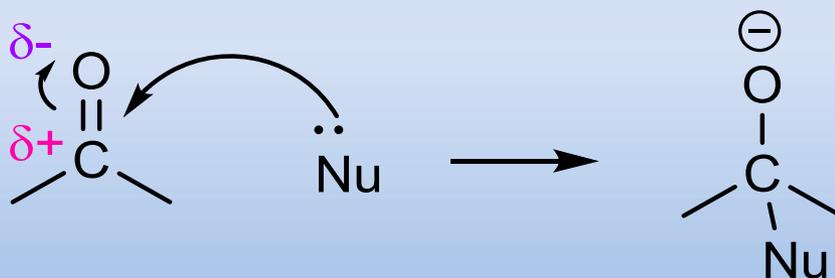


Дисциплина: Дополнительные главы органической химии

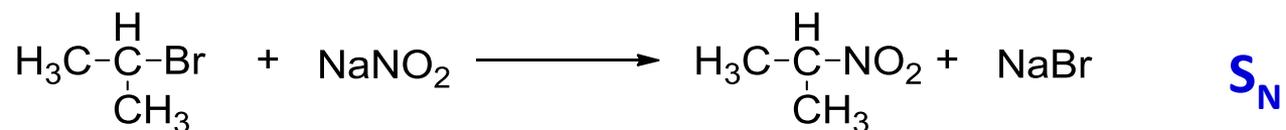
Реакции нуклеофильного присоединения

Преподаватель – Сарычева
Тамара Александровна, к.х.н.,
доцент научно-
образовательного центра Н.М.
Кижнера ТПУ



Нуклеофильные реакции (N) (Ad_N ; S_N).

Нуклеофил – любящий ядро (нуклео – ядро, фил – любить).



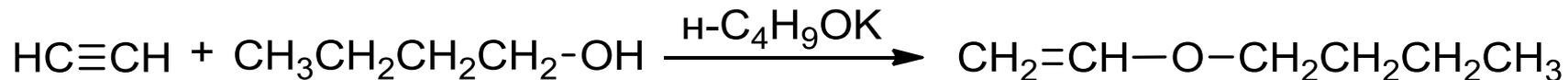
В нуклеофильных реакциях реагент (нуклеофил) имеет на одном из атомов свободную пару электронов и является:

- 1) нейтральной молекулой (H_2O , ROH , NH_3 , RNH_2) или
- 2) анионом (Hal^- , OH^- , RO^- , RS^- , RCOO^- , R^- , CN^- , и др.).

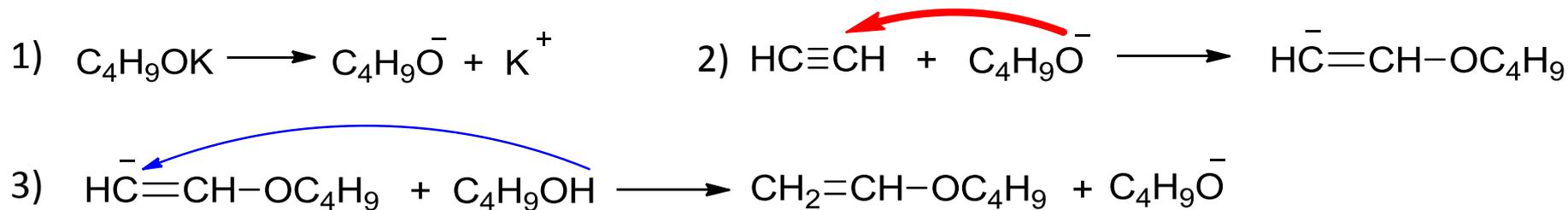
Все нуклеофилы – основания Льюиса. Нуклеофил атакует в субстрате атом с наименьшей электронной плотностью (т.е. с частичным или полным положительным зарядом). При этом новая связь образуется за счет электронной пары нуклеофила, а старая претерпевает гетеролитический разрыв.

Нуклеофильное присоединение к алкинам

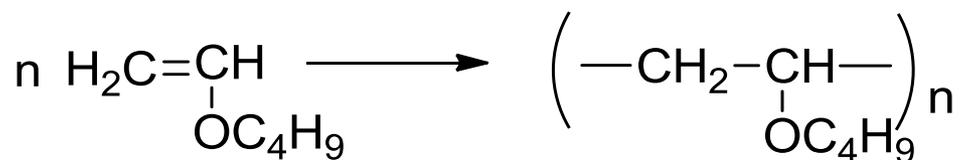
1. Присоединение спиртов



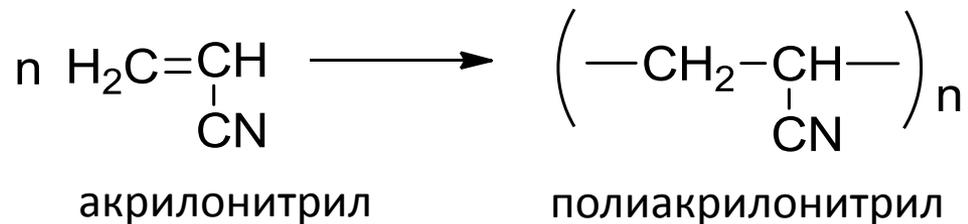
Механизм реакции



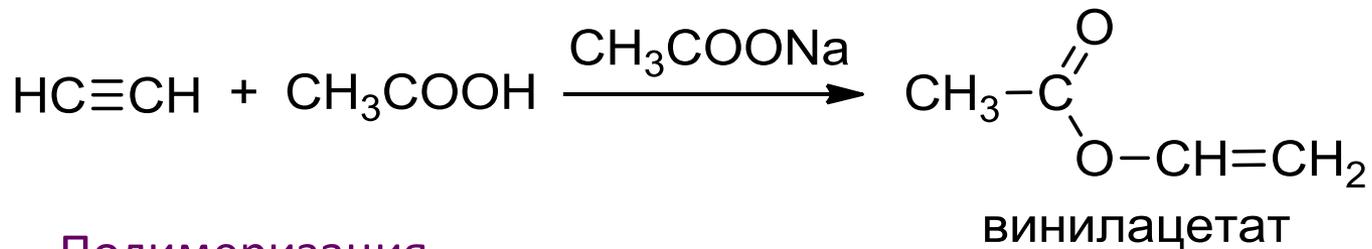
Полимеризация



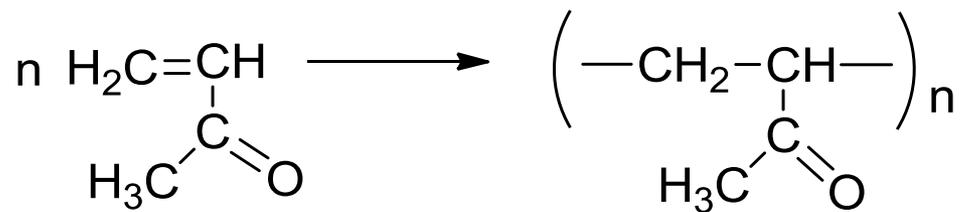
2. Присоединение HCN



3. Присоединение карбоновых кислот



Полимеризация



винилацетат

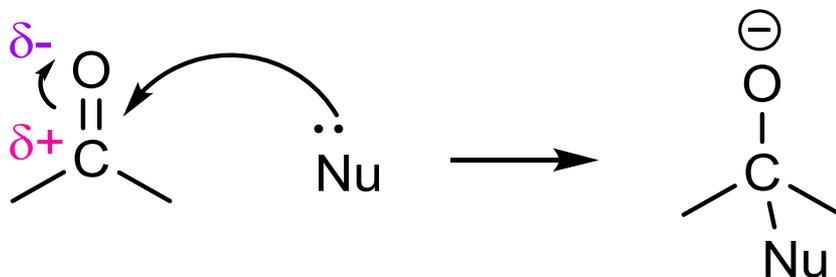
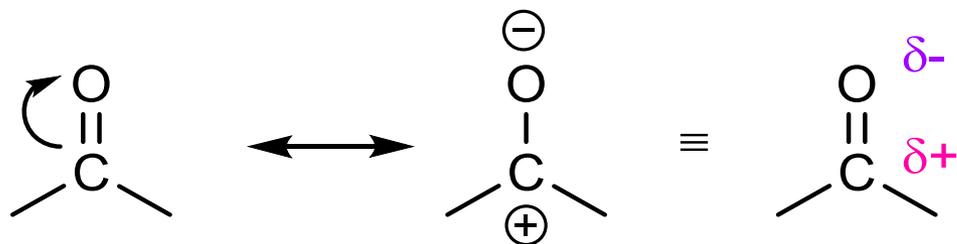
поливинилацетат

Клей ПВА



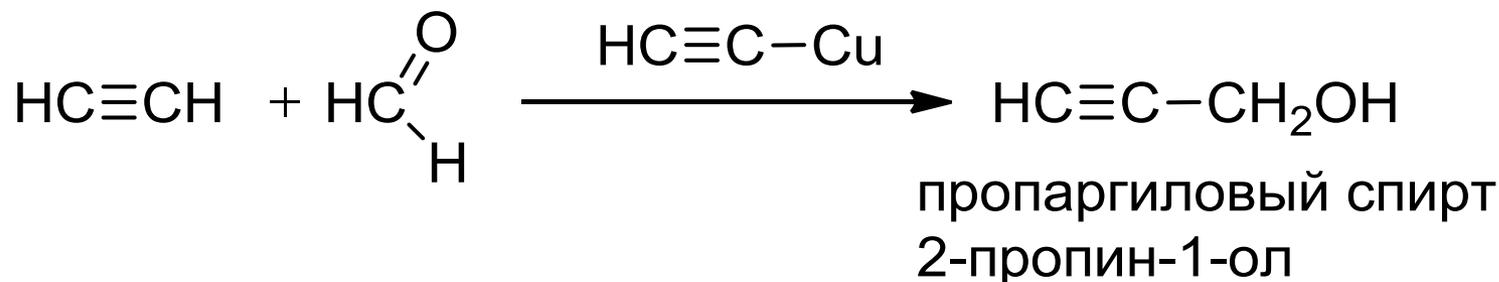
Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе

Карбонильная группа является полярной – атом углерода является электрофильным центром

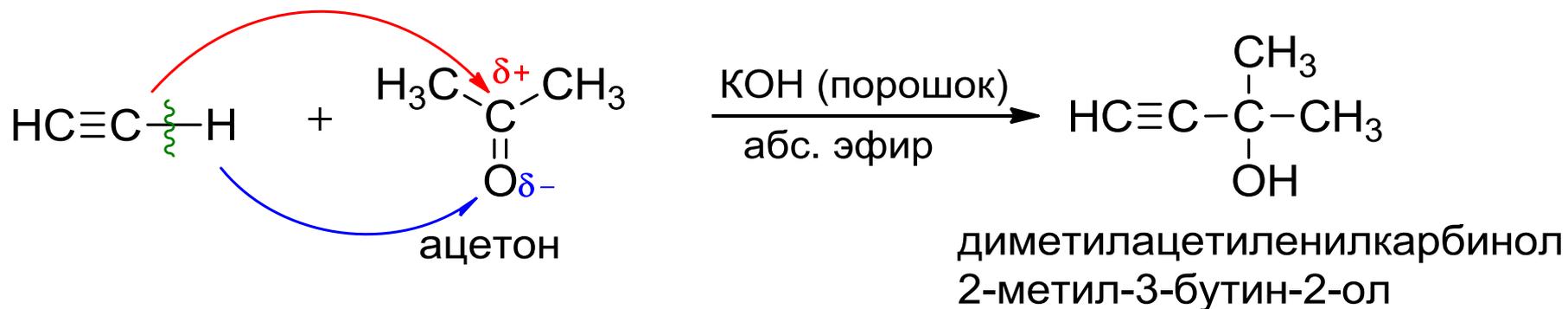


Нуклеофильное присоединение терминальных алкинов к карбонильной группе

1. Реакция Реппе

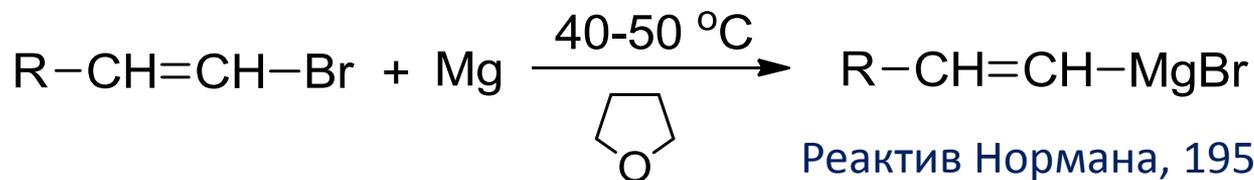
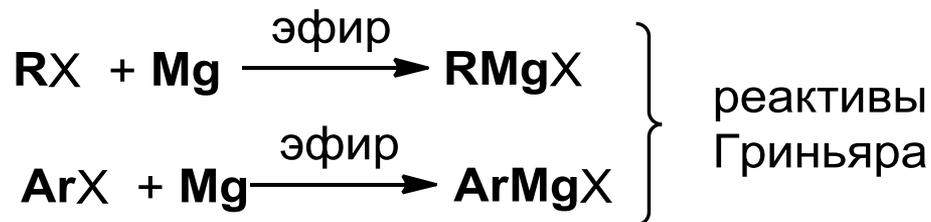


2. Реакция Фаворского

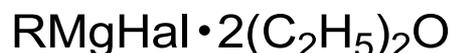
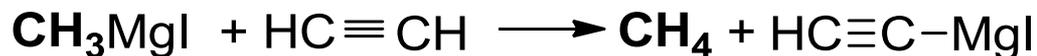


3. Нуклеофильное присоединение реактивов Гриньяра

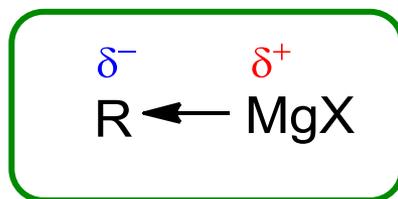
Получение реактивов Гриньяра



Реактив Нормана, 1954 г.



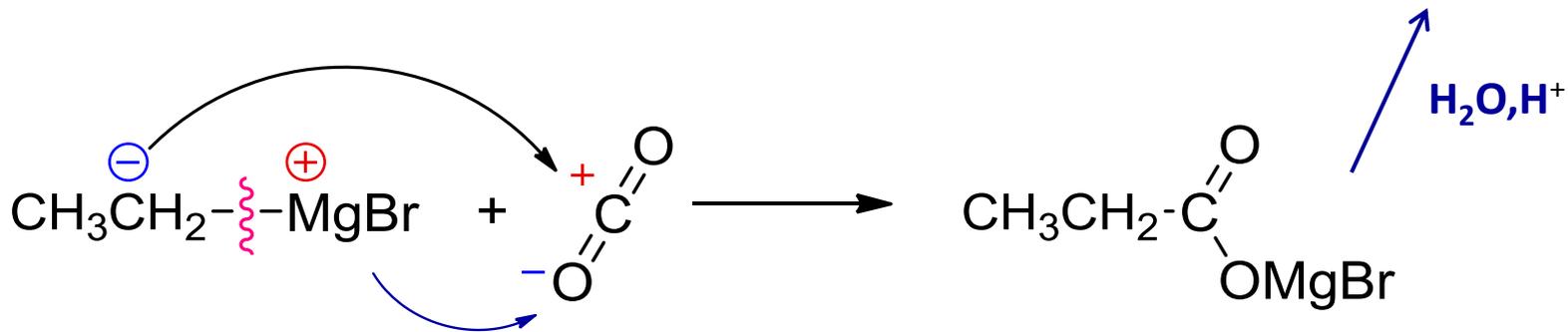
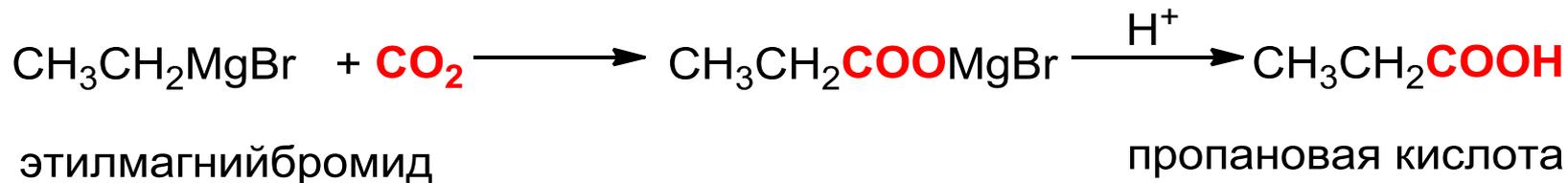
Реактив Иоцича (1902 г.)



**Франсуа́ Огю́ст
Викто́р Гринья́р**
(1871 г. –1935 г.) —
французский химик,
лауреат Нобелевской
премии по химии 1912
г. совместно с Полем
Сабатье.

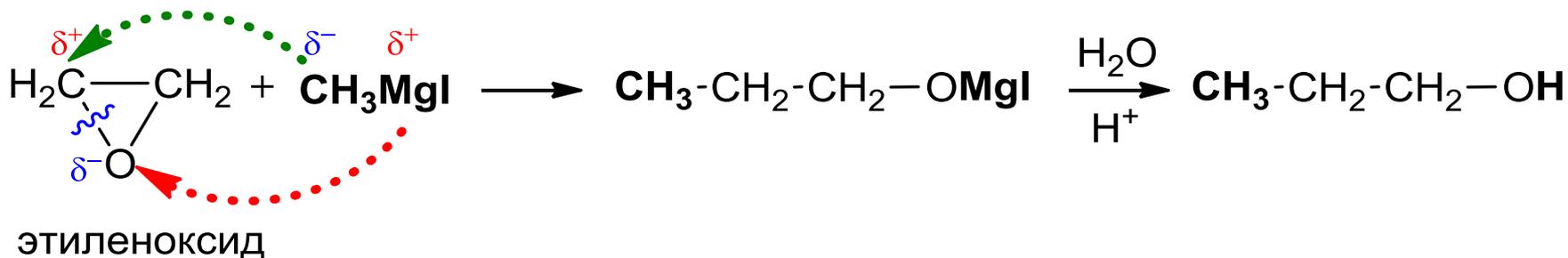
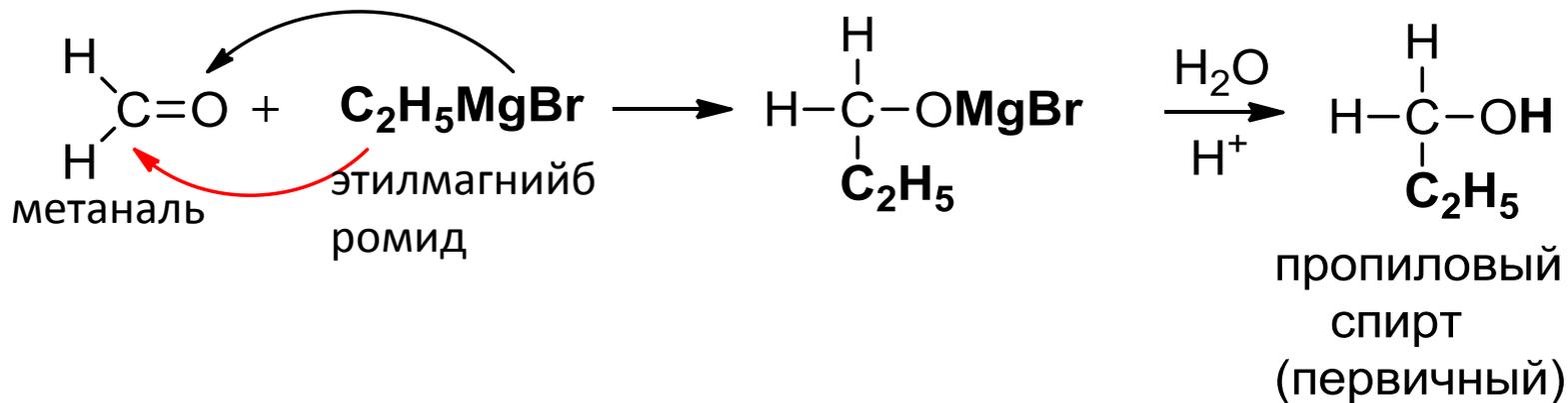
Реакции магнийорганических соединений как нуклеофилов

Получение карбоновых кислот

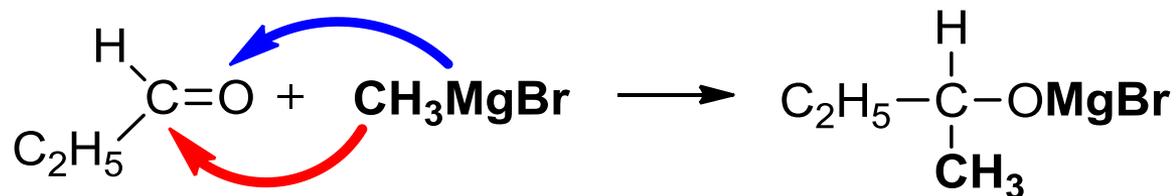


Реакции магнийорганических соединений как нуклеофилов

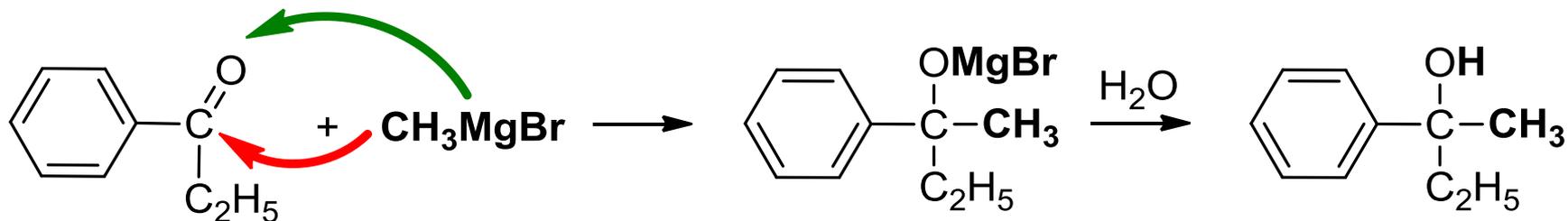
Получение первичных спиртов



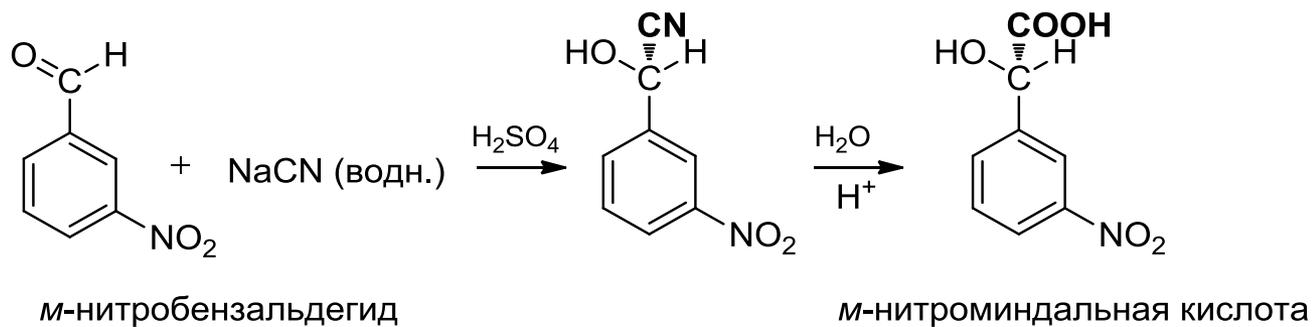
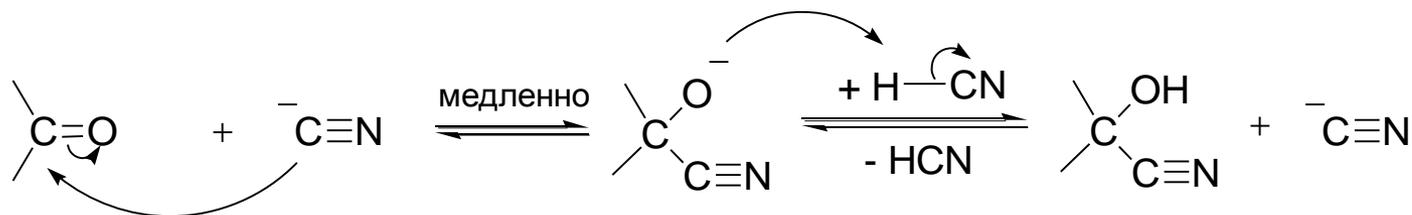
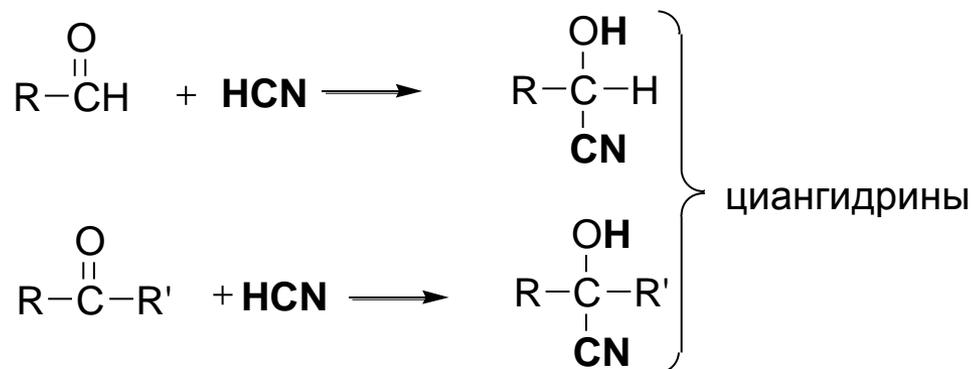
Получение вторичных спиртов



Получение третичных спиртов

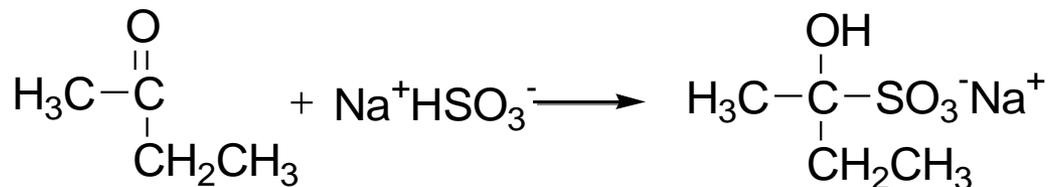
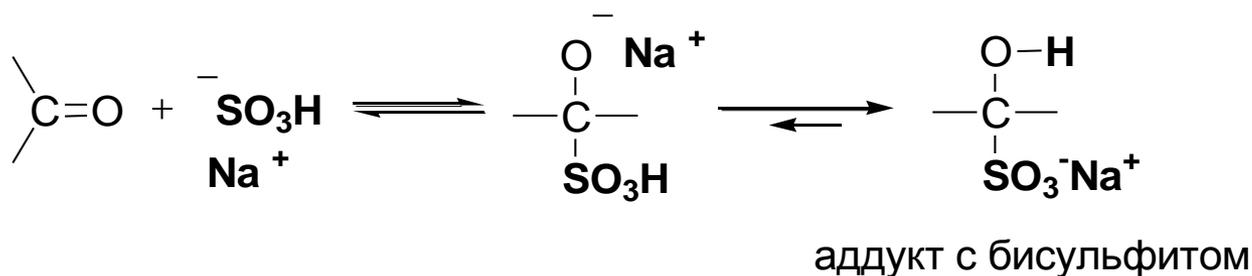


4. Присоединение HCN



5. Присоединение бисульфита натрия

Бисульфит натрия присоединяется к альдегидам и ко многим кетонам (особенно метилкетонам) с образованием продукта присоединения:

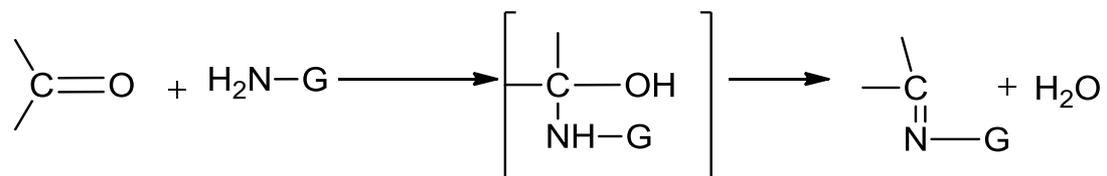


метилэтилкетон
(бутанон-2)

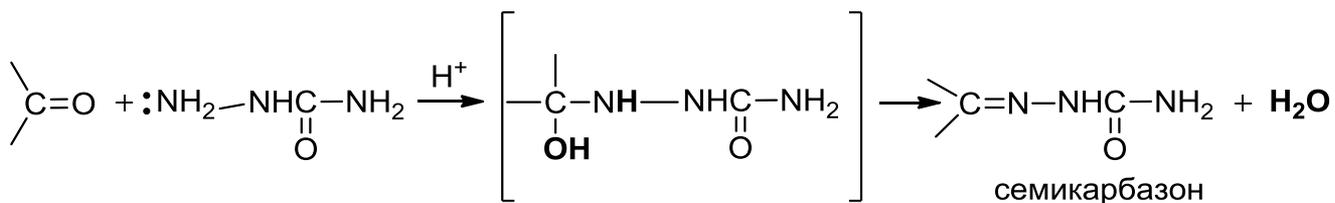
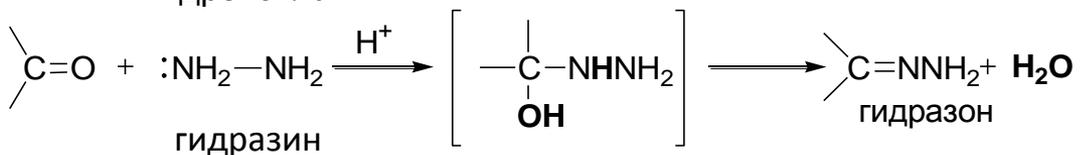
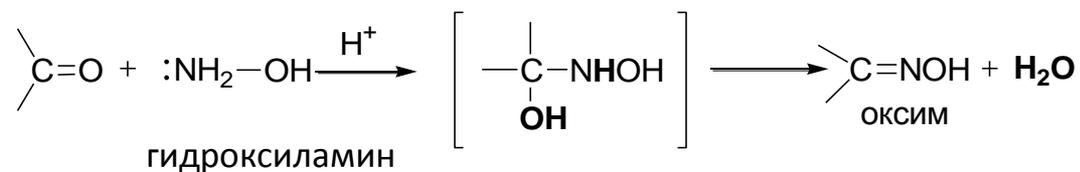
Кетоны, содержащие объемные заместители, в данную реакцию не вступают из-за пространственных затруднений.

6. Присоединение производных аммиака

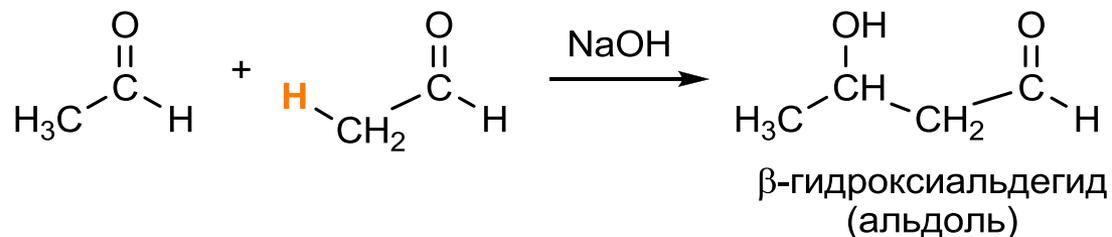
Производные аммиака, присоединяются к карбонильной группе с образованием производных, которые можно использовать для идентификации альдегидов и кетонов, поскольку оксимы, гидразоны, фенилгидразоны, семикарбазоны – твердые кристаллические вещества с характерными температурами плавления.



Эти производные содержат двойную связь углерод–азот, образующуюся в результате элиминирования молекулы воды из первоначального аддукта:

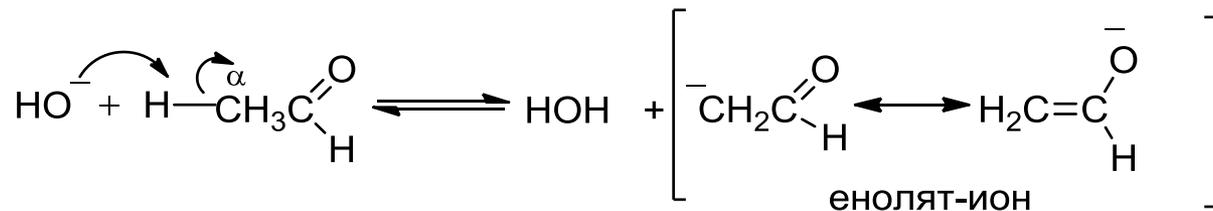


7. Реакция альдольной конденсации

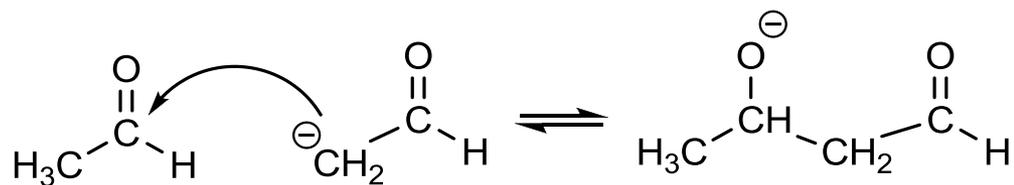


Механизм реакции:

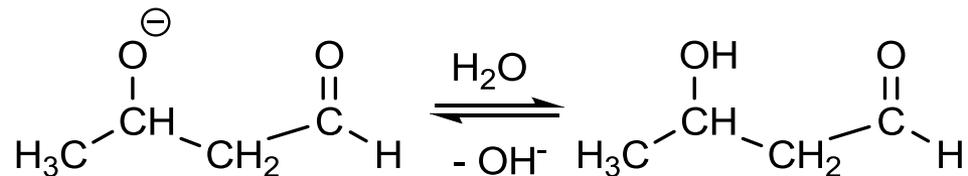
1) Образование енолят-иона (катализ кислотами или основаниями)



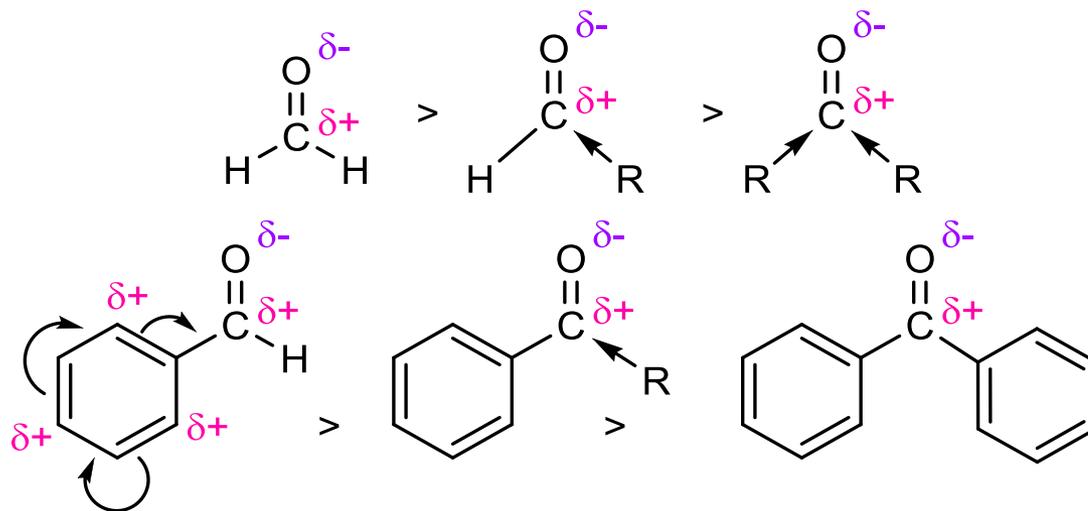
2) Нуклеофильное присоединение енолят-иона к карбонильной группе



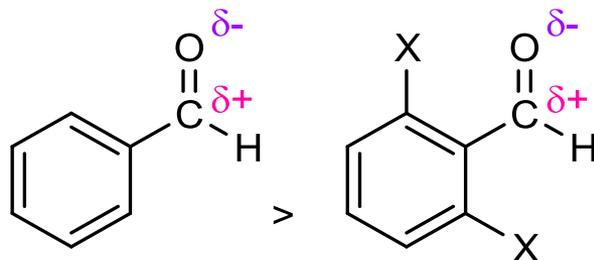
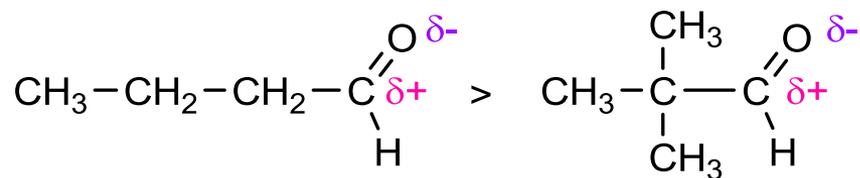
3) Протонирование алкоксид-иона



Реакционная способность в нуклеофильном присоединении



Влияние пространственных факторов



Электронодонорные заместители уменьшают, а электроноакцепторные – увеличивают реакционную способность:

