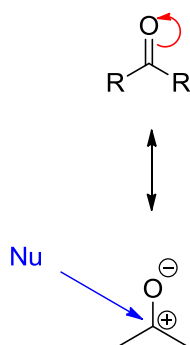


Konjugovaná adice na α,β -nenasyčené karbonylové sloučeniny

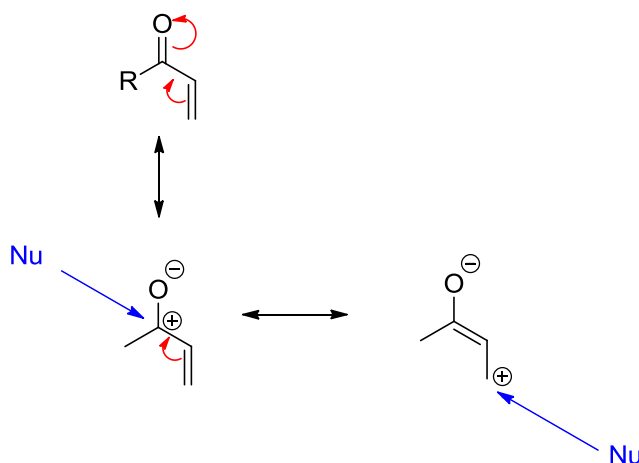
Na semináři jsme si říkali o nukleofilních adicích na karbonylové sloučeniny (aldehydy, ketony). Zvláštní skupinu aldehydů a ketonů představují tzv. α,β -nenasyčené karbonylové sloučeniny, ve kterých je dvojná vazba v konjugaci s karbonylovou skupinou.

Srovnání reaktivity karbonylových a α,β -nenasyčených karbonylových sloučenin

Karbonylové sloučeniny (aldehydy, ketony)



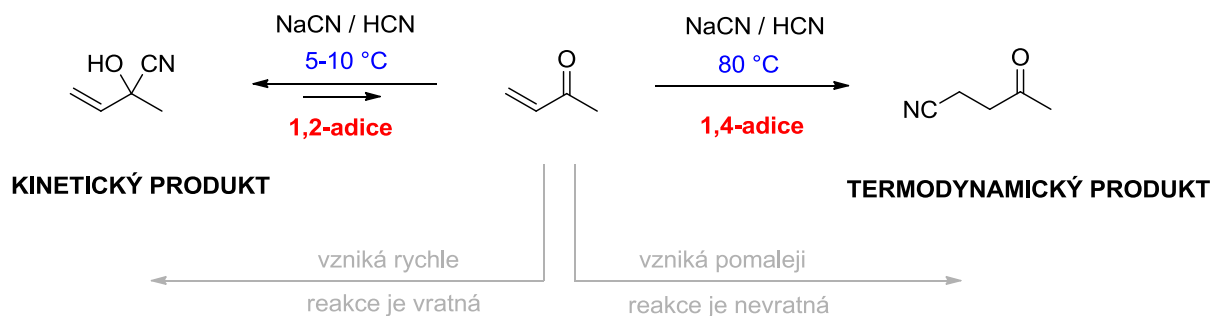
α,β -nenasyčené sloučeniny



Možnost tzv. 1,4-adice, při které se nukleofil neaduje na karbonyl (1,2-adice), ale NA CELÝ KONJUGOVANÝ SYSTÉM

Regioselektivita adičních reakcí na α,β -nenasyčené karbonylové sloučeniny je ovlivněna řadou faktorů:

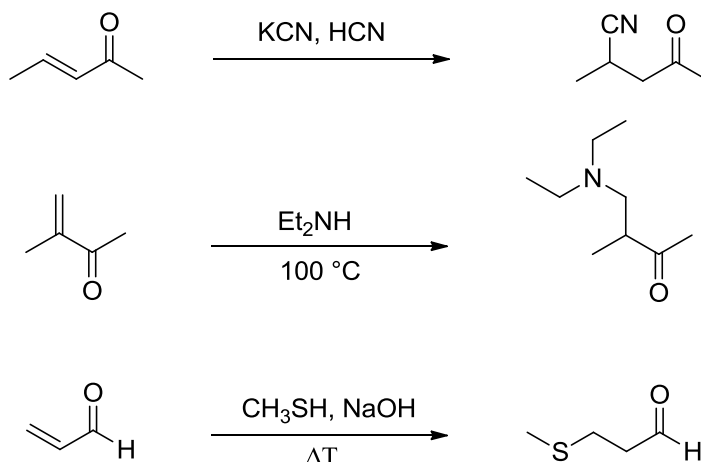
př.



Nízká teplota vede ke vzniku kinetického produktu, jeho vznik je však rovnovážným procesem a při vyšší teplotě dochází k jeho rozpadu a přeměně na odpovídající 1,4-adiční produkt, který je termodynamicky stabilnější a je tedy termodynamickým produktem.

Při nižší teplotě tedy probíhá spíše 1,2-adice, při vyšší teplotě 1,4-adice.

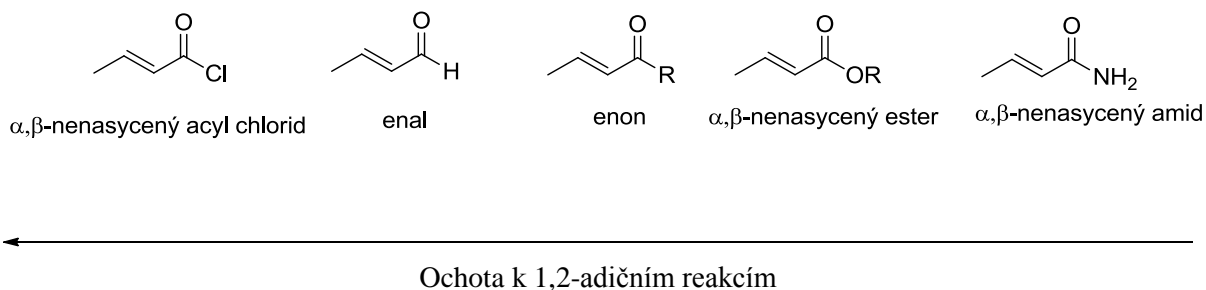
Podobným způsobem probíhá adice celé řady nukleofilů, např.



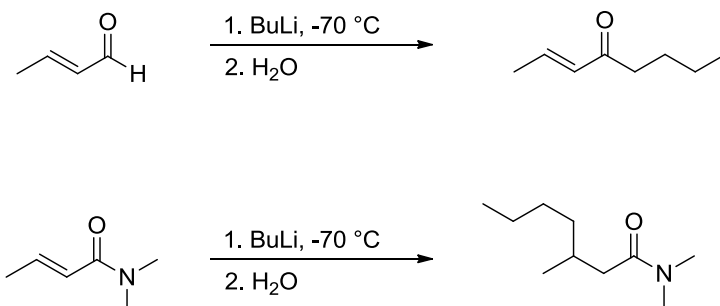
Reaktivita karbonylu

Ne všechny adice na karbonyl jsou reverzibilní, např. adice organokovových sloučenin jsou nevratné a v takovém případě rozhoduje REAKTIVITA KARBONYLU.

- čím reaktivnější je karbonyl dané sloučeniny, tím více bude 1,2-adičního produktu poskytovat



př.

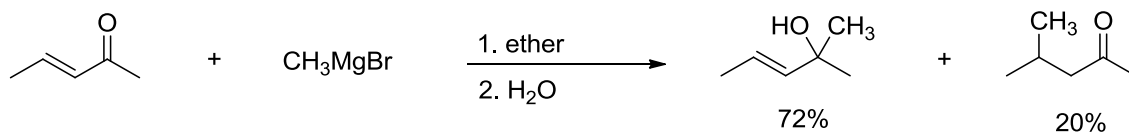


V mnoha případech budou vznikat produkty obou adičních reakcí, což vede ke vzniku směsi produktů.

- adice Grignardova činidla na enon – přednostně bude probíhat 1,2-adice, ale částečně bude vznikat i produkt 1,4-adice

- adice Grignardova činidla na amid – převážně bude probíhat 1,4 adice z důvodu stérické náročnosti pro 1,2-adici

př.



Obecně lze říci, že Grignar. činidla u ENOLŮ A ENONŮ preferují 1,2-adici.

ALE! Pokud do reakční směsi přidáme sůl jednomocné mědi (CuCl), bude preferována 1,4-adice (z důvodu transmetalace)

př.



Typ nukleofilu

Tvrdé nukleofily budou preferovat atak karbonylu, které je tvrdším centrem (1,2-adice).

Měkké nukleofily preferují atak dvojně vazby jakožto měkčího centra (1,4-adice).

Tvrdé nukleofily:

- malý atomový (iontový) poloměr, vysoký oxidační stav, malá polarizovatelnost,...
- náboj soustředěný na malé ploše
- F⁻, OH⁻, RO⁻, Cl⁻, H₂O, ROH, ROR', NH₃, RMgBr, RLi

Měkké nukleofily:

- velký atomový (iontový) poloměr, nízký nebo nulový oxidační stav, velká polarizovatelnost..
- náboj soustředěný na velké ploše
- I⁻, RS⁻, RSe⁻, S²⁻, RSH, RSR', R₃P, alkeny, aromáty

SHRNUTÍ:

Adice na karbonyl (1,2-adice)

- kinetická kontrola, nižší teplota, rychlejší reakce
- reaktivní karbonyl, chlorid, aldehyd
- stéricky bráněný β-uhlík
- tvrdé nukleofily

Konjugovaná adice (1,4-adice)

- termodynamická kontrola, vyšší teplota, pomalejší reakce
- málo reaktivní karbonyl (amid, ...)
- stéricky přístupný β-uhlík
- měkké nukleofily