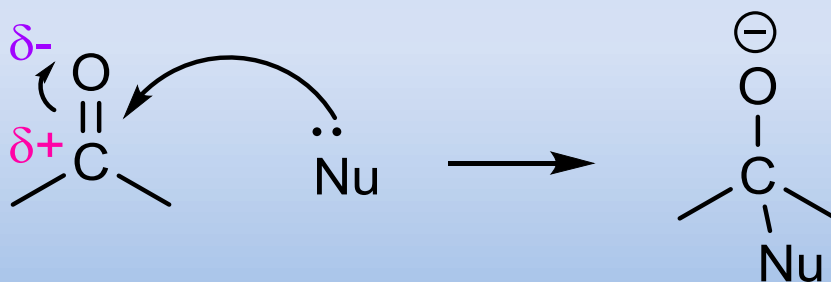


Дисциплина: Дополнительные главы органической химии

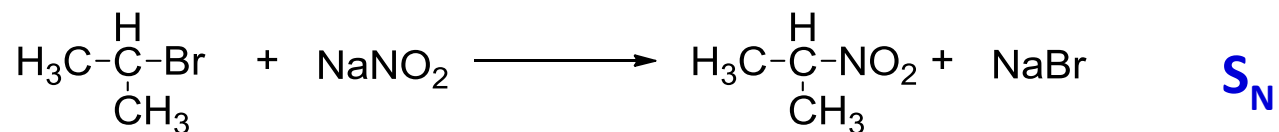
# Реакции нуклеофильного присоединения

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



# Нуклеофильные реакции (N) ( $\text{Ad}_N$ ; $\text{S}_N$ ).

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



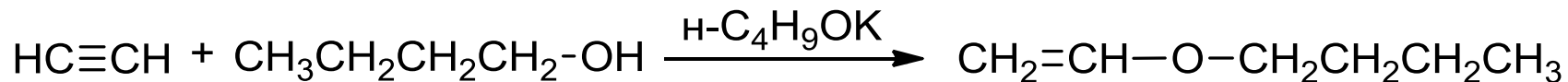
В нуклеофильных реакциях реагент (нуклеофил) имеет на одном из атомов свободную пару электронов и является:

- 1) нейтральной молекулой ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{RNH}_2$ ) или
- 2) анионом ( $\text{Hal}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{RS}^-$ ,  $\text{RCOO}^-$ ,  $\text{R}^-$ ,  $\text{CN}^-$ , и др.).

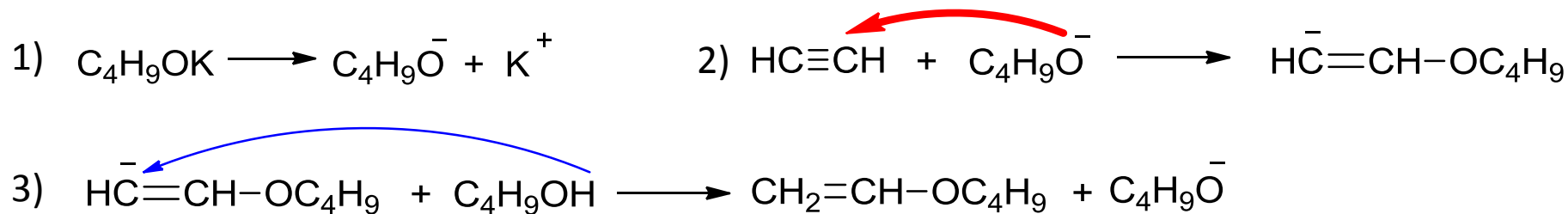
Все нуклеофилы – основания Льюиса. Нуклеофил атакует в субстрате атом с наименьшей электронной плотностью (т.е. с частичным или полным положительным зарядом). При этом новая связь образуется за счет электронной пары нуклеофила, а старая претерпевает гетеролитический разрыв.

# Нуклеофильное присоединение к алкинам

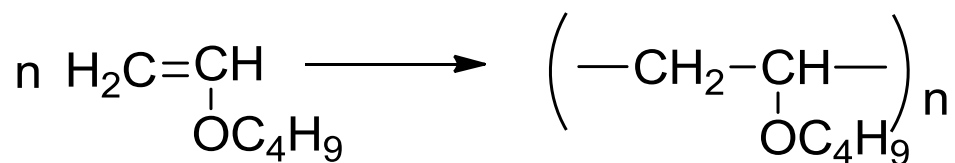
## 1. Присоединение спиртов



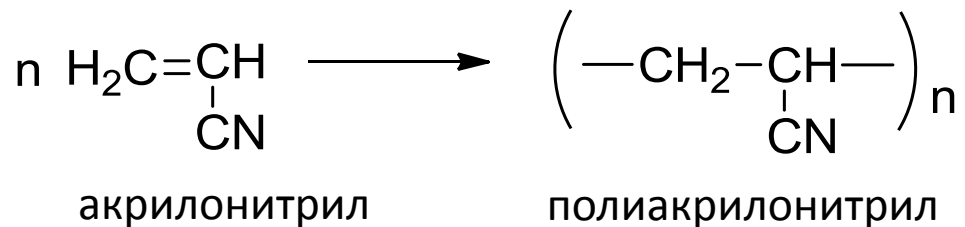
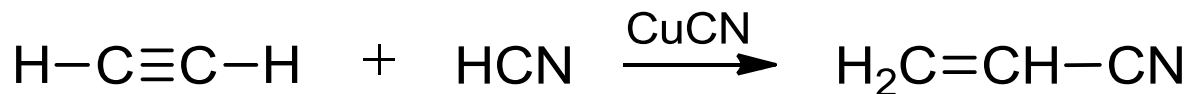
Механизм реакции



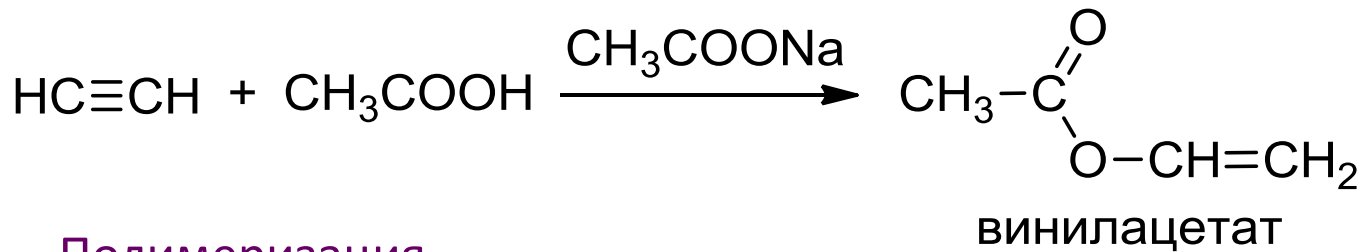
Полимеризация



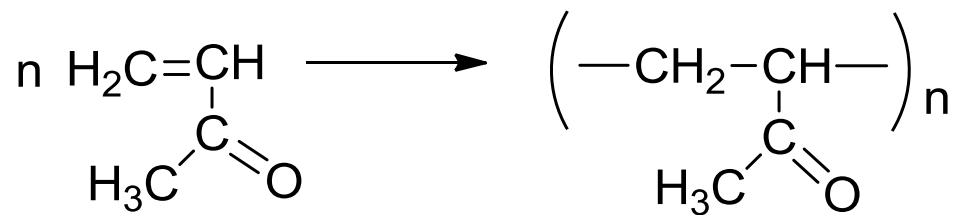
## 2. Присоединение HCN



## 3. Присоединение карбоновых кислот



Полимеризация



винилацетат

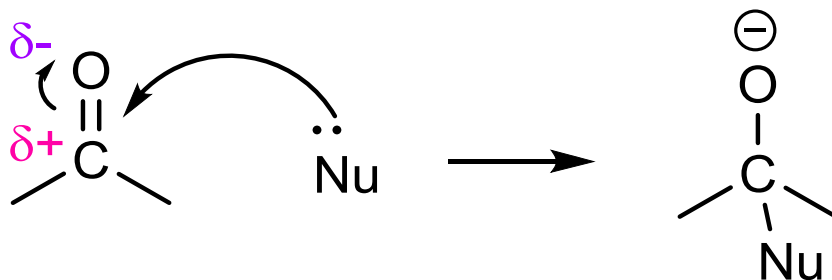
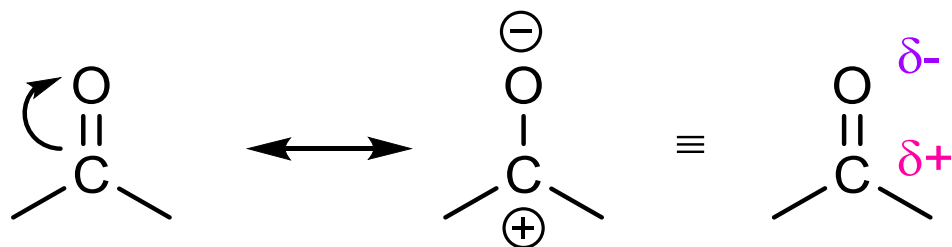
поливинилацетат

Клей ПВА



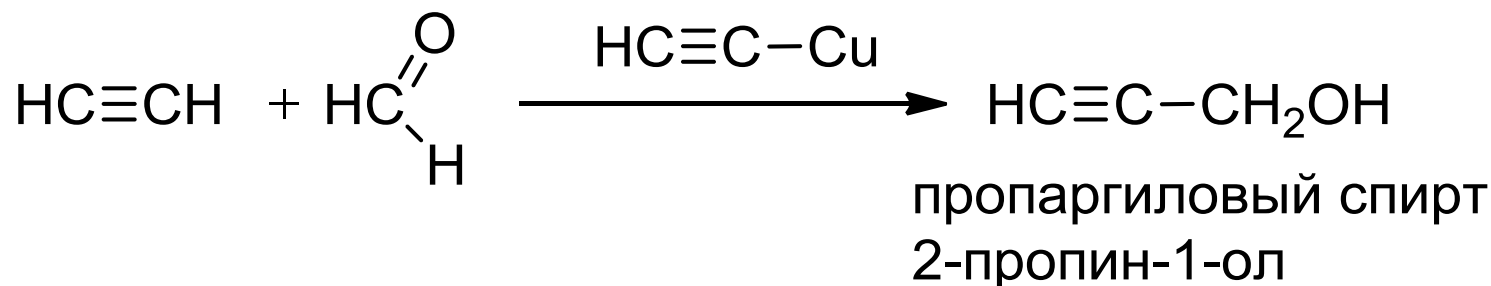
# Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе

Карбонильная группа является полярной – атом углерода является электрофильным центром

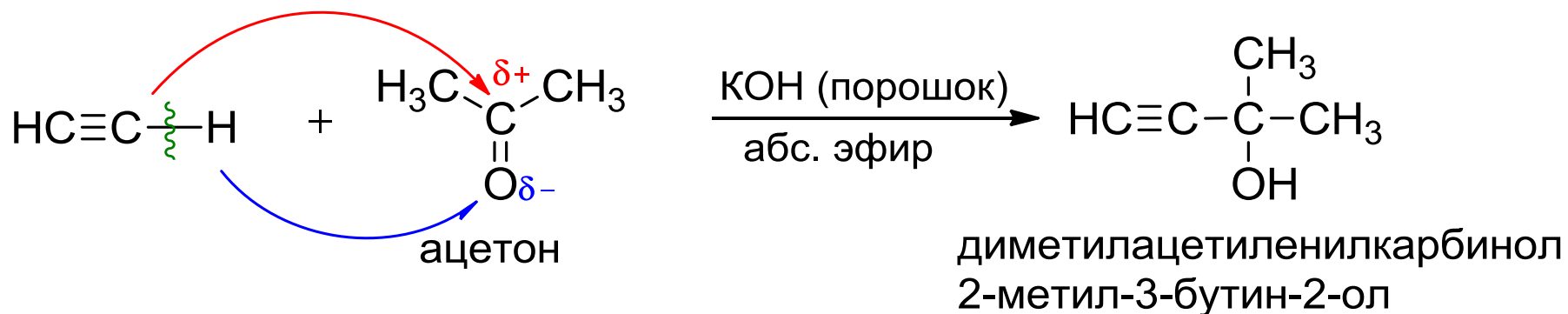


# Нуклеофильное присоединение терминальных алкинов к карбонильной группе

## 1. Реакция Реппе

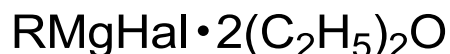
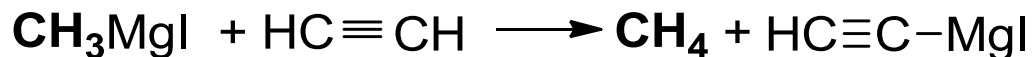
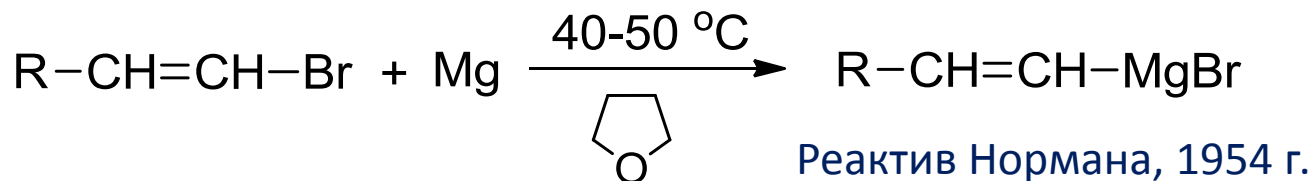
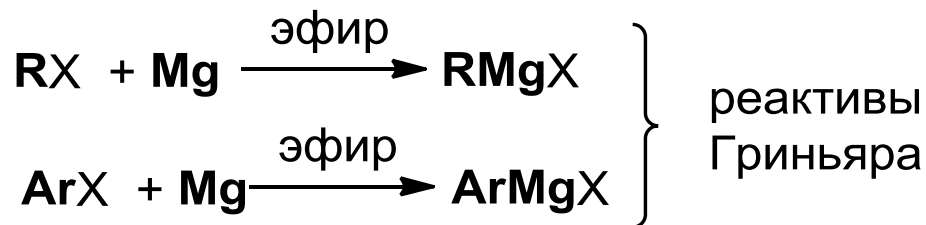


## 2. Реакция Фаворского

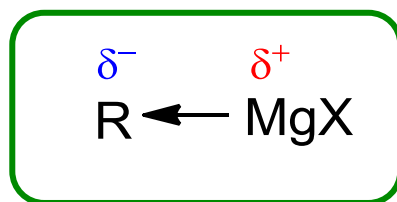


# 3. Нуклеофильное присоединение реактивов Гриньяра

## Получение реактивов Гриньяра



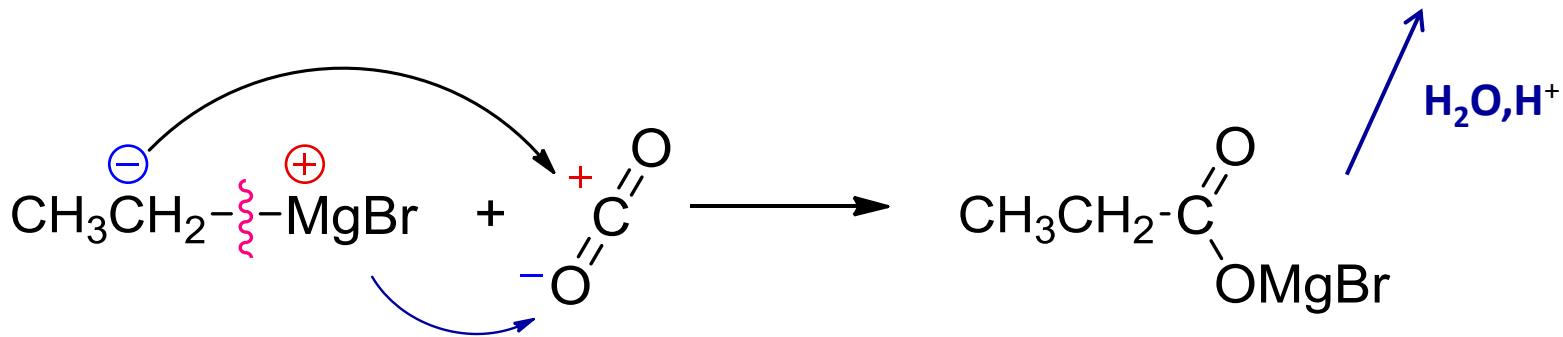
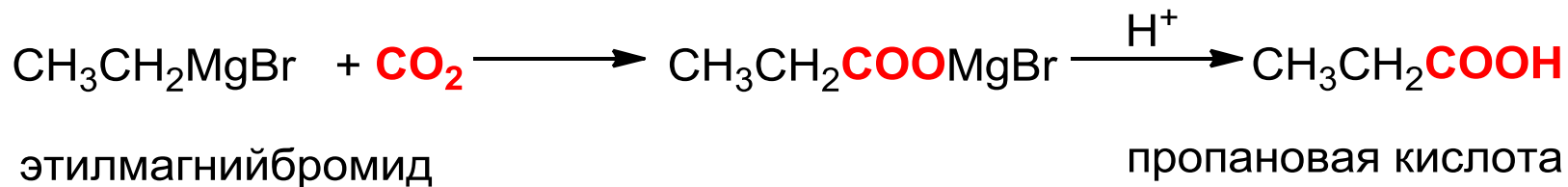
Реактив Иоцича (1902 г.)



**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

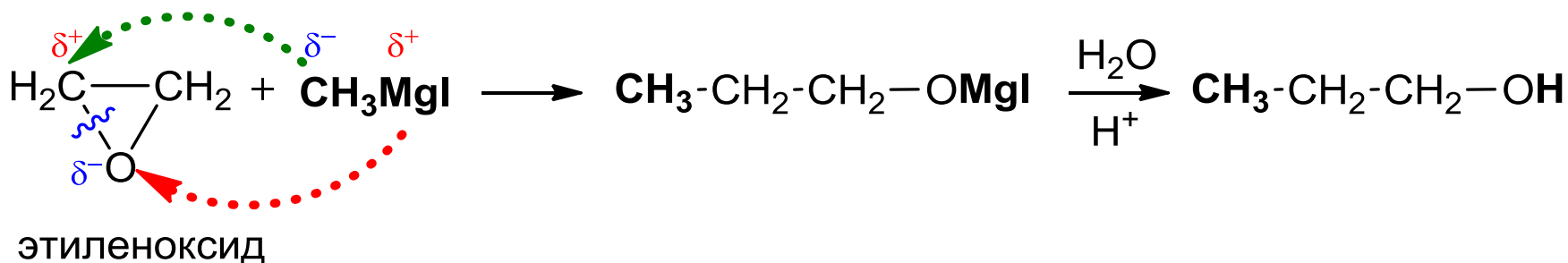
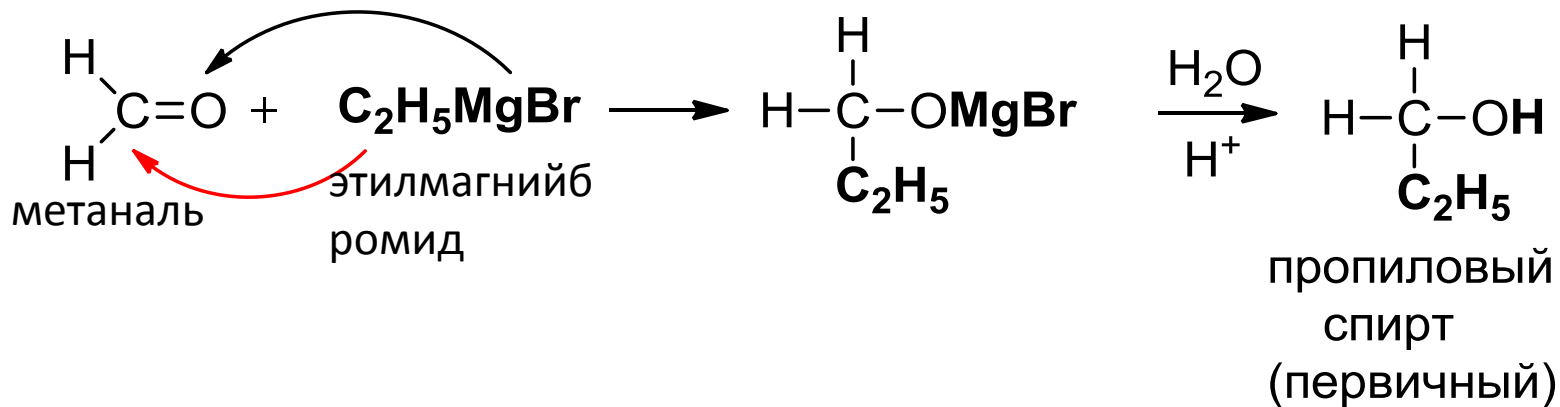
## Получение карбоновых кислот



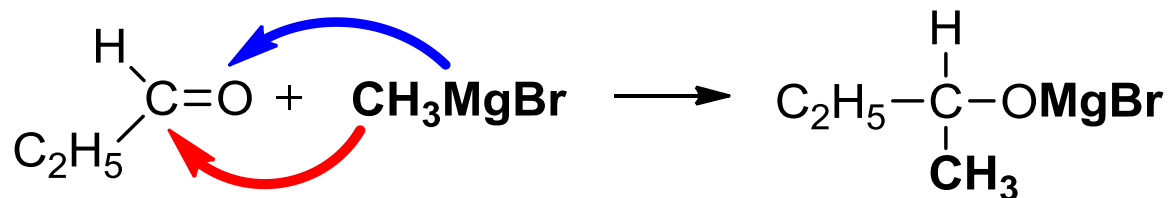


# Реакции магнийорганических соединений как нуклеофилов

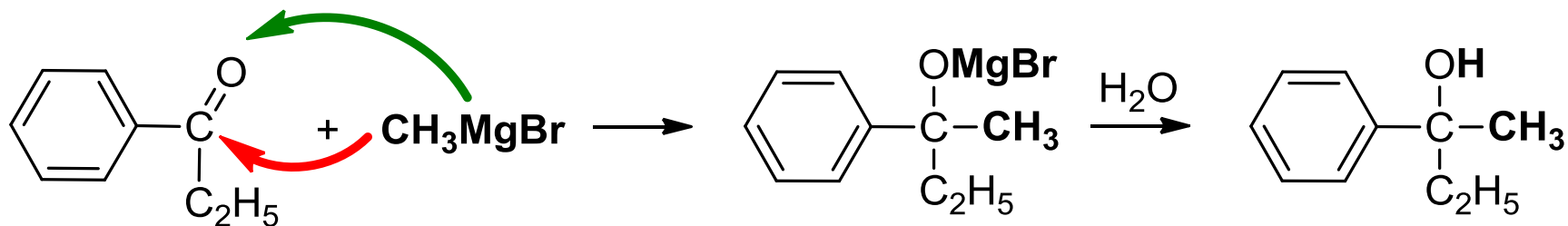
## Получение первичных спиртов



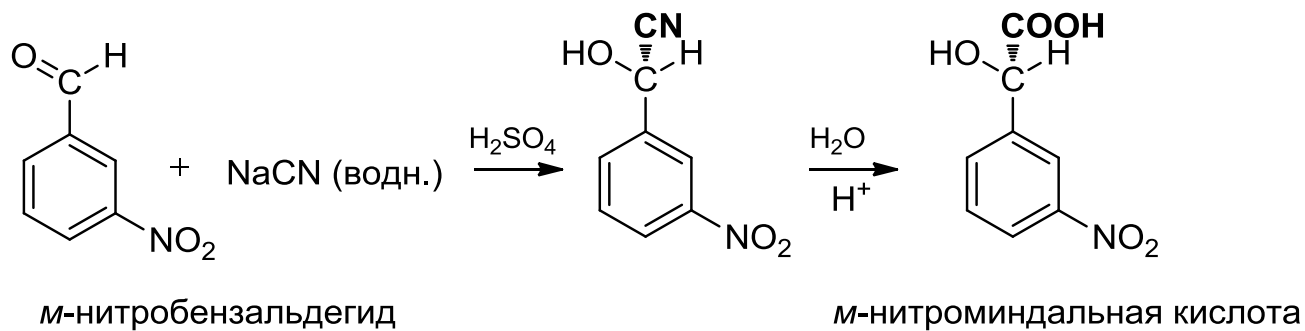
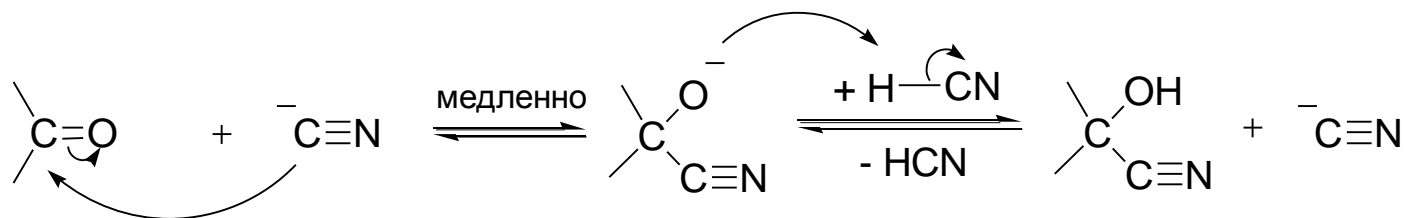
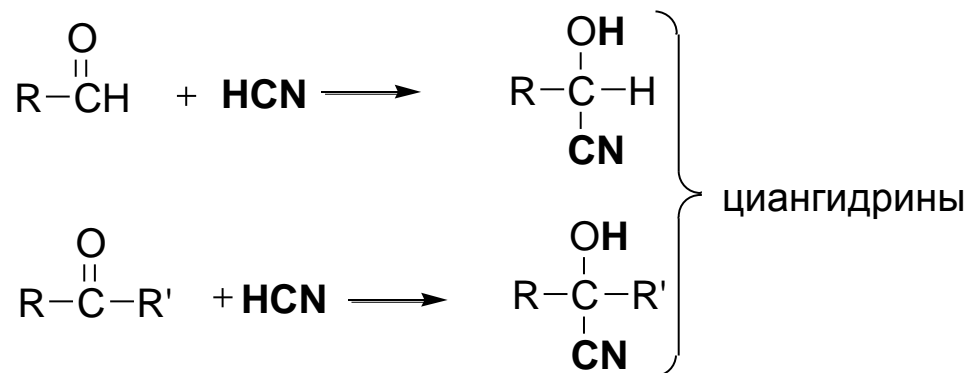
## Получение вторичных спиртов



## Получение третичных спиртов

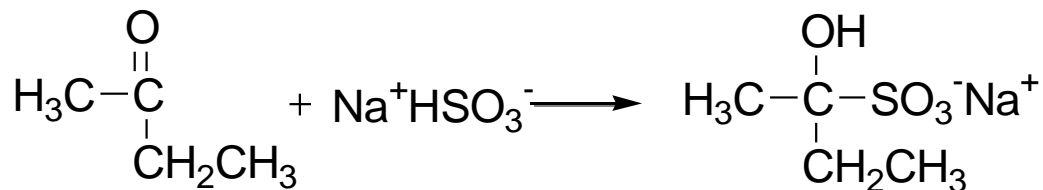
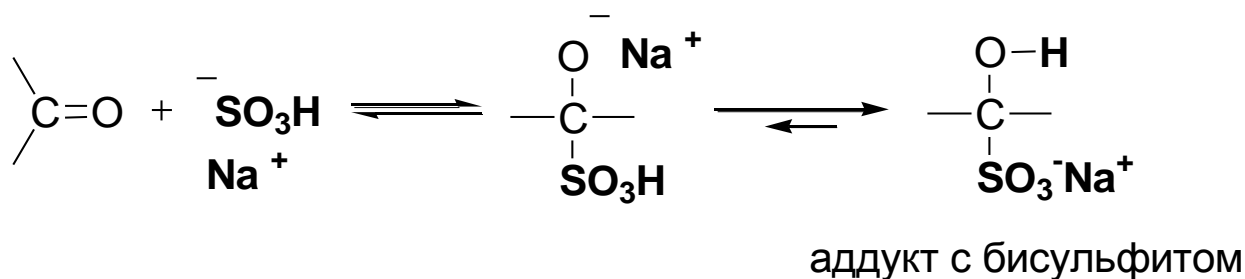


## 4. Присоединение HCN



## 5. Присоединение бисульфита натрия

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

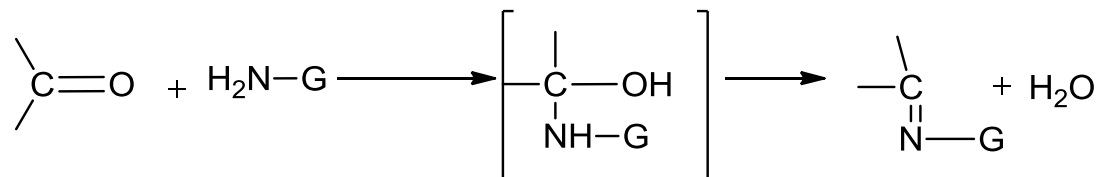


метилэтилкетон  
(бутанон-2)

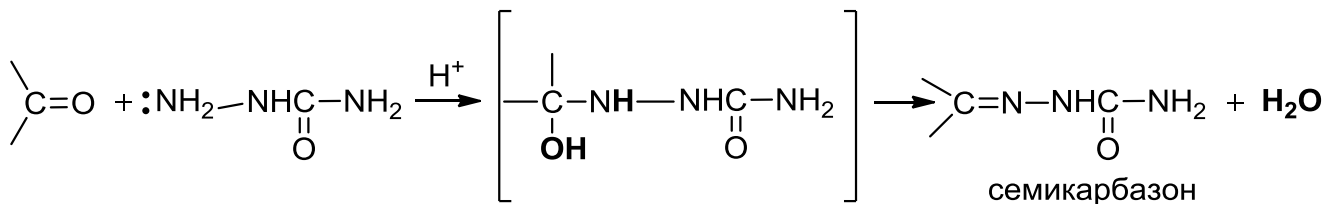
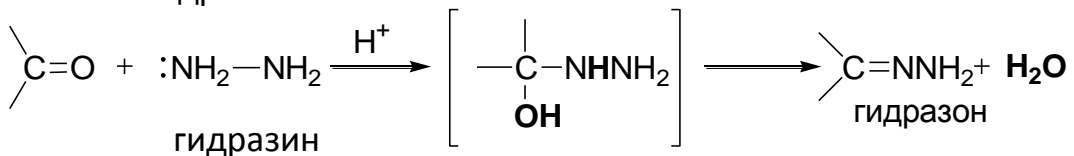
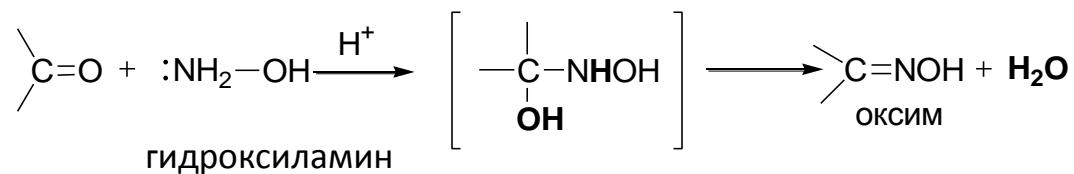
Кетоны, содержащие объемные заместители, в данную реакцию не вступают из-за пространственных затруднений.

## 6. Присоединение производных аммиака

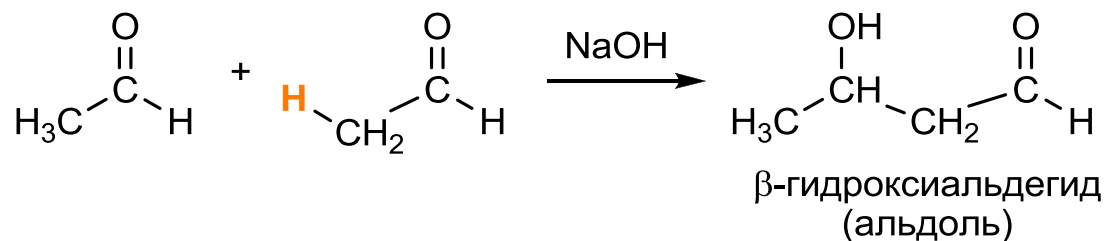
Производные аммиака, присоединяются к карбонильной группе с образованием производных, которые можно использовать для идентификации альдегидов и кетонов, поскольку оксимы, гидразоны, фенилгидразоны, семикарбазоны – твердые кристаллические вещества с характерными температурами плавления.



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

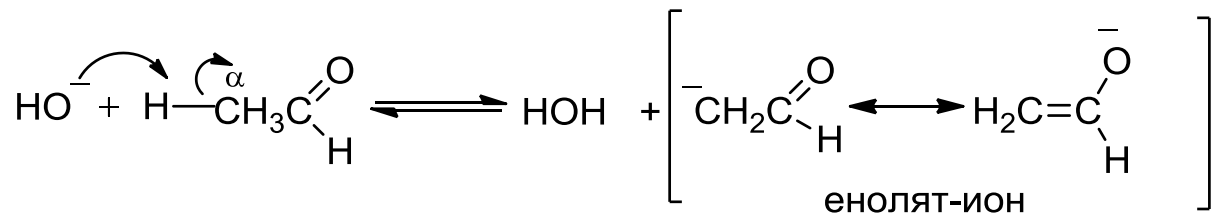


## 7. Реакция альдольной конденсации

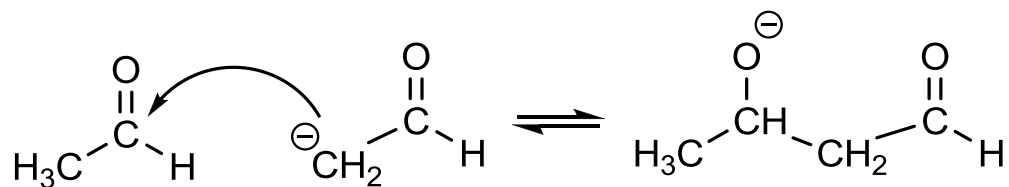


### Механизм реакции:

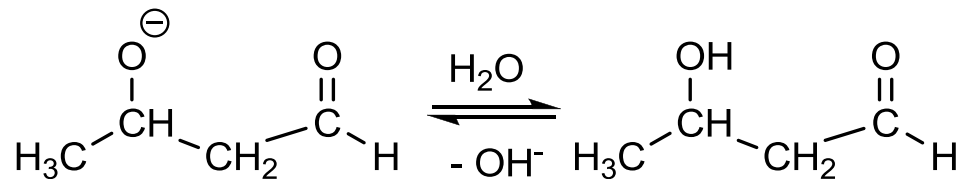
1) Образование енолят-иона (катализ кислотами или основаниями)



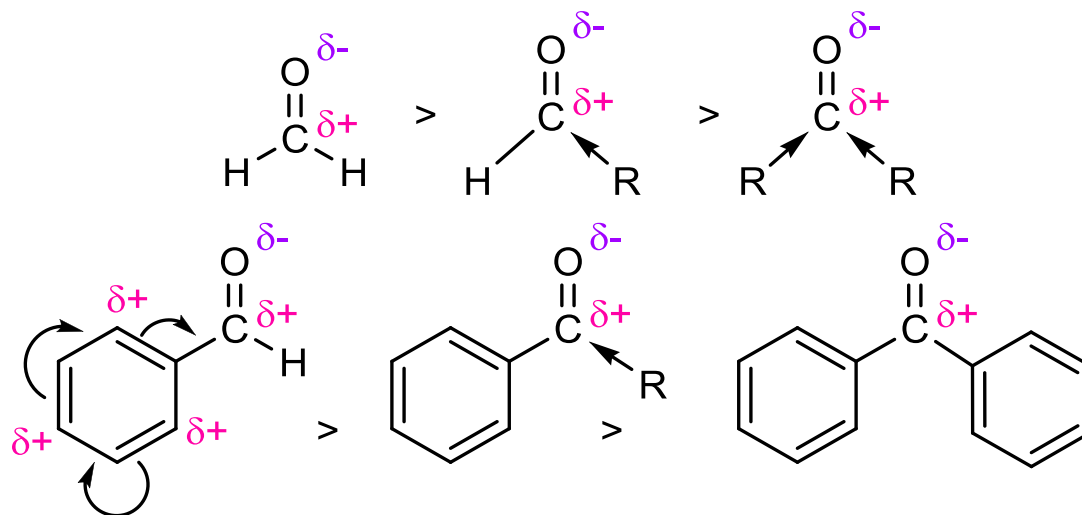
2) Нуклеофильное присоединение енолят-иона к карбонильной группе



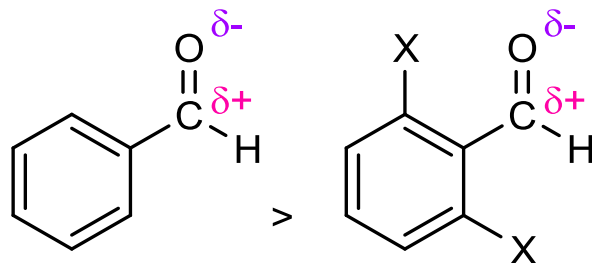
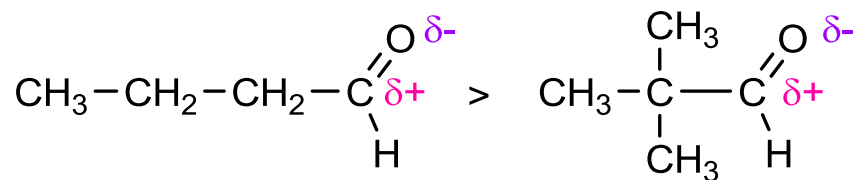
3) Протонирование алкоксид-иона



## Реакционная способность в нуклеофильном присоединении



## Влияние пространственных факторов



Электронодонорные заместители уменьшают, а электроноакцепторные – увеличивают реакцию способность:

