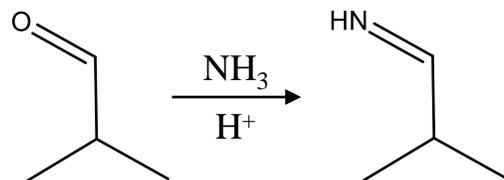
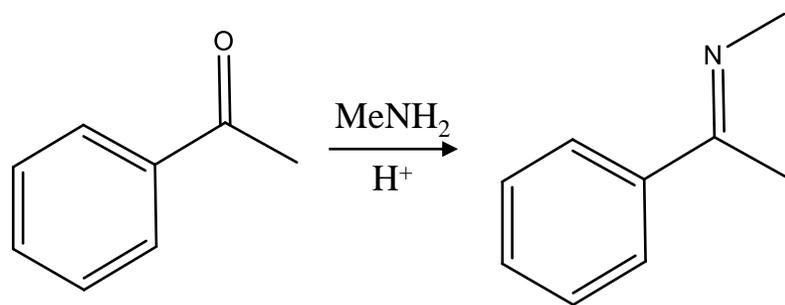
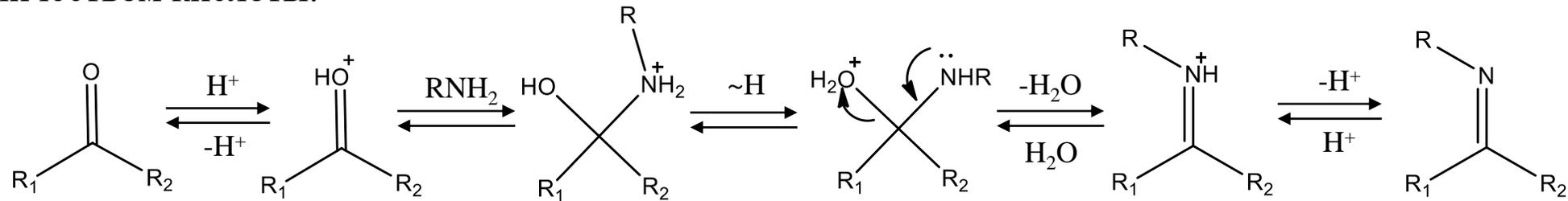


В случае шестичленных тиоацеталей (1,3-дитианов) образуется устойчивое металлоорганическое соединение, которое можно использовать дальше в качестве нуклеофила.



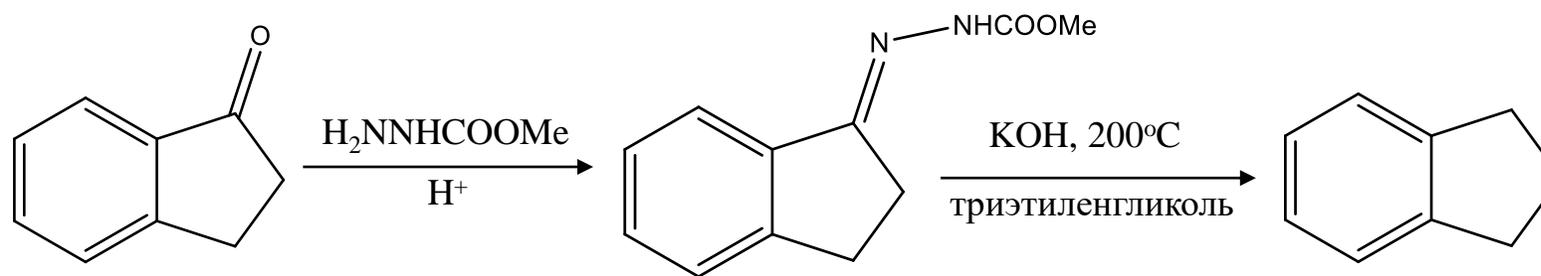
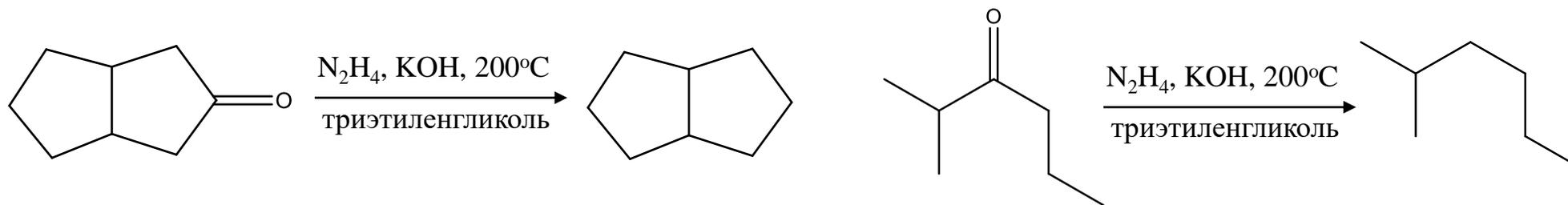
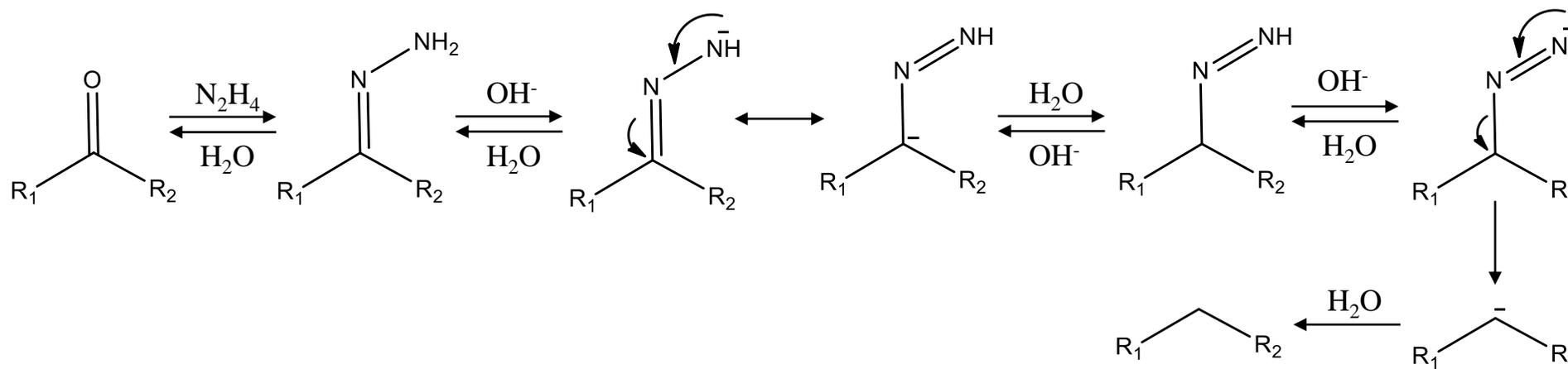
Реакция с аминами

При реакции кетонов с первичными аминами образуются имины. Реакция катализируется небольшим количеством кислоты.



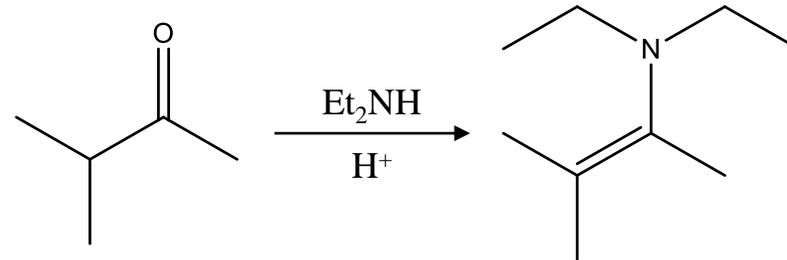
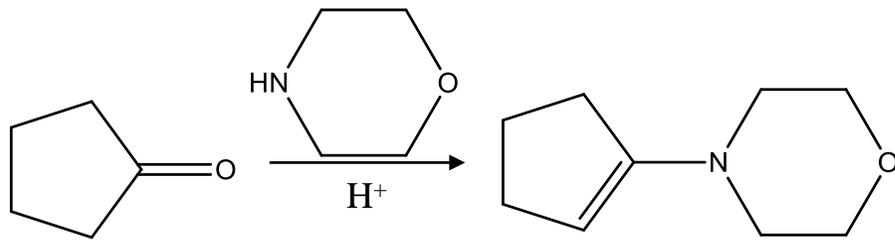
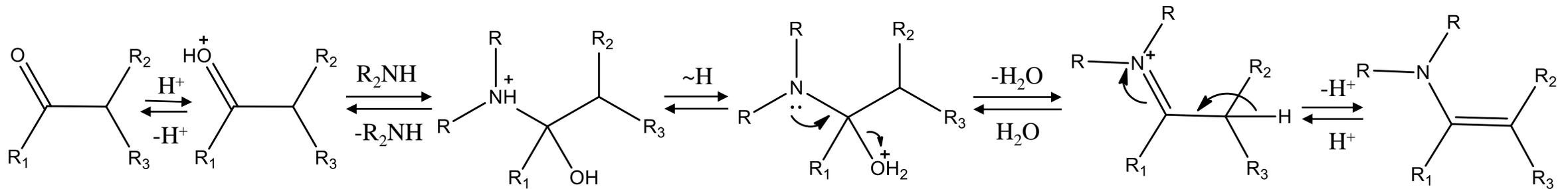
Восстановление по Кижнеру-Вольфу

Гидразоны восстанавливаются в щелочной среде при нагревании до алканов.

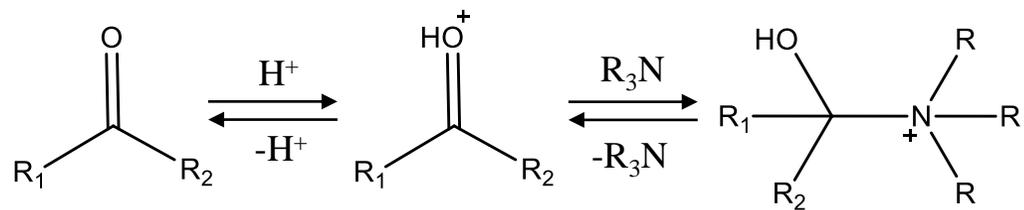


Реакция с аминами

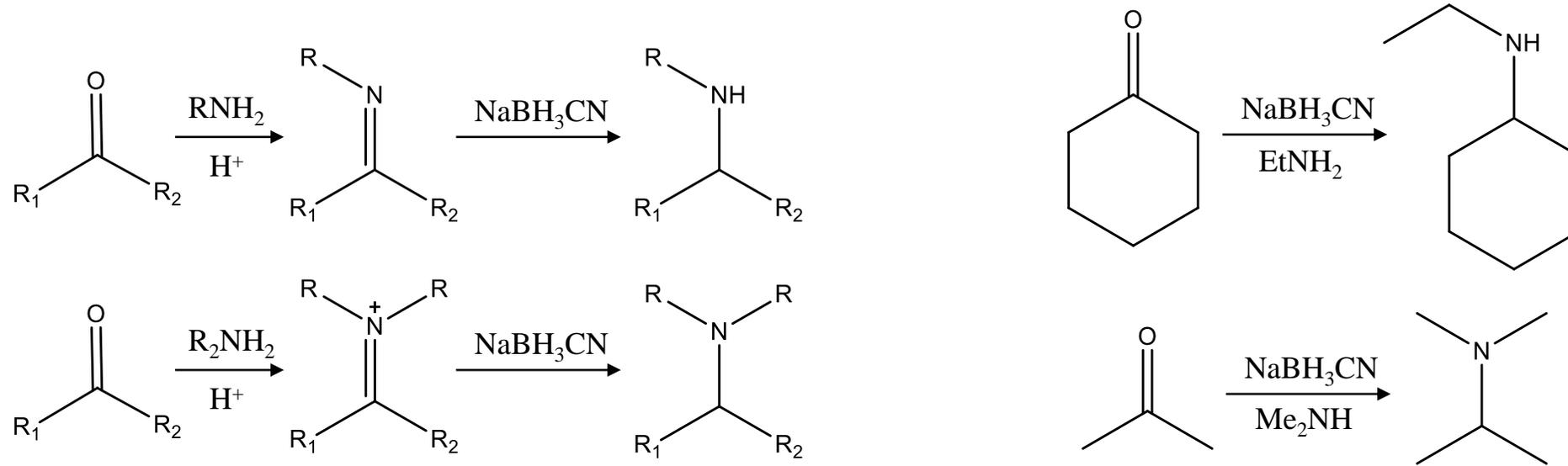
При реакции кетонов со вторичными аминами образуются енамины. Реакция катализируется небольшим количеством кислоты.



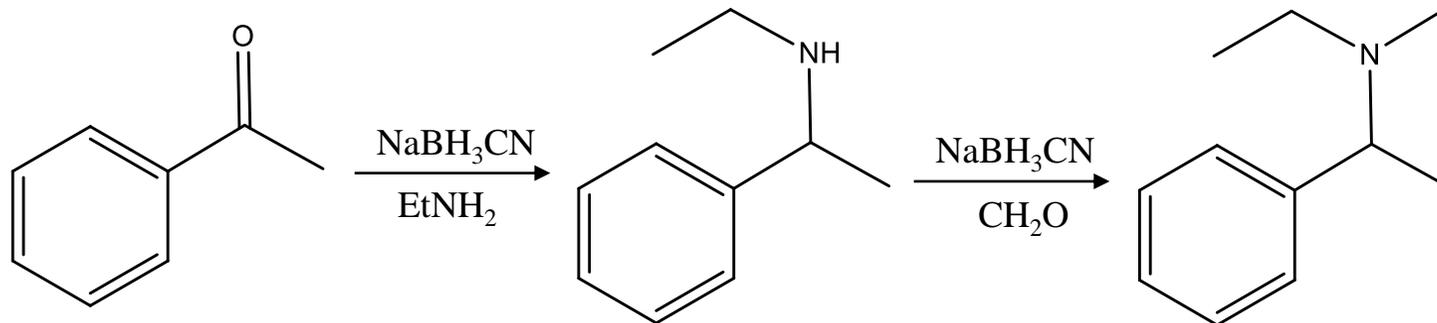
Третичные амины с кетонами не реагируют.



Восстановительное аминирование

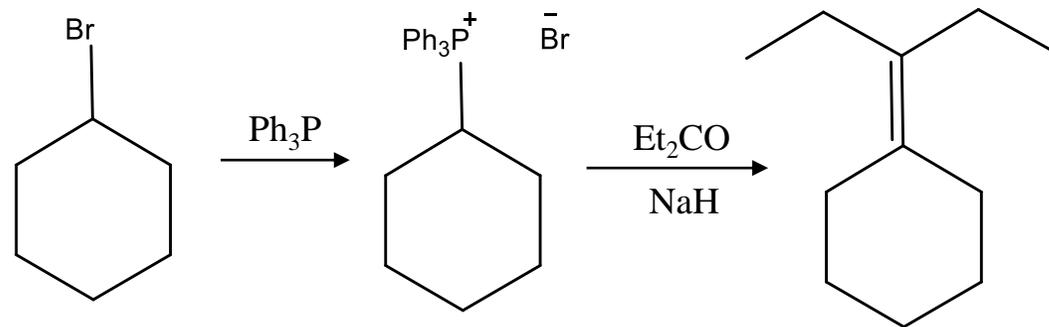
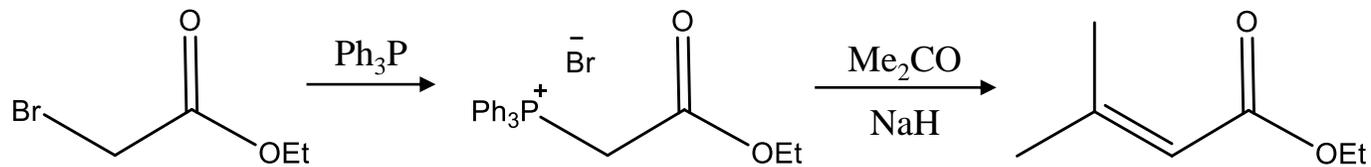
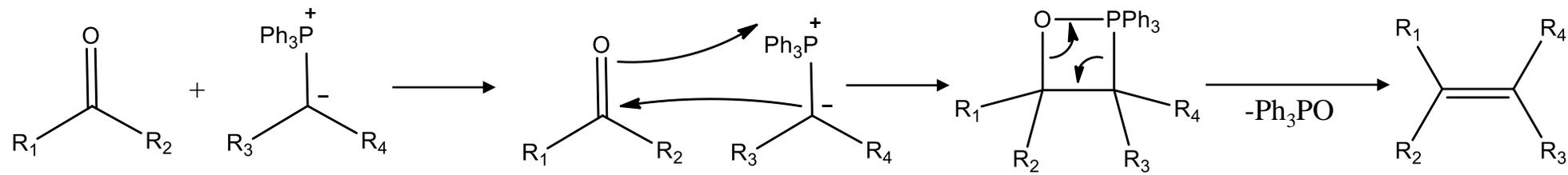
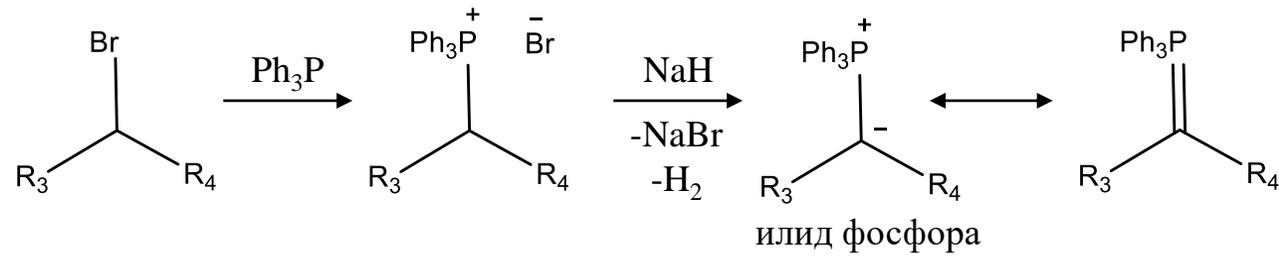


При $pH \approx 6$ кетоны не восстанавливаются $NaBH_3CN$, а имины восстанавливаются, поэтому реагенты можно добавлять одновременно.



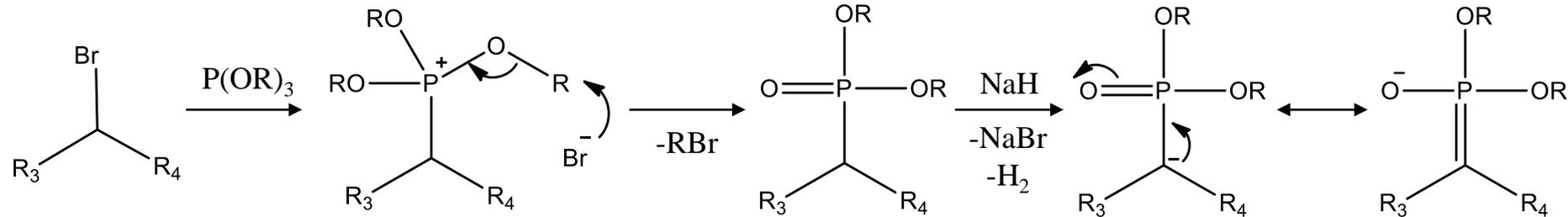
Реакция Виттига

Реакция кетонов и альдегидов с илидами фосфора, приводящая к образованию алкенов.

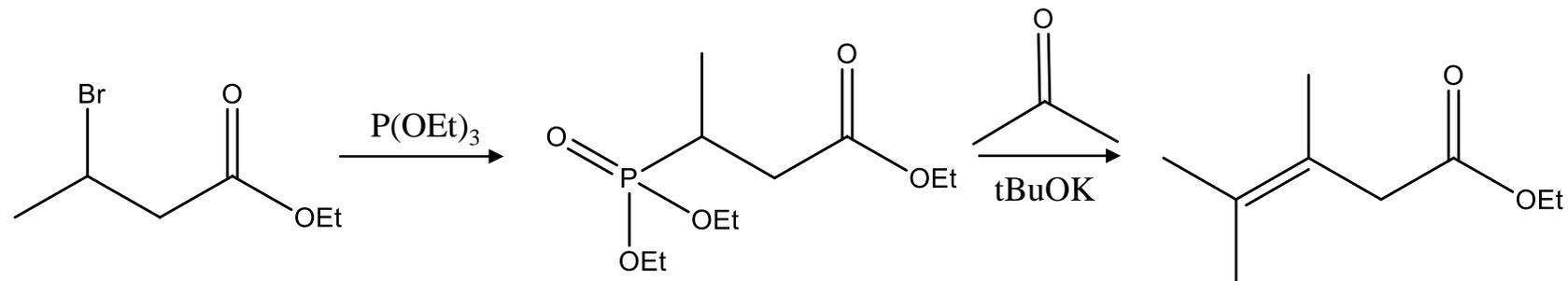
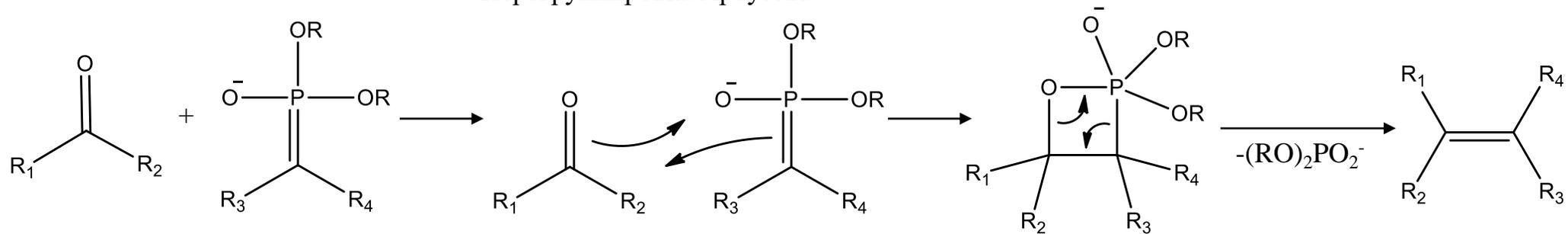


Реакция Хорнера

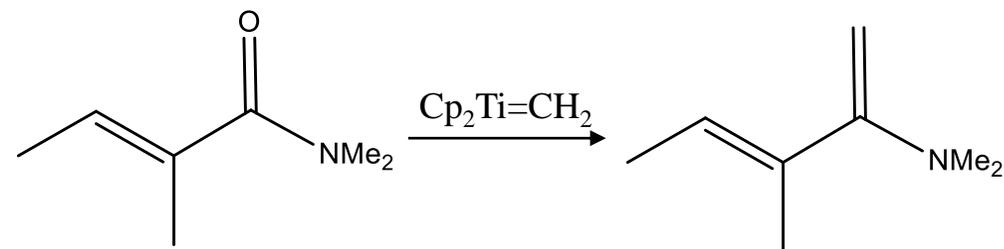
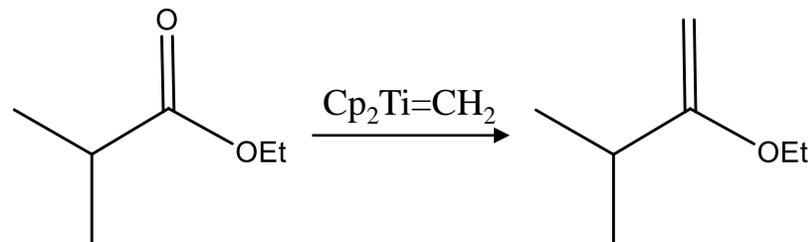
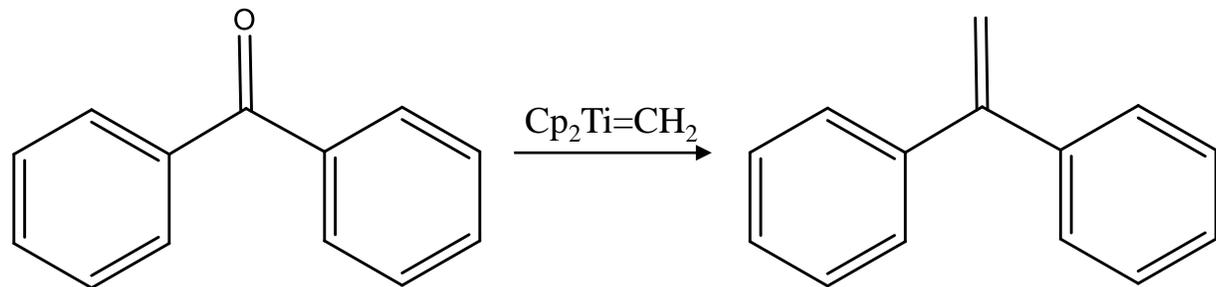
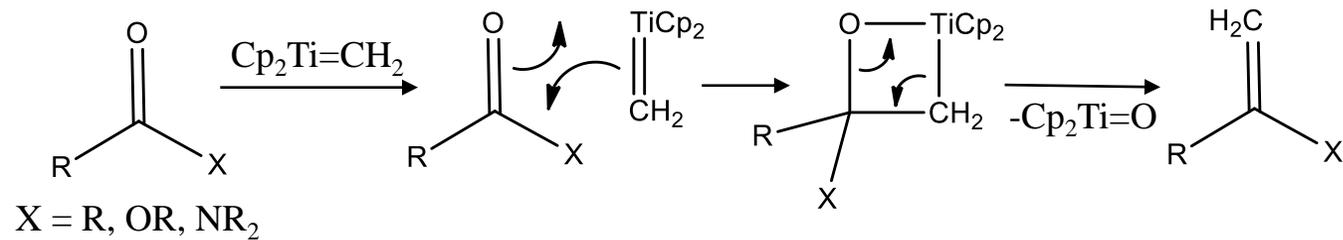
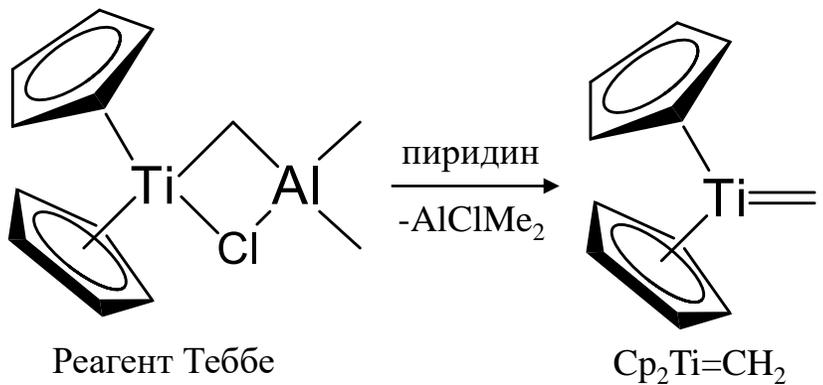
Модификация реакции Виттига, в которой вместо илидов фосфора используют фосфонаты. Фосфонаты получают с помощью перегруппировки Арбузова.



Перегруппировка Арбузова



Реакция Теббе



В реакцию Теббе в отличие от двух предыдущих вступают так же производные карбоновых кислот – эфиры и амиды.

Реакция Кори-Чайковского

