

• Электронное строение енонов и еналей

16. Еноны и еналей



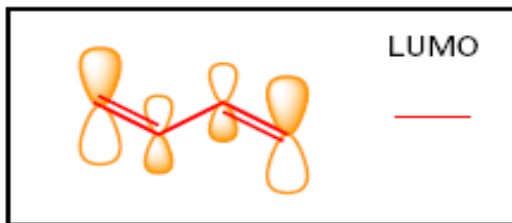
butadiene



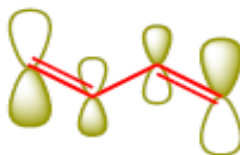
acrolein



—



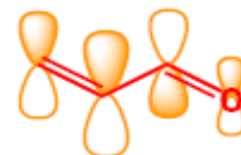
—



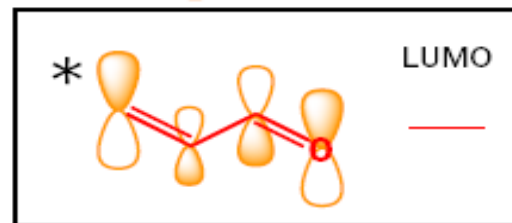
↑↓



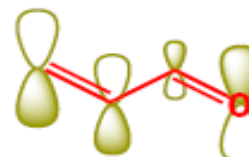
↑↓



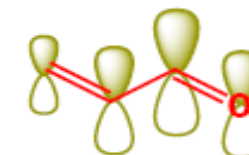
—



—



↑↓



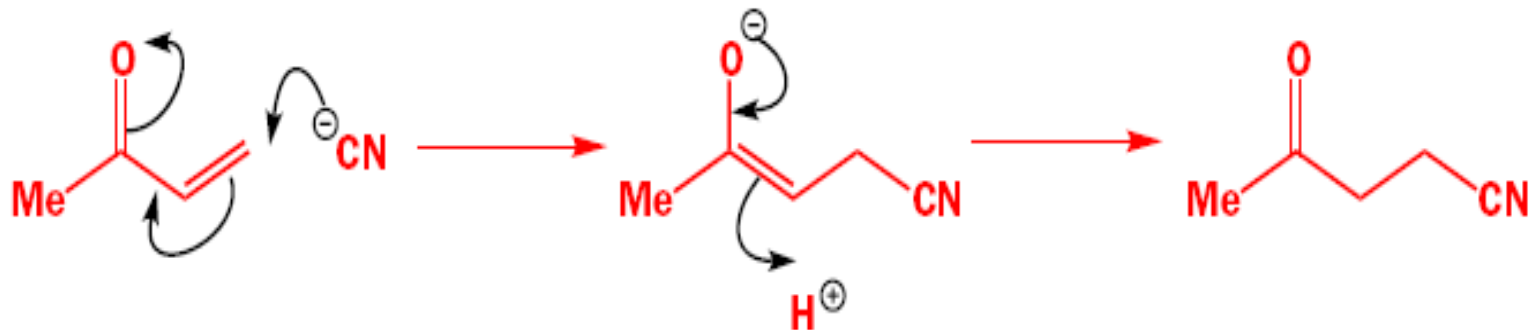
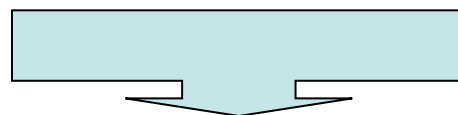
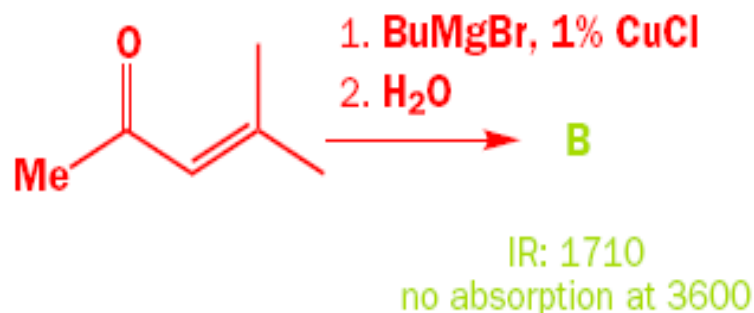
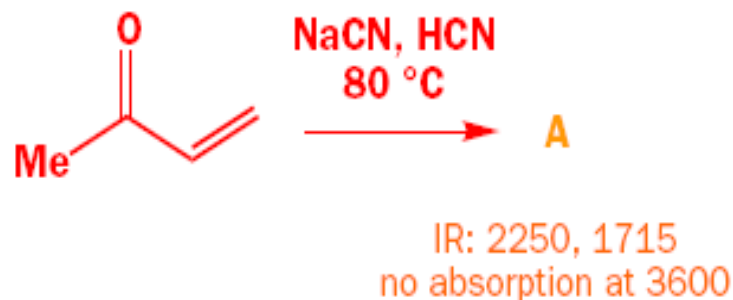
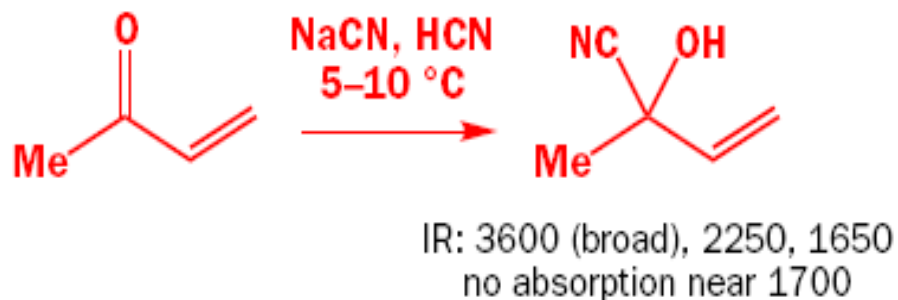
↑↓

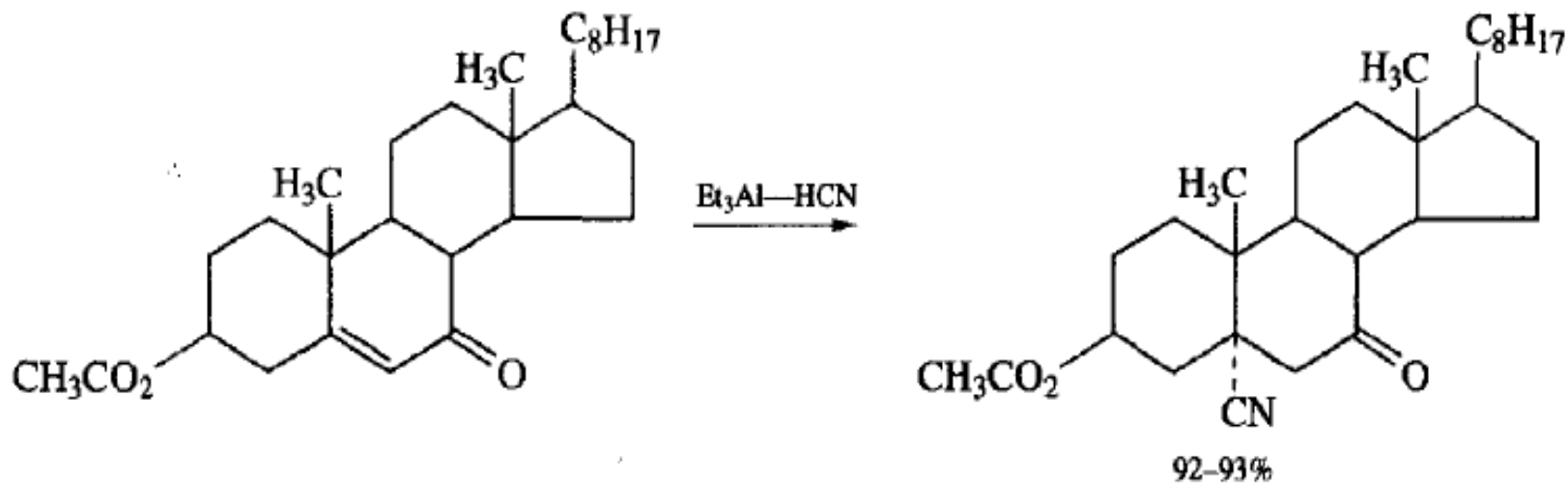
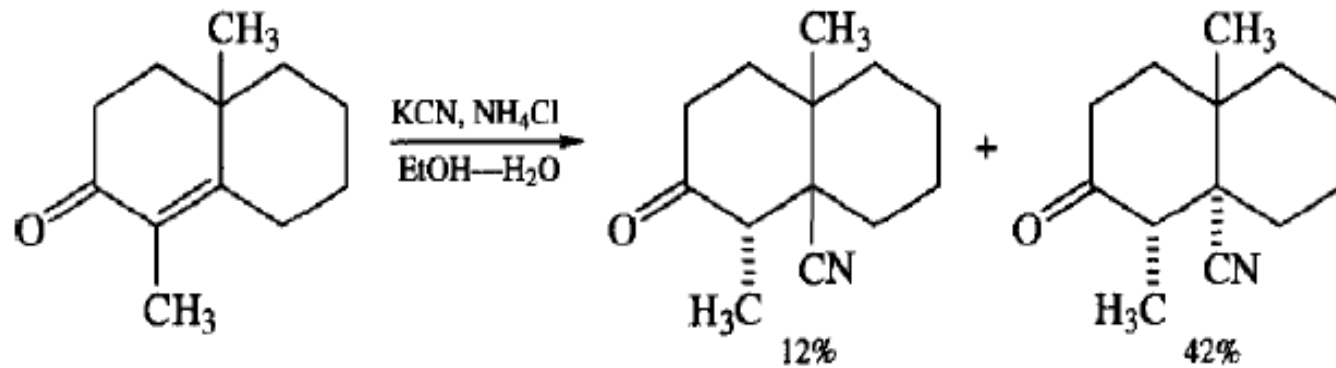
- Основной механизм взаимодействия с Nu



• Присоединение по кратной связи

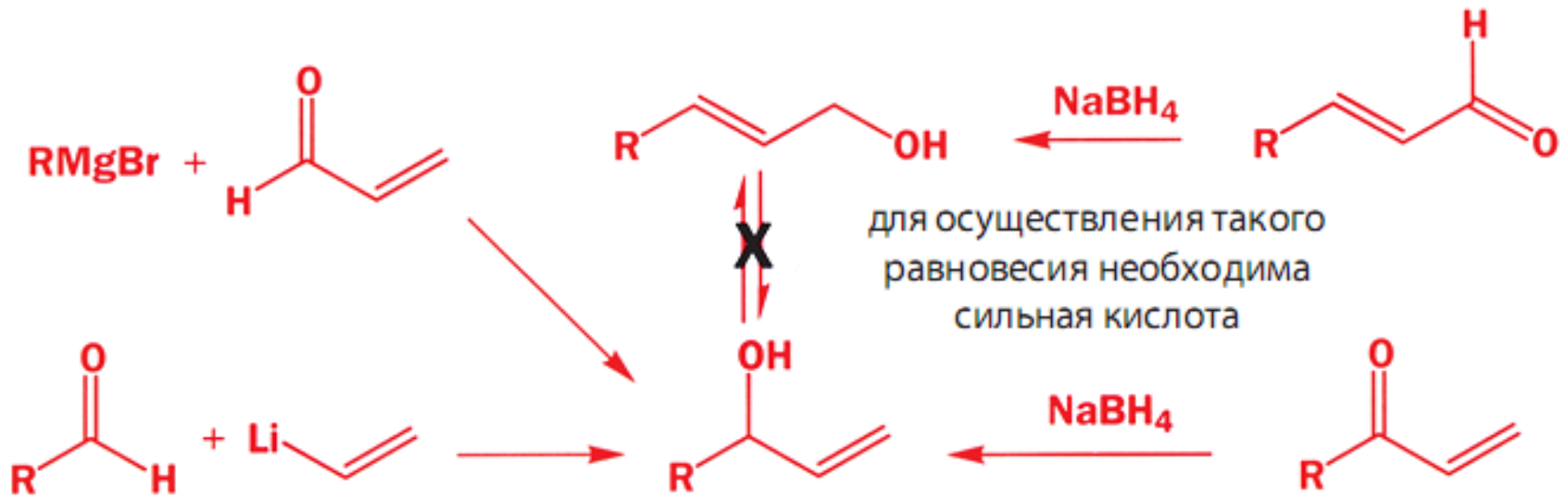
16. Еноны и еналы



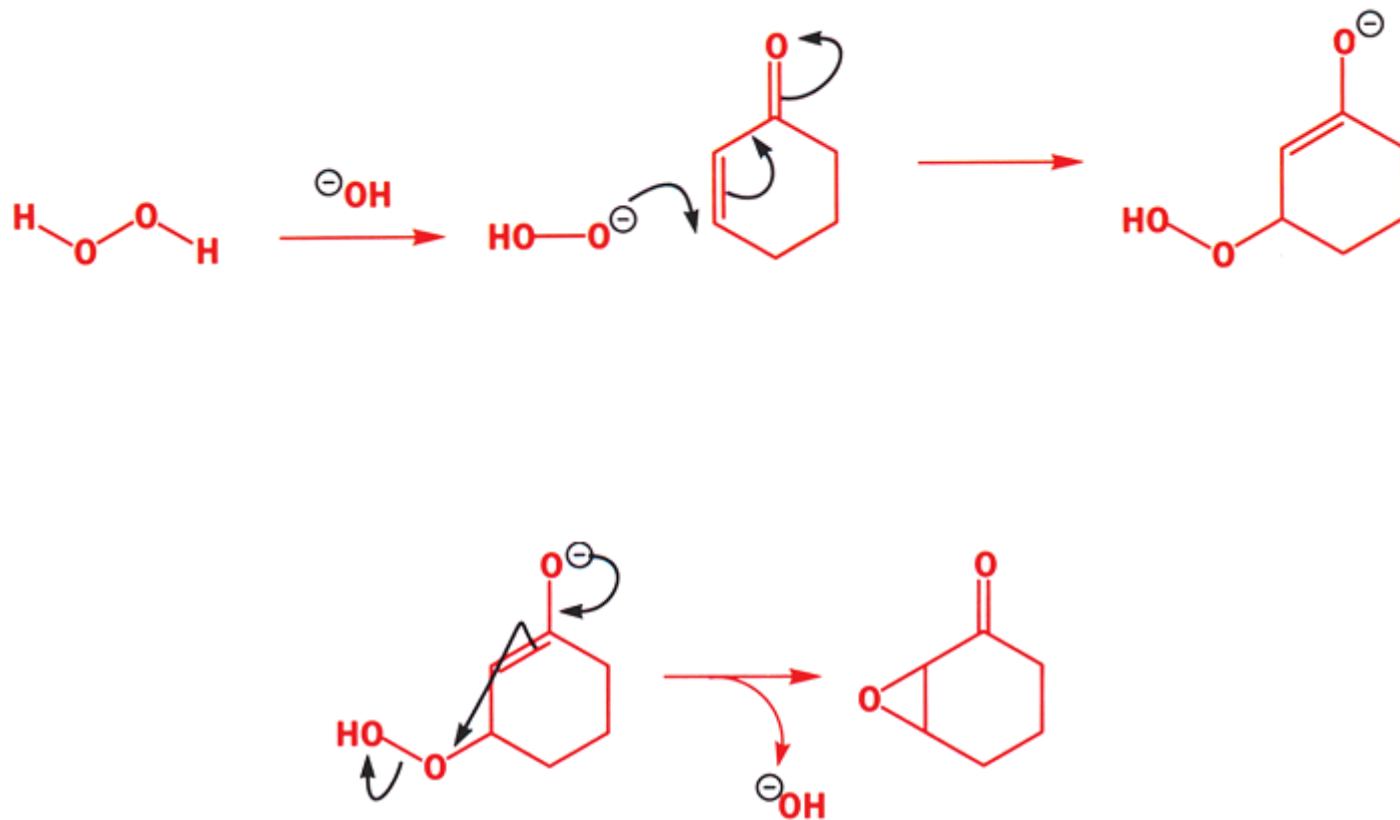


• Присоединение по кратной связи

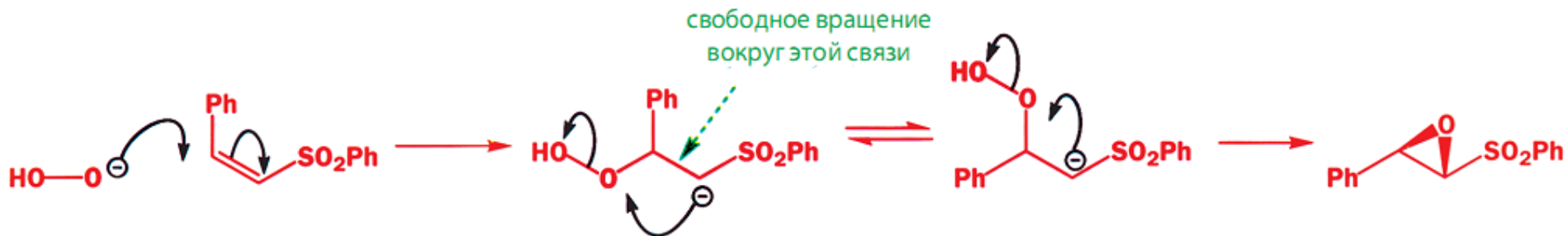
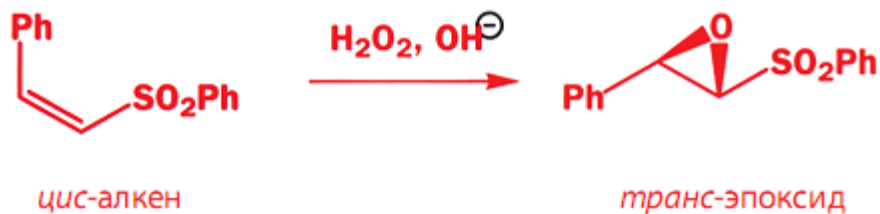
16. Еноны и еналы

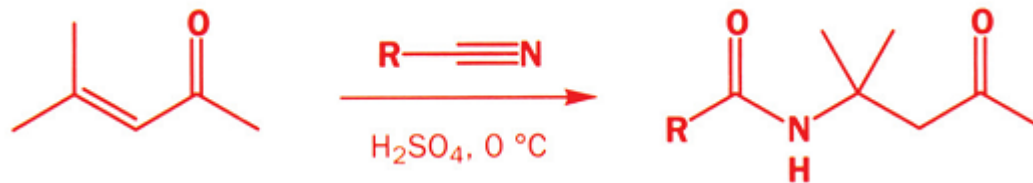
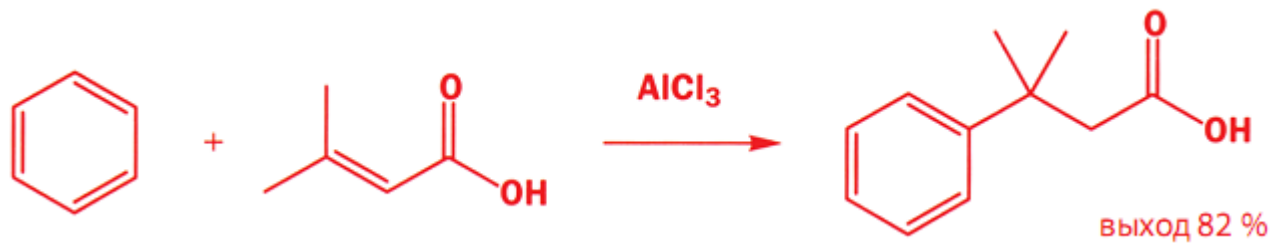


- Присоединение по кратной связи: эпоксидирование



- Присоединение по кратной связи: эпоксидирование





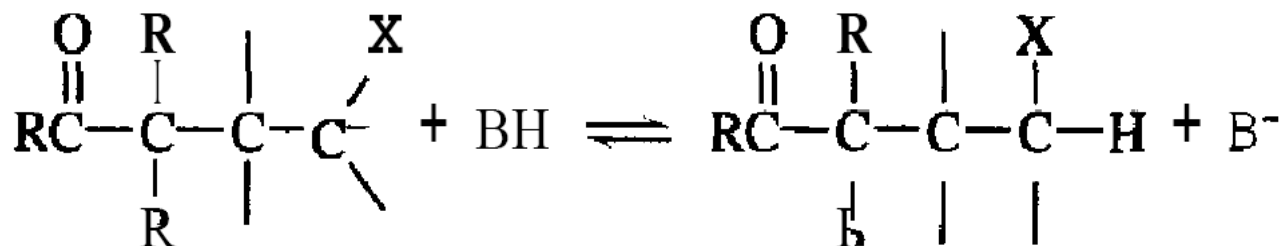
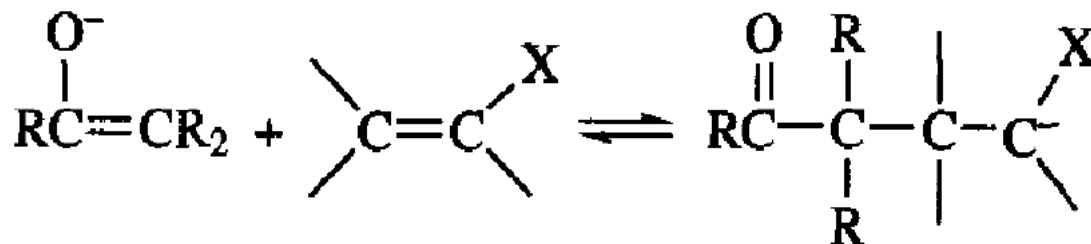
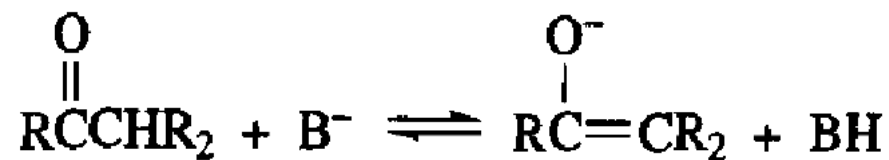
Вспомните (?) реакцию Риттера

Реакция Михаэля и ее родственники

- Место реакции Михаэля в ряду процессов присоединения/
замещения электрофильных алкенов
 - Механизм
- Разнообразие оснований и нуклеофилов
 - Стереохимия
 - Тандемные реакции
 - Купраты как нуклеофилы
 - Реакция Робинсона
 - Применение
 - Сопряженное замещение
 - НитроМихаэль

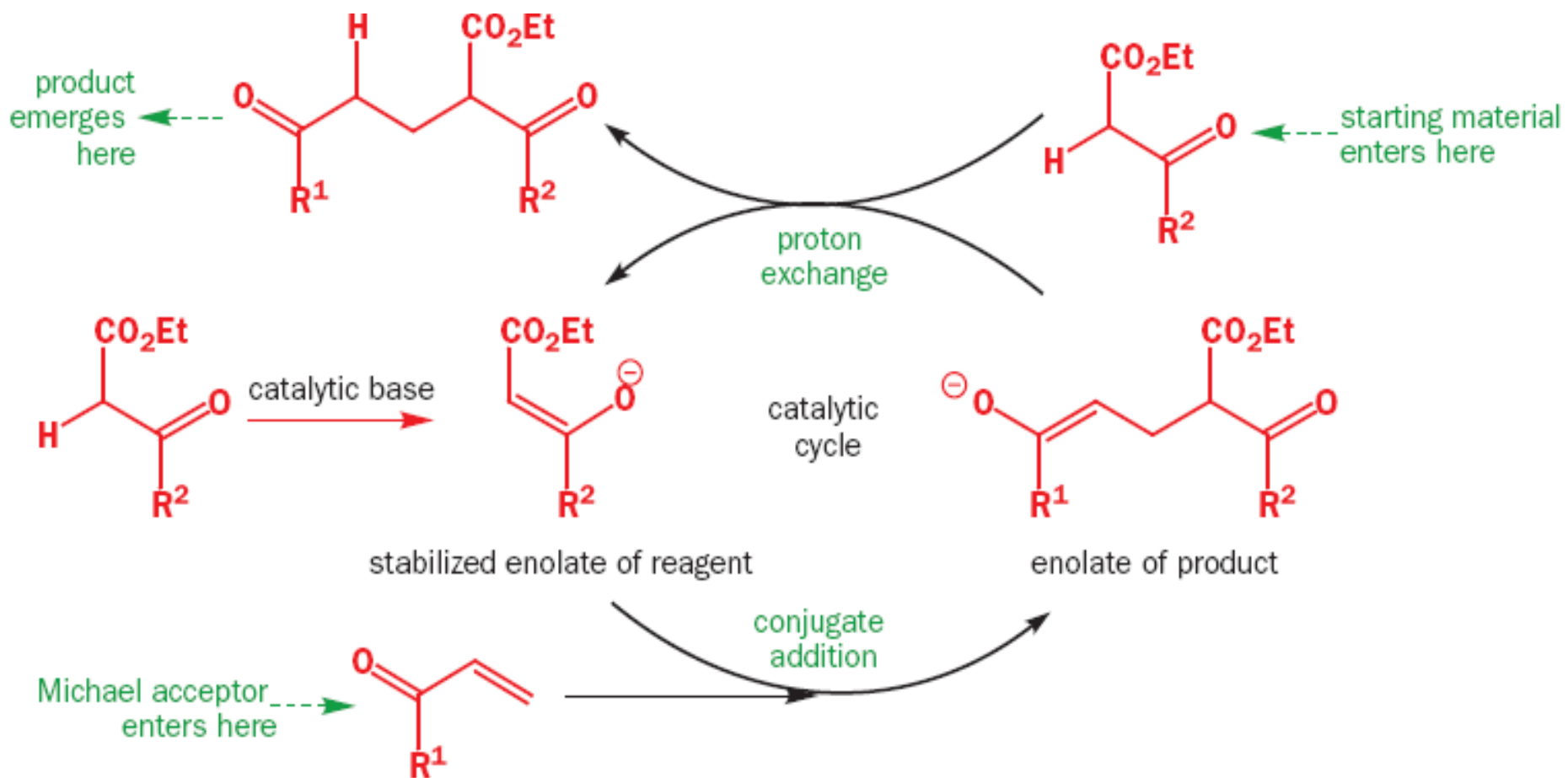
Катализируемое основанием, обратимое, присоединение нуклеофилов к электрофильным алкенам. ИЛИ: алкилирование енолятов акцепторами Михаэля.

Движущая сила – замена пи связи на сигма.



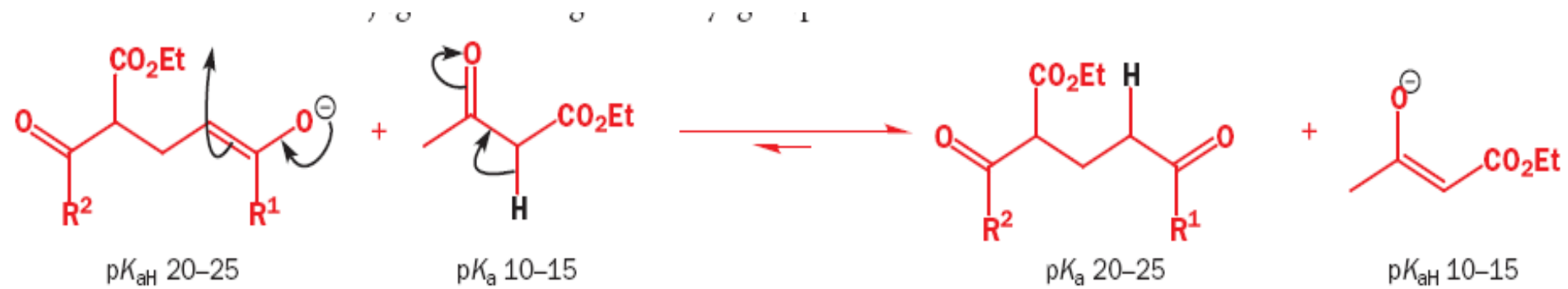
• Реакция Михаэля (1883)

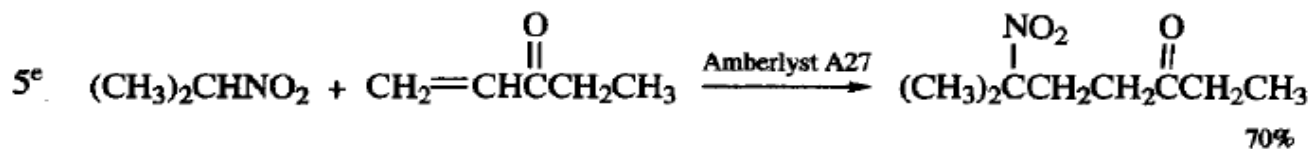
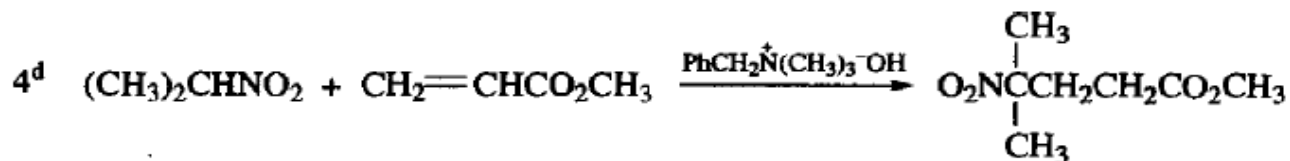
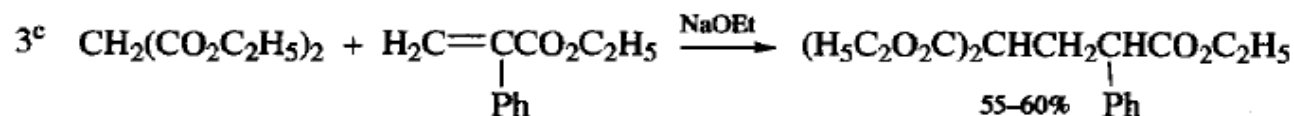
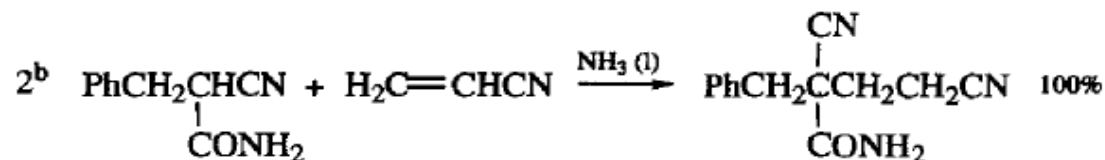
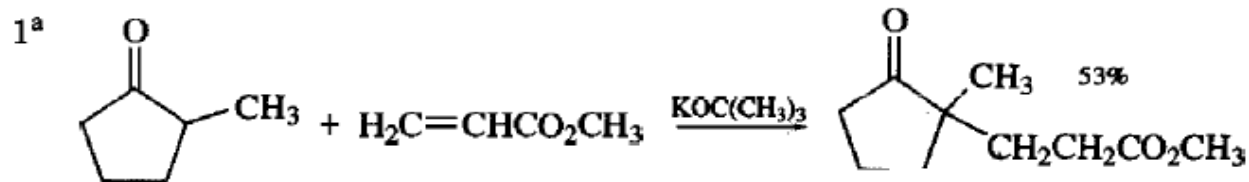
16. Еноны и енали

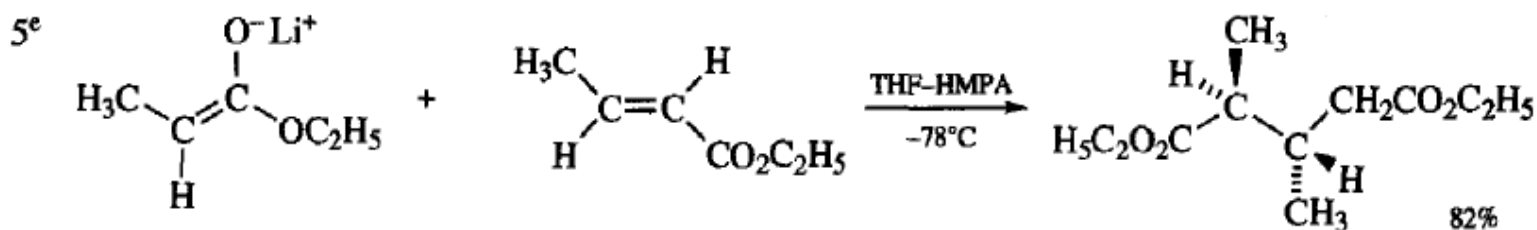
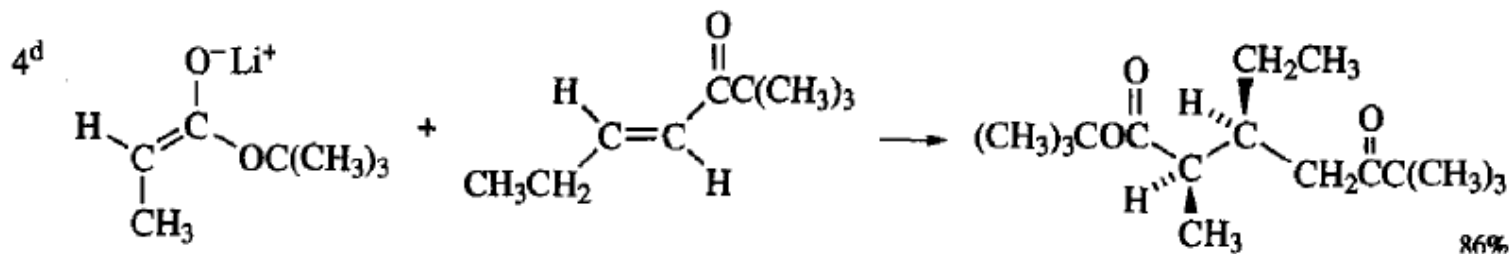
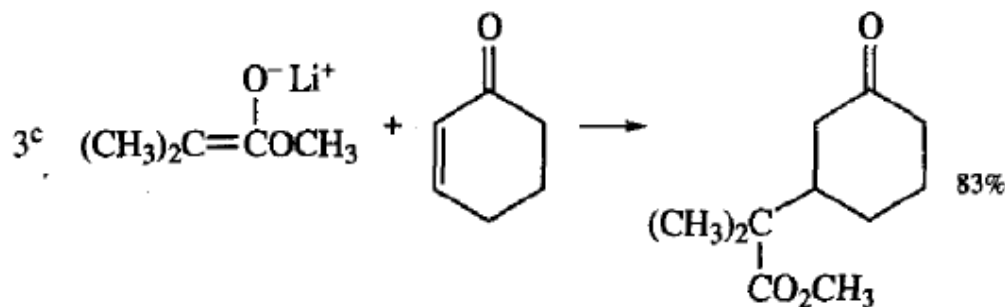
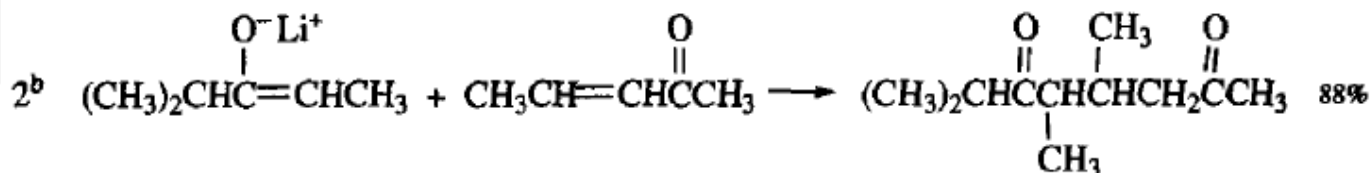
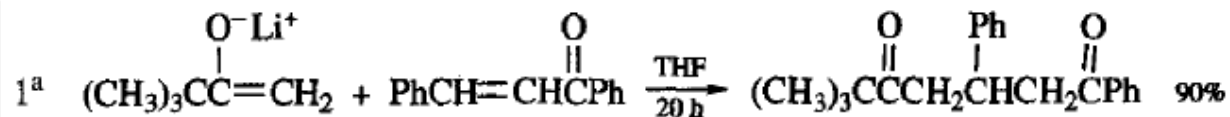


- Реакция Михаэля (1883)

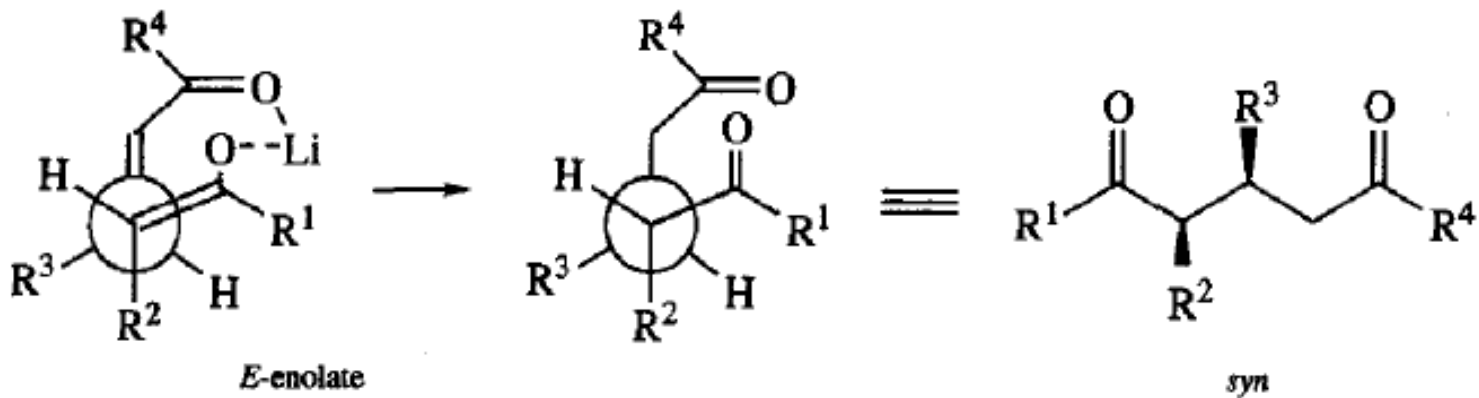
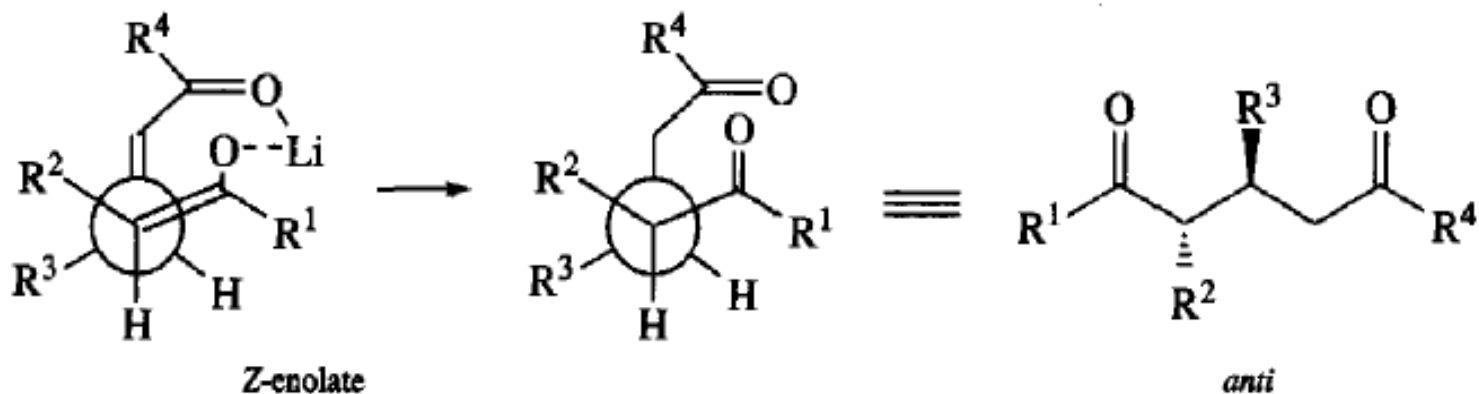
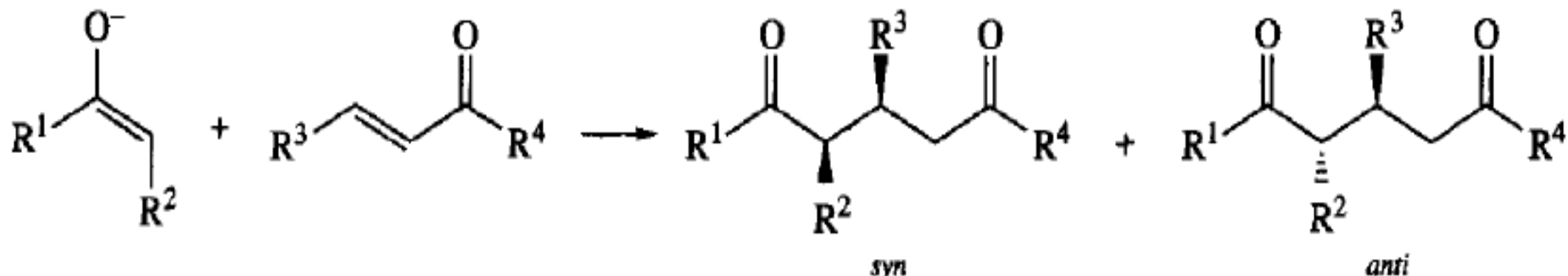
16. Еноны и еналы



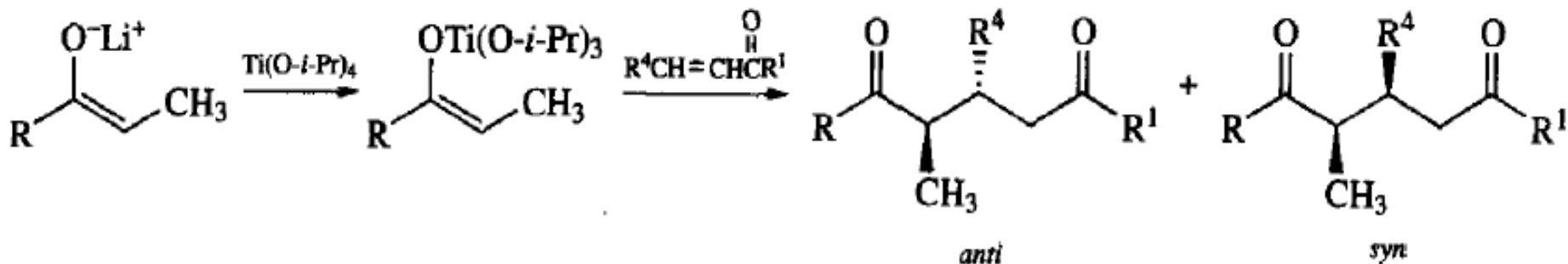




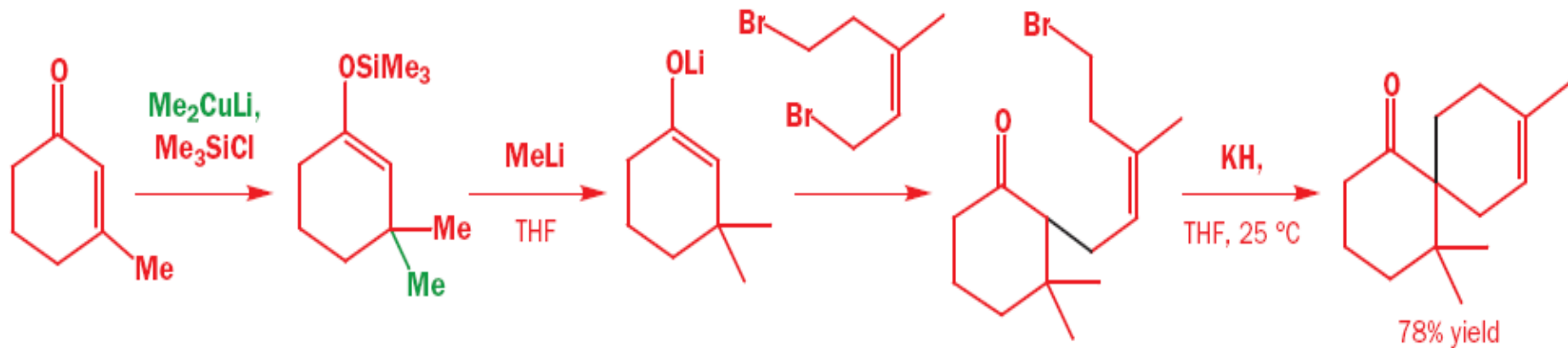
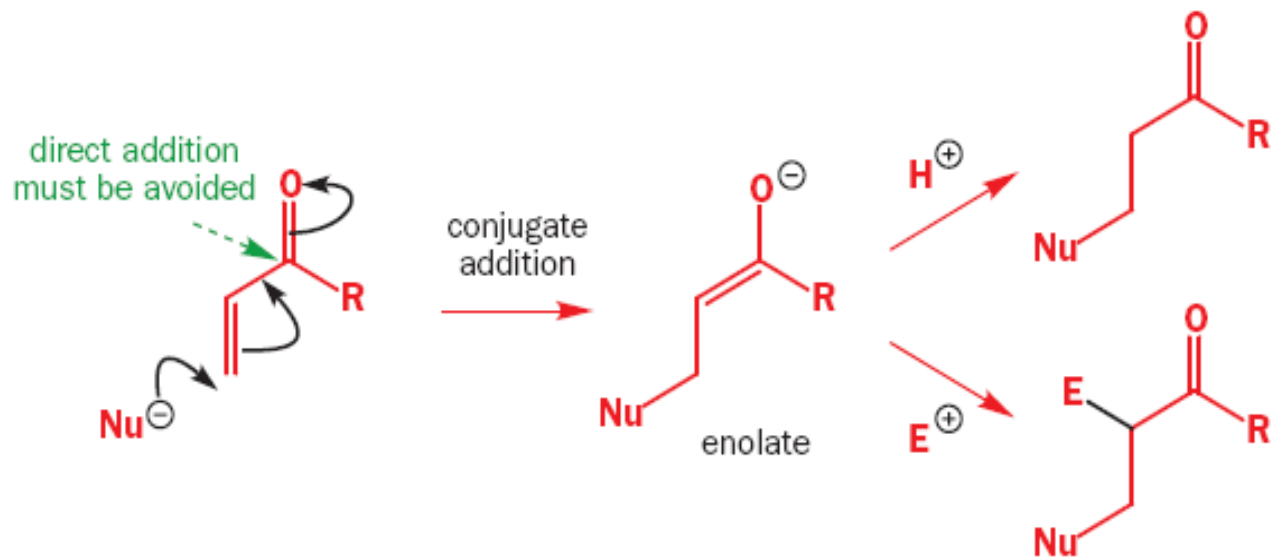
- Реакция Михаэля: стереохимия

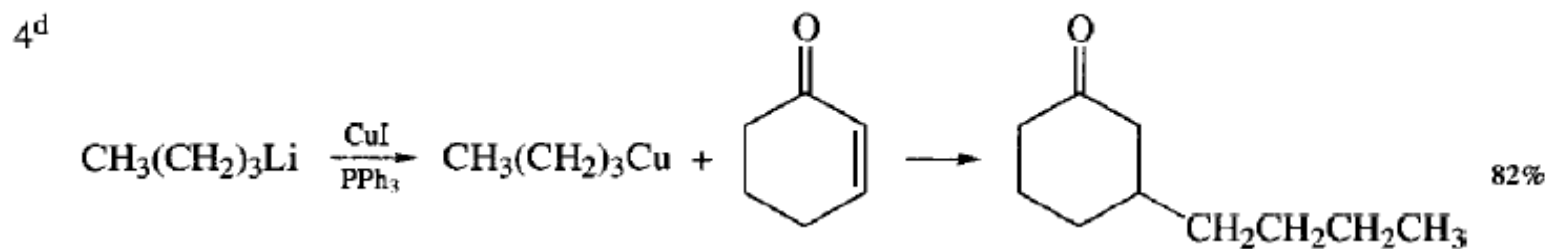
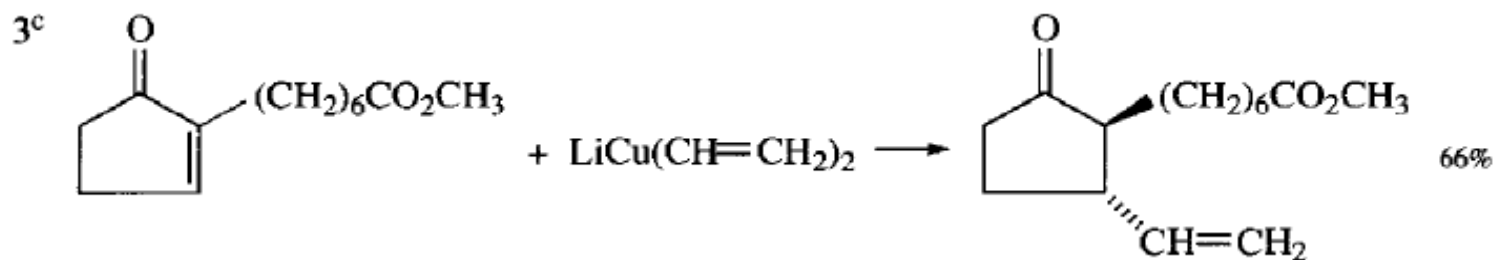
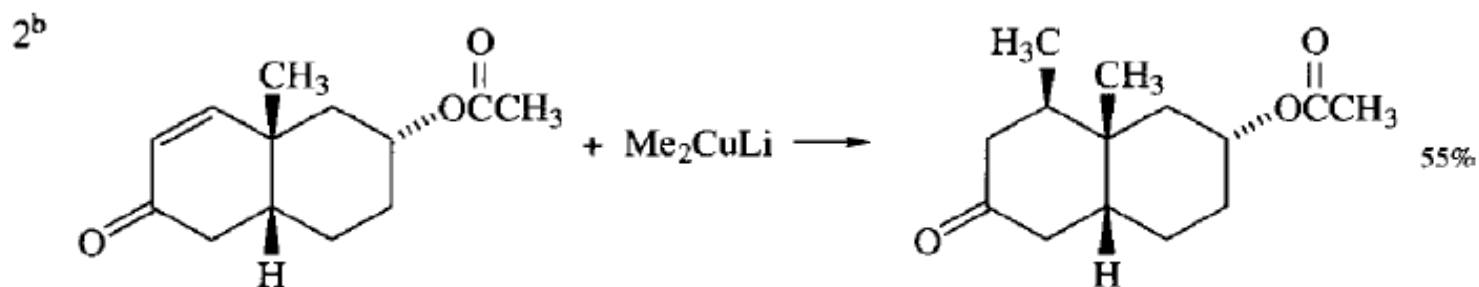
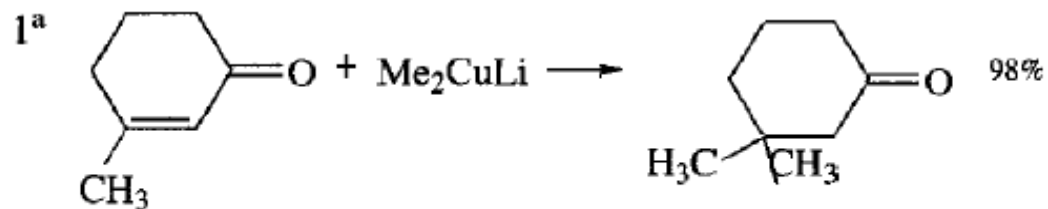


- Реакция Михаэля: стереохимия

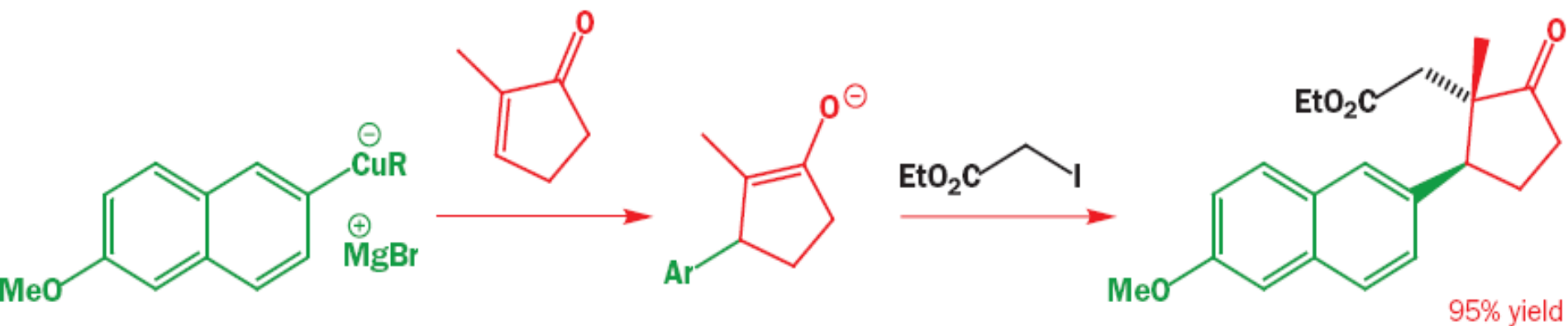
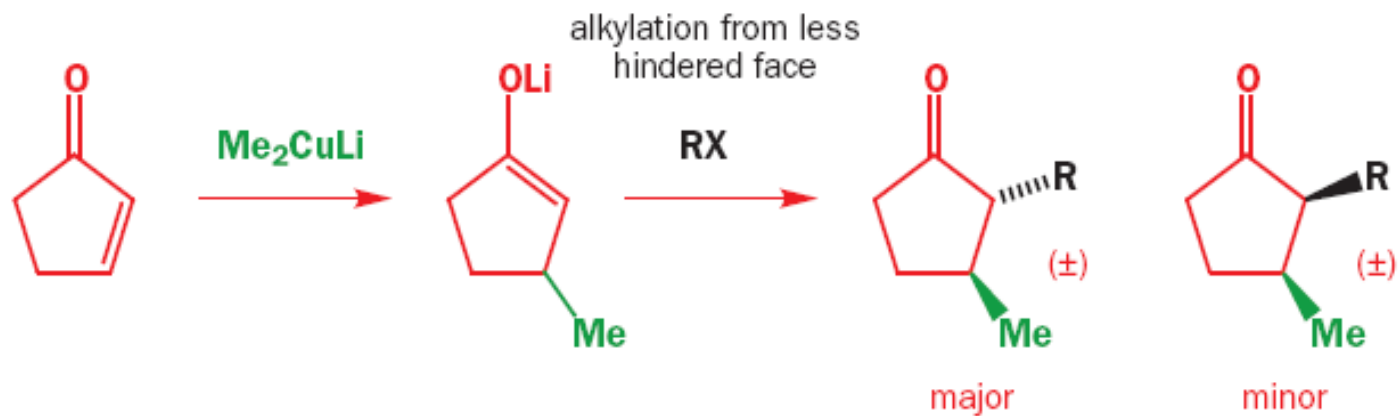


R	enolate	R ¹	R ⁴	<i>anti</i> : <i>syn</i>	yield (%)
Et	Z	t-Bu	Ph	95 : 5	69
Ph	Z	Me	Ph	> 97 : 3	70
Ph	Z	<i>t</i>-Bu	Ph	> 92 : 8	85
<i>i</i>-Pr	Z	t-Bu	Ph	> 97 : 3	65
<i>i</i> -Pr	E	t-Bu	Ph	17 : 83	91

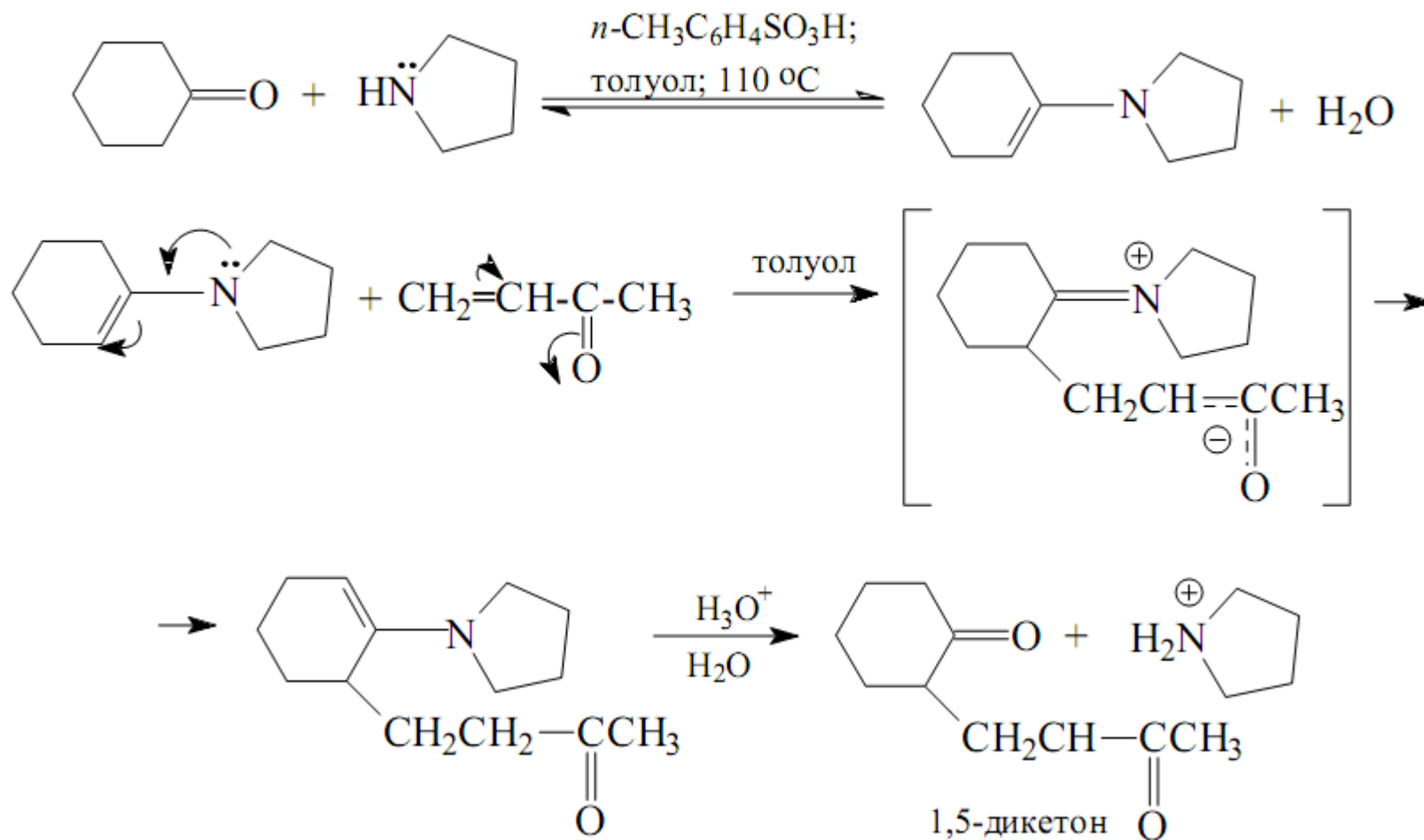




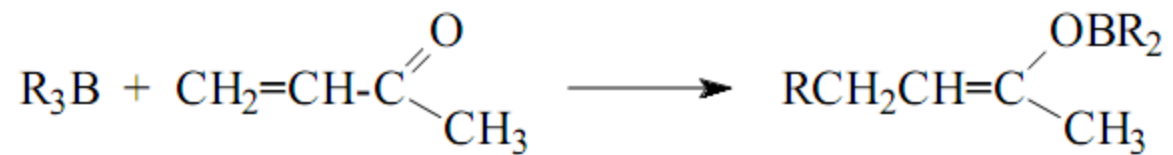
- Тандемные реакции с купратами

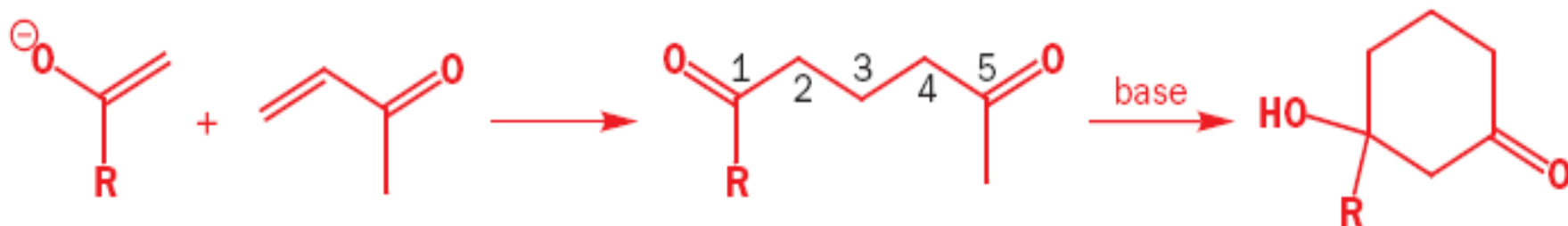


- Реакция Сторка (1954)



- Присоединение по двойной связи боранов





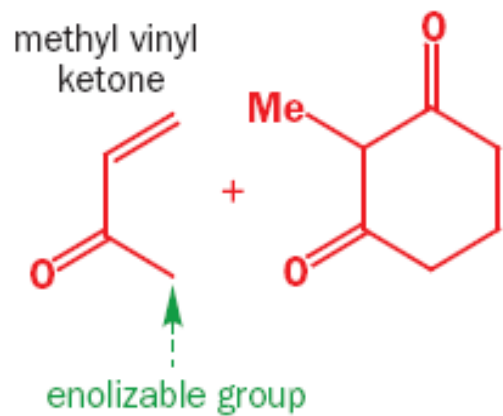
1947

SIR ROBERT ROBINSON for his investigations on plant products of biological importance, especially the alkaloids.

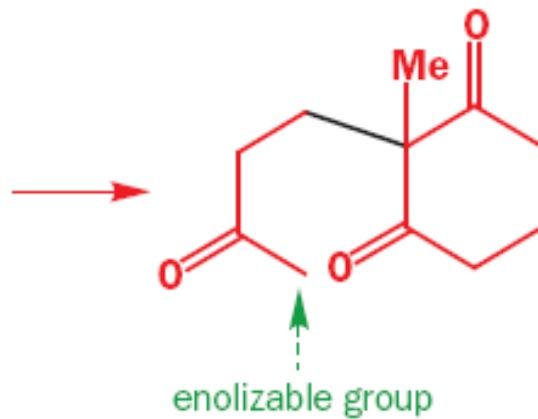


1886-1975

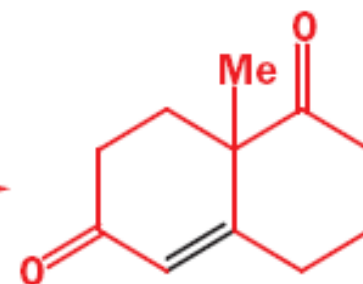
the Robinson annelation



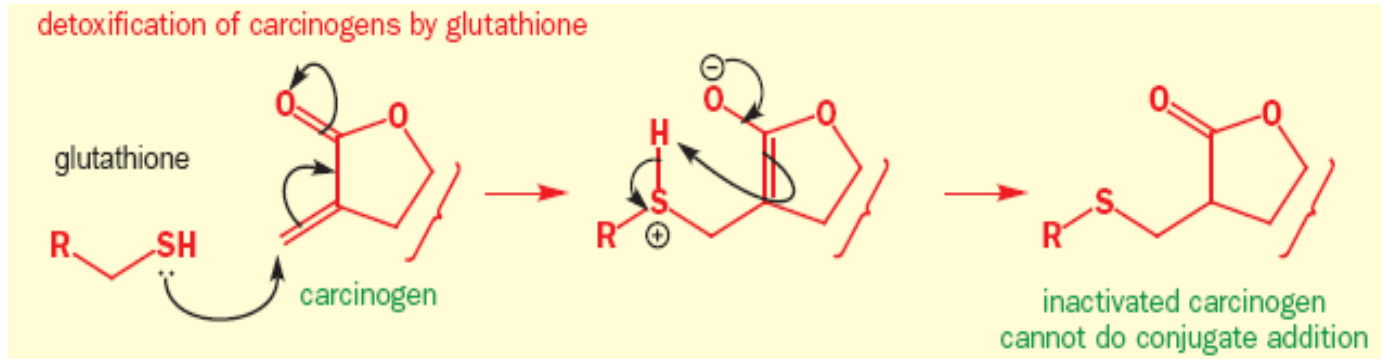
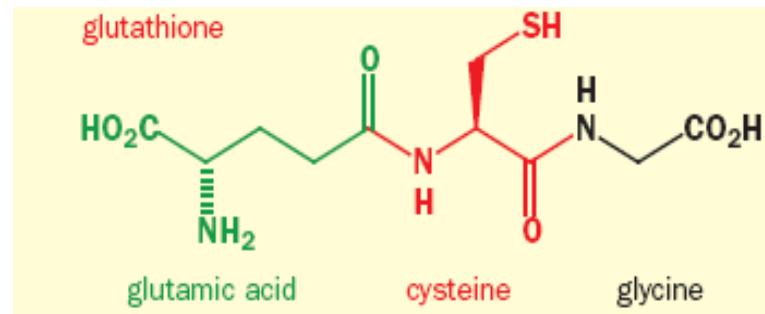
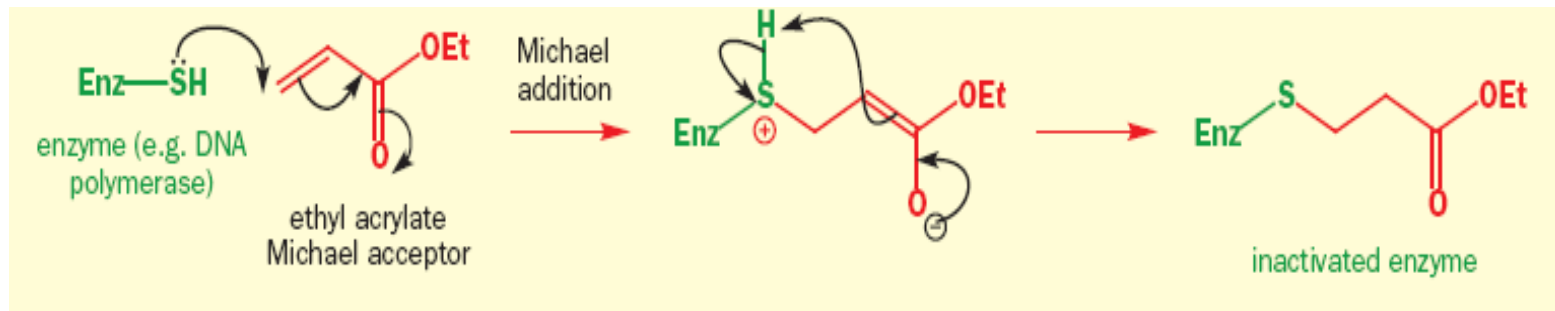
product of conjugate addition



product of intramolecular aldol

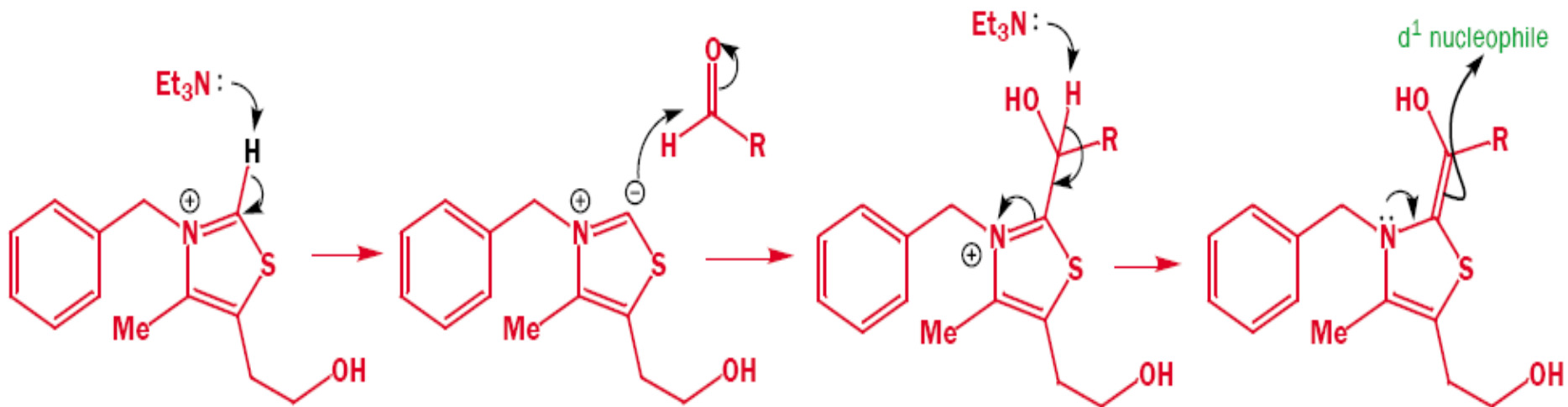
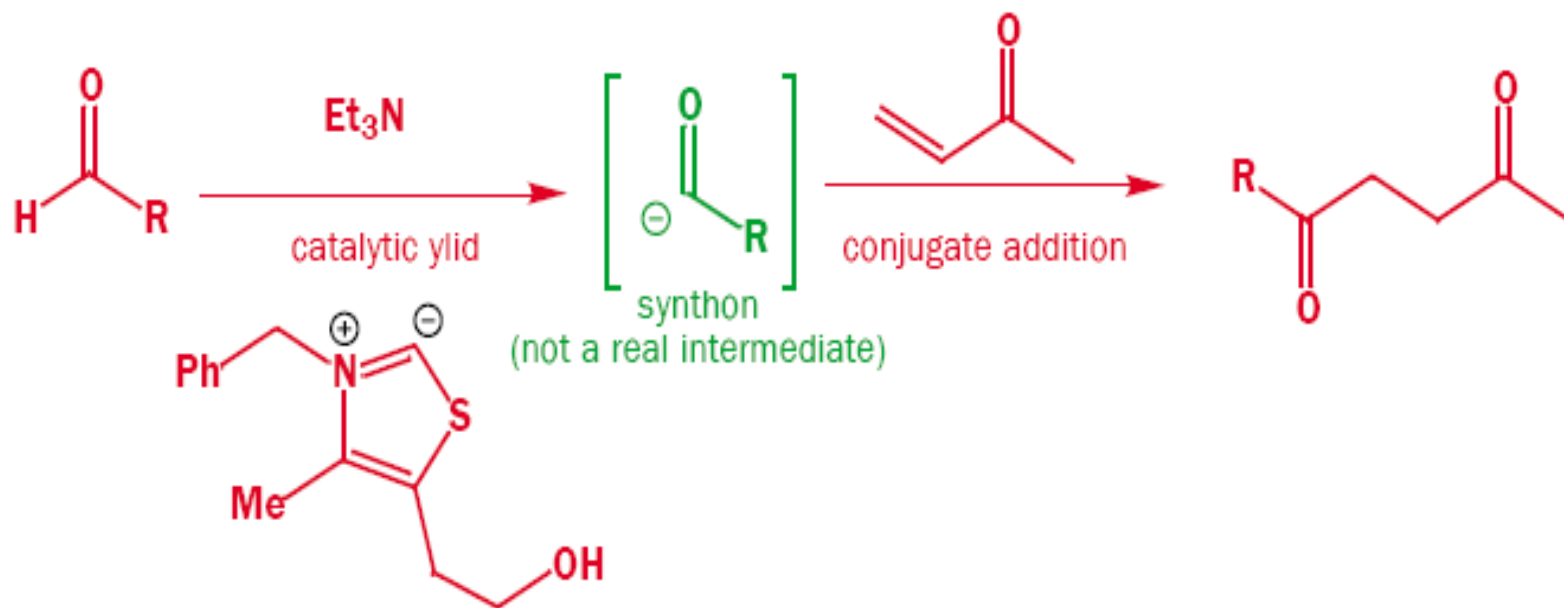


- Использование присоединения



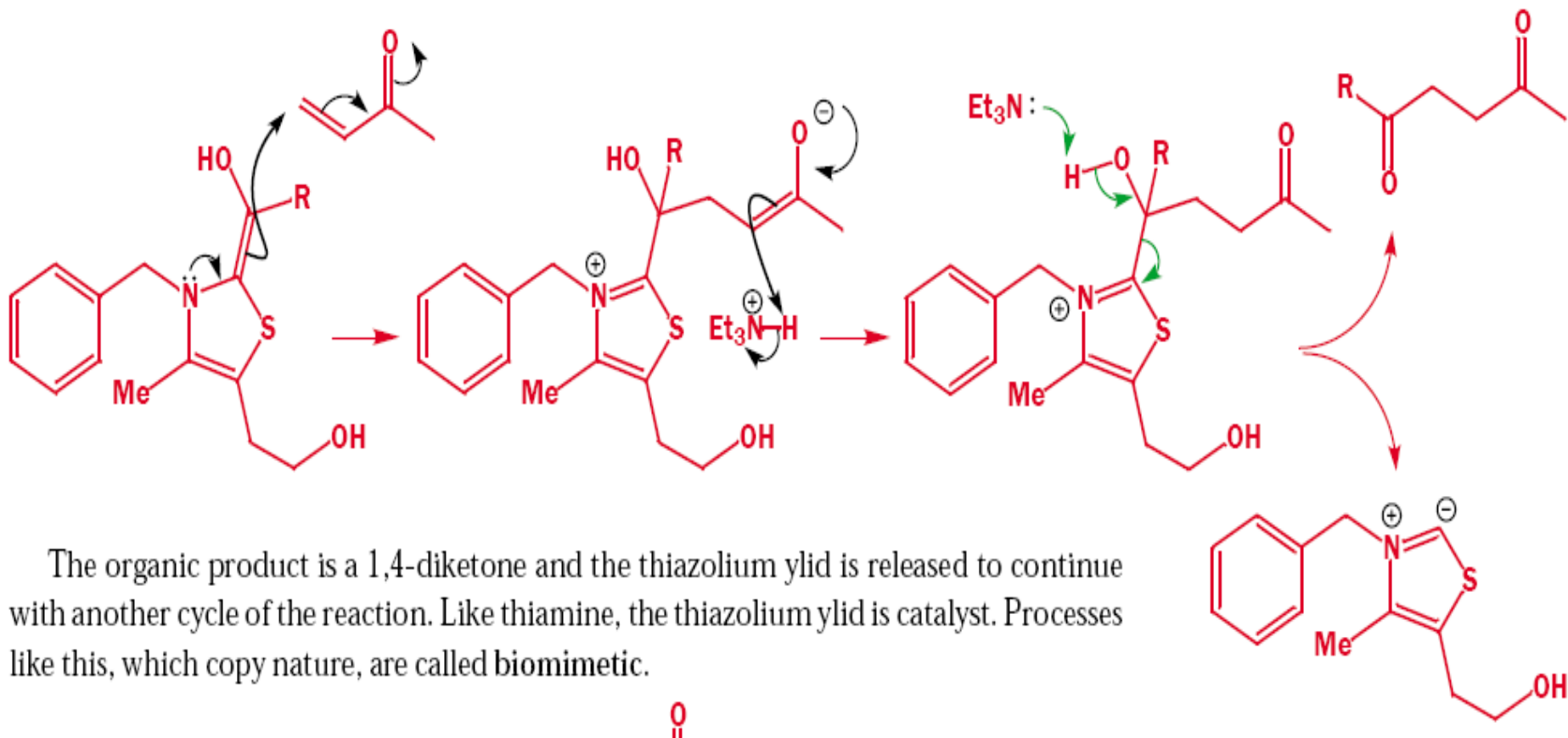
• Использование присоединения

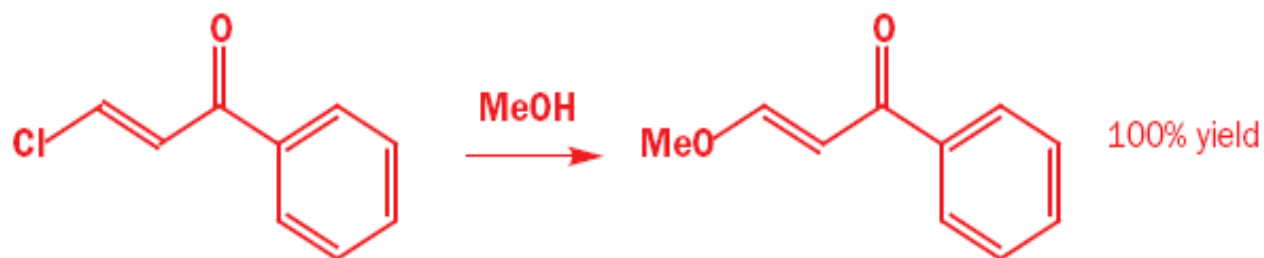
16. Еноны и еналы



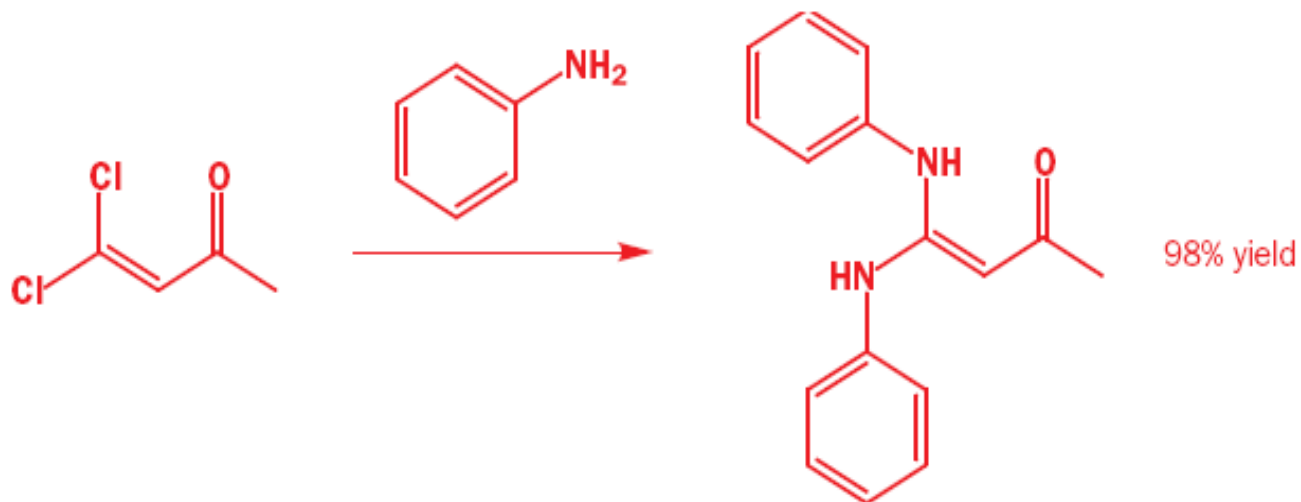
- Использование присоединения

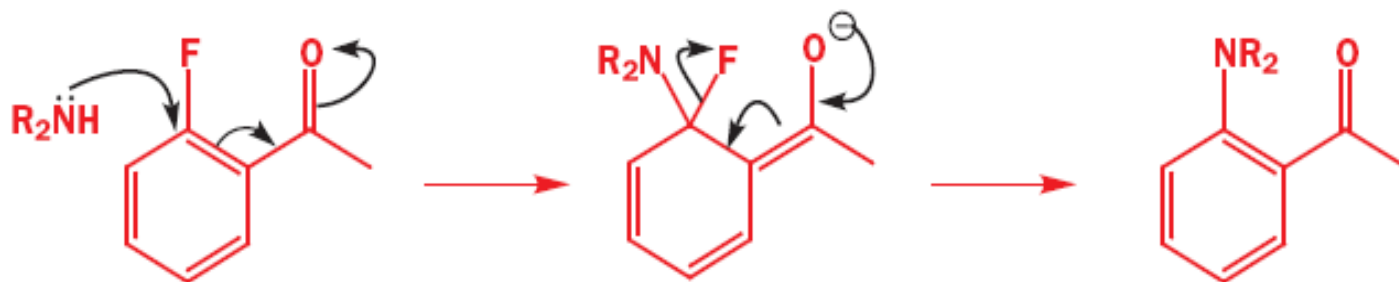
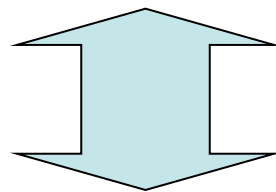
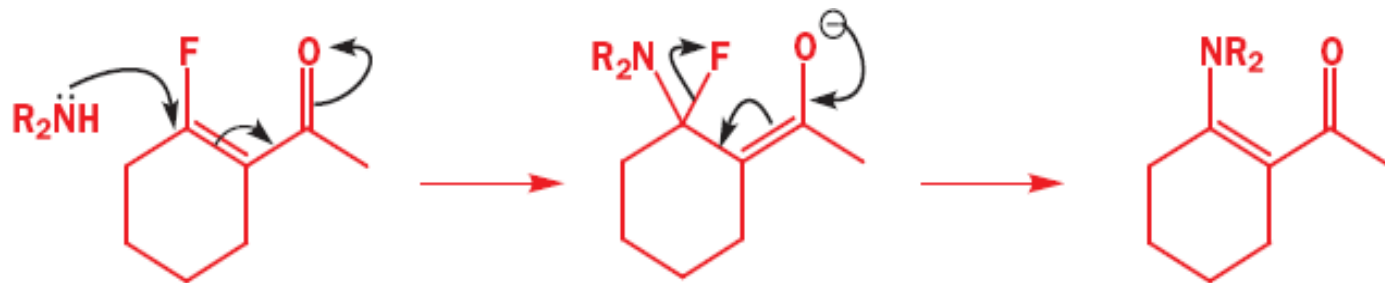
16. Еноны и енали





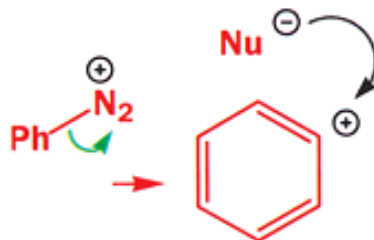
Механизм двухстадийный: присоединение-отщепление





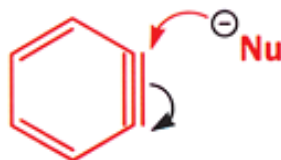
Тип алкена	Примеры	Реакция
Ненасыщенные карбонильные соединения		Сопряженное присоединение
Ненасыщенные нитрилы и нитроалкены		Сопряженное присоединение
Еноны и т. п. с уходящими группами в β -положении		Сопряженное замещение
Гуанидины, амидины и нитроалкены, имеющие хорошие уходящие группы в β -положении		Сопряженное замещение
Бензольные кольца с электроакцепторными заместителями и уходящими группами		Нуклеофильное ароматическое замещение: механизм присоединения-элиминирования

Арильные катионы



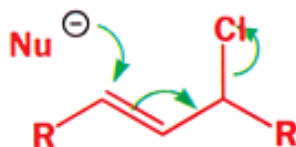
Нуклеофильное ароматическое замещение: механизм S_N1

Дегидробензол



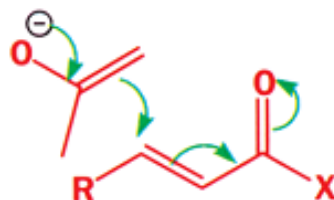
Нуклеофильное ароматическое замещение: механизм элиминирования-присоединения

Аллильные галогениды и сложные эфиры аллильных спиртов



Нуклеофильное замещение (S_N2 и S_N2')

Еноляты и эквиваленты енолятов как нуклеофилы



Сопряженное присоединение

