

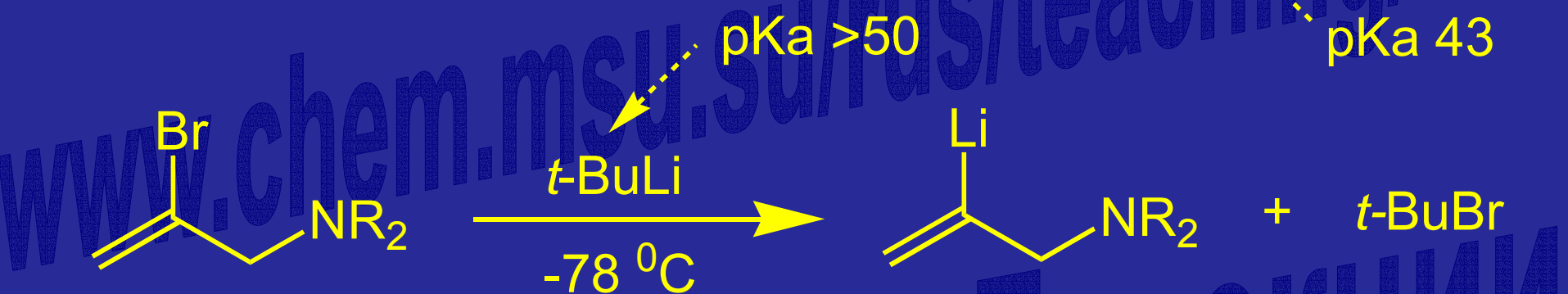
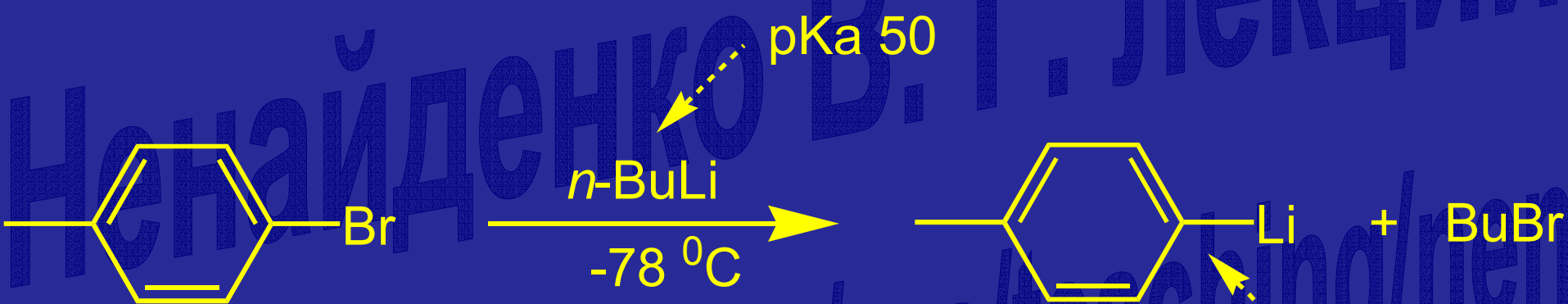
Лекция 26

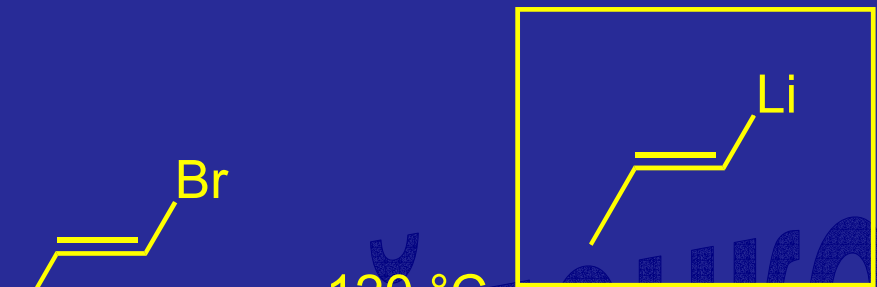
Карбонильные соединения. Реакции с металорганическими соединениями

◆ Tandiu discendum est, quamdiu vivis
УЧИТЬСЯ НУЖНО СТОЛЬКО, СКОЛЬКО ЖИВЕШЬ

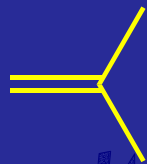
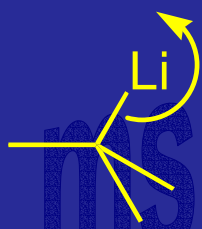
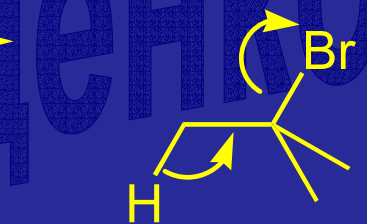
- ◆ Литийорганические соединения. Строение, основность. Методы синтеза: взаимодействие лития с алкил- или арилгалогенидами, реакция металлирования (применение литийорганических соединений и амидов лития в качестве оснований, примеры орто-металлирования), реакция переметаллирования (обмен литий-галоген), переметаллирование с использованием бутиллития и трет-бутиллития.
- ◆ Литийорганические соединения в синтезе углеводородов, спиртов (первичные, вторичные, третичные), альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, введение гетероатомного фрагмента с использованием литийорганических соединений.
- ◆ Диалкил- и диарилкупраты. Получение и применение этих комплексных соединений для синтеза предельных углеводородов, диенов, несимметричных кетонов.
- ◆ Взаимодействие альдегидов и кетонов с илидами фосфора (Виттиг), как метод синтеза алкенов, получение илидов, механизм реакции. Фосфонатная модификация - реакция Хорнера-Эммонса-Уодсворда, получение фосфонатов в результате реакции Арбузова. Илиды серы, получение эпоксидов на их основе.

Реакция переметаллирования – обмен литий-галоген

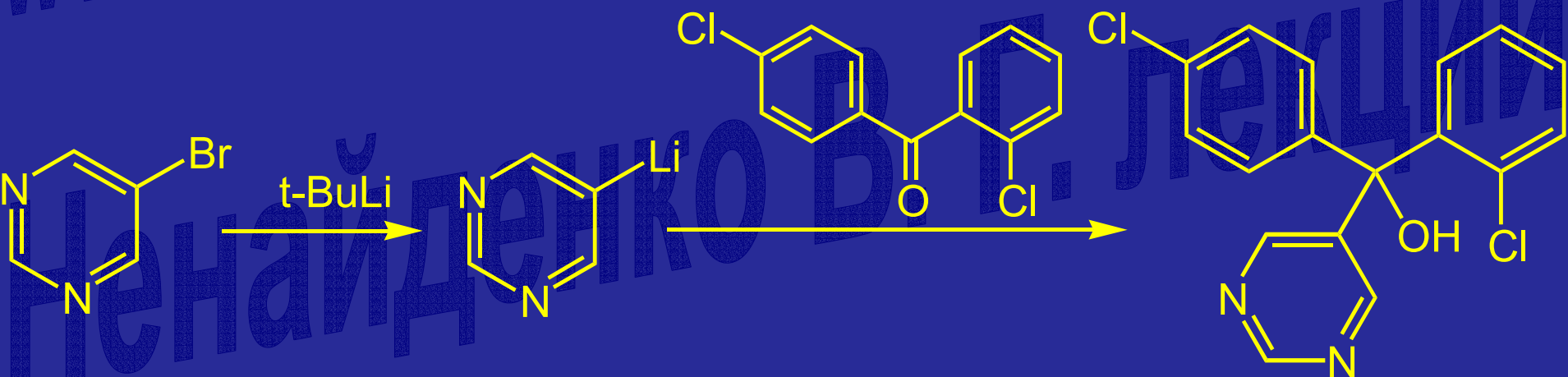


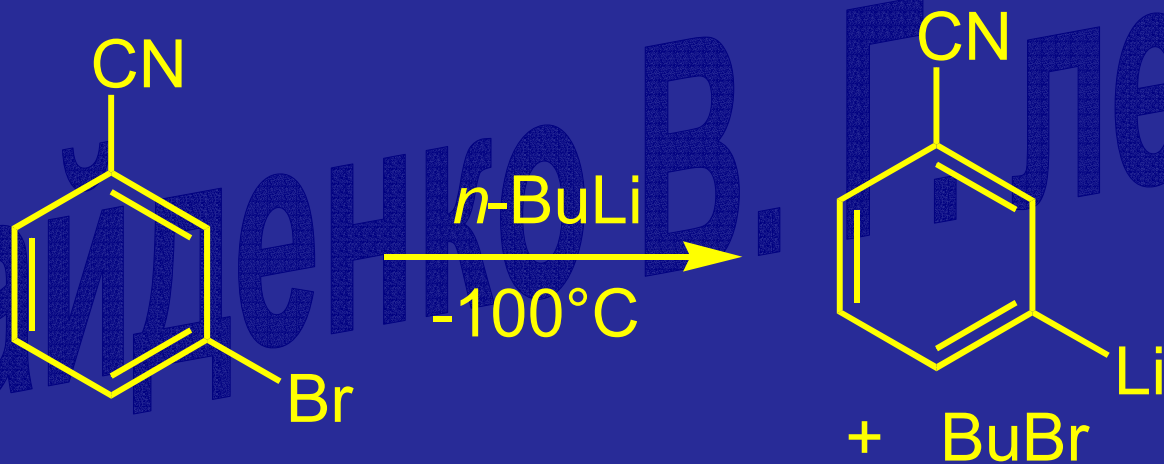
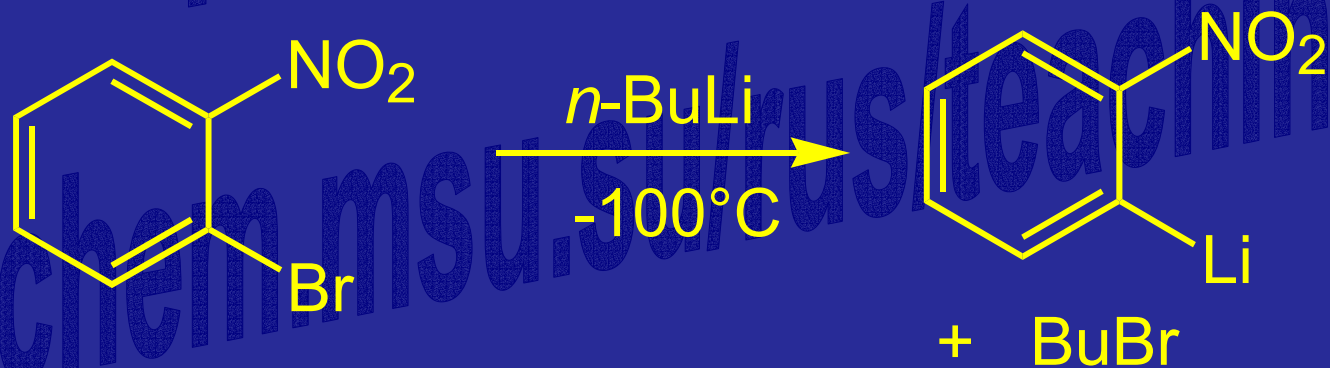


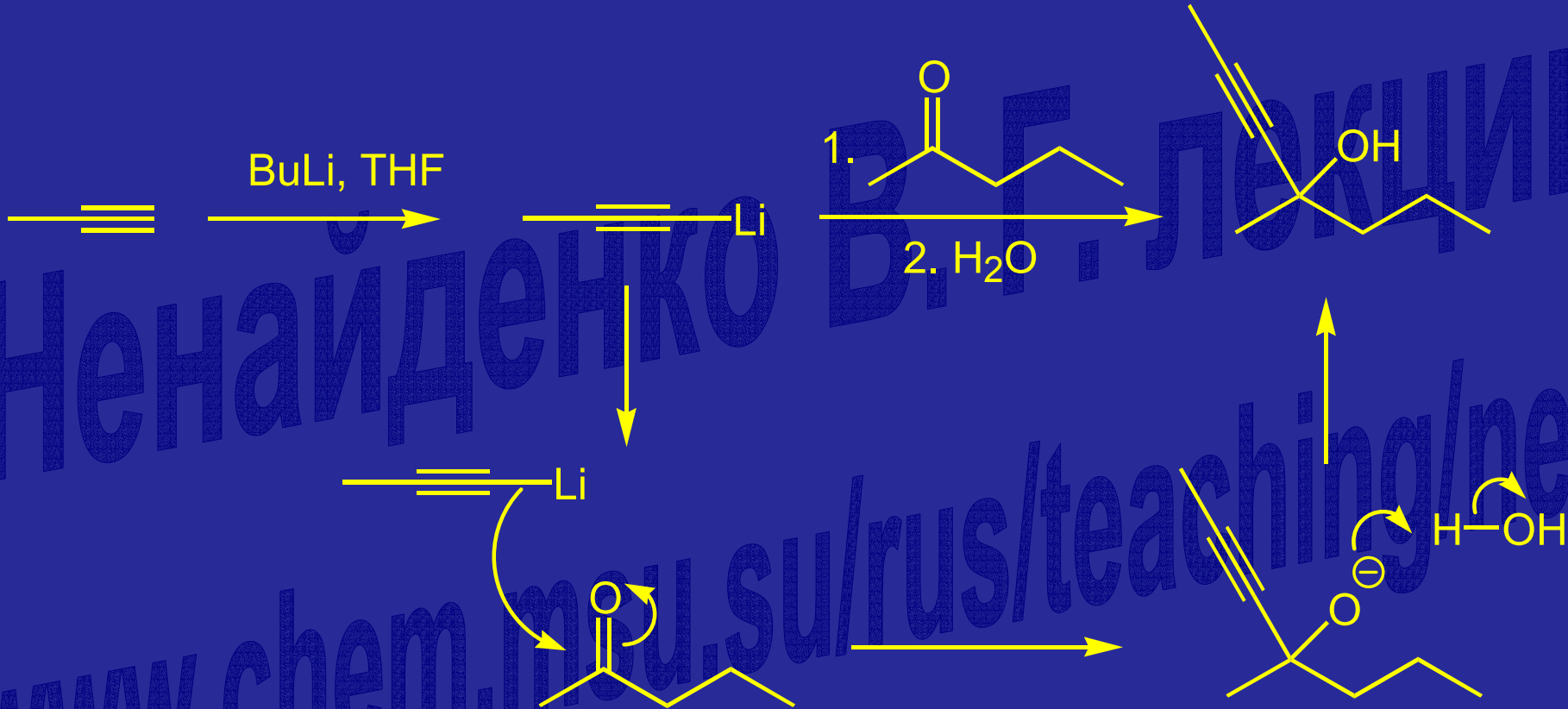
-120°C

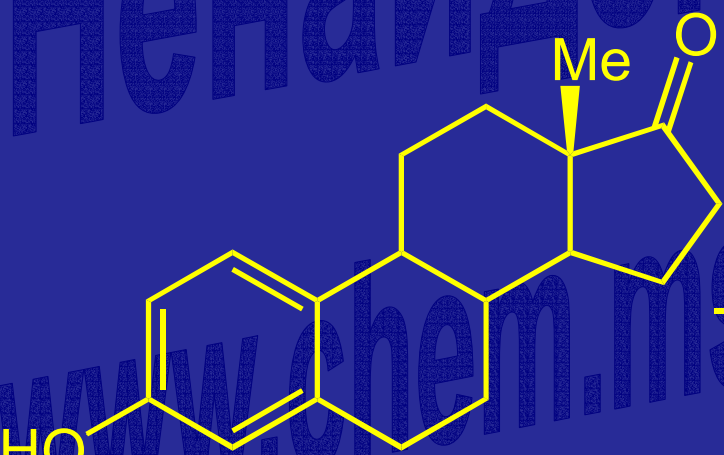


Fenarimol-фунгицид

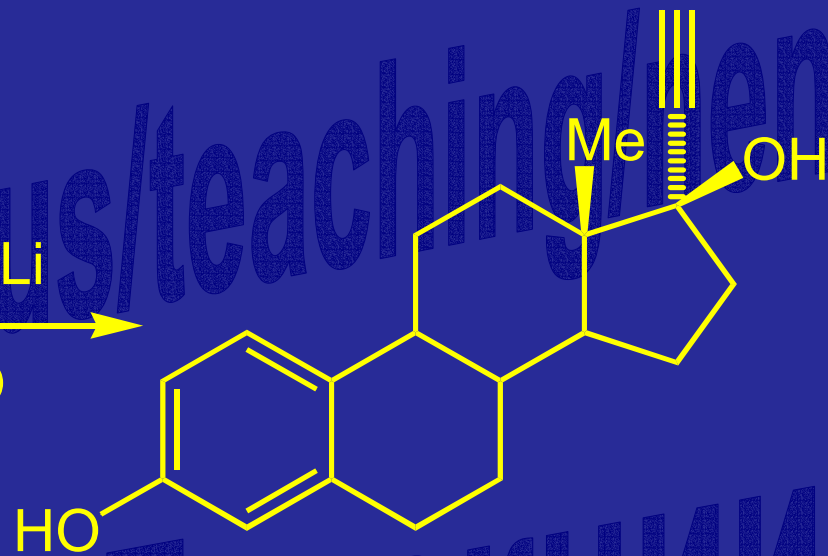
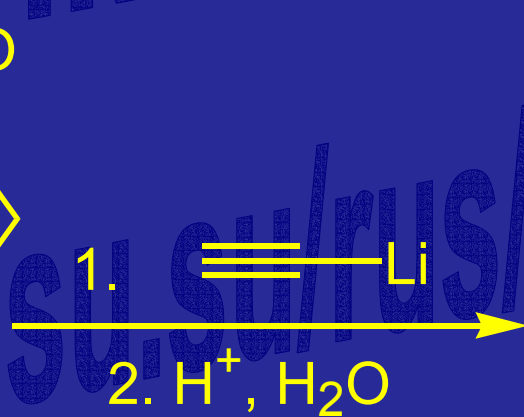




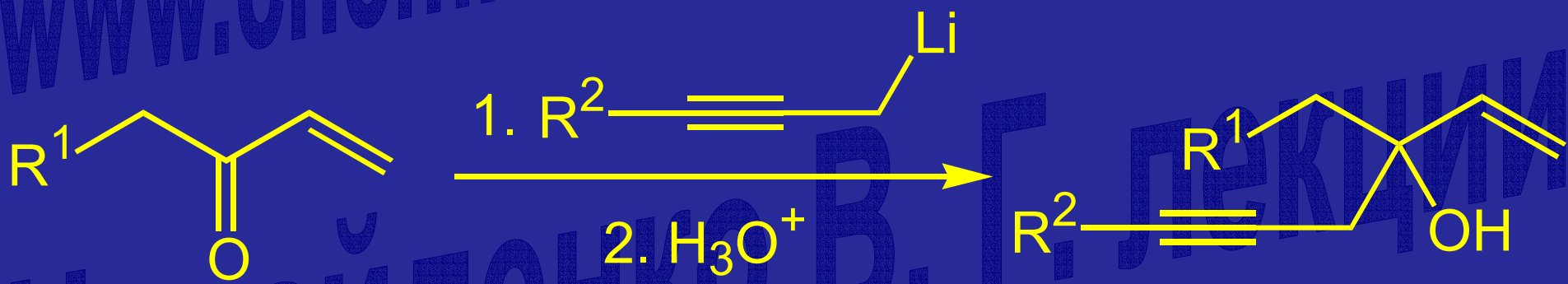




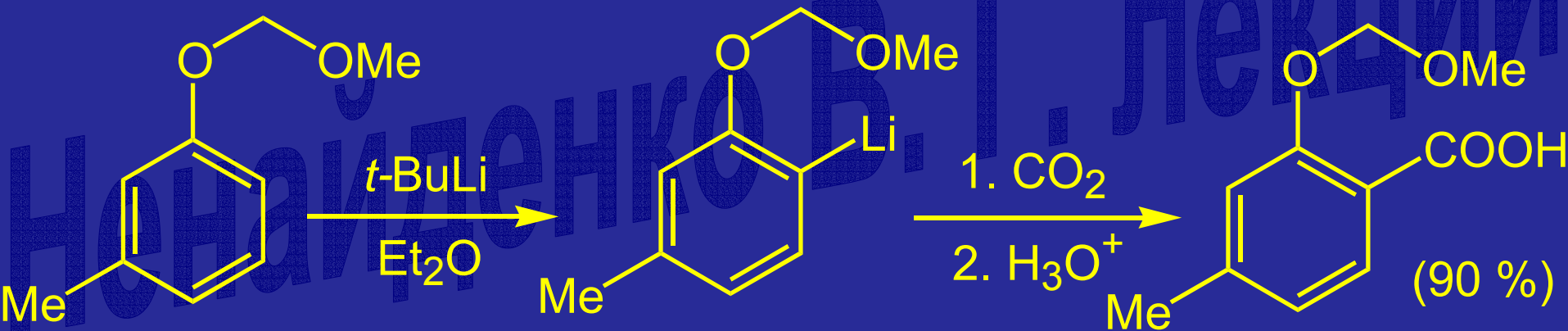
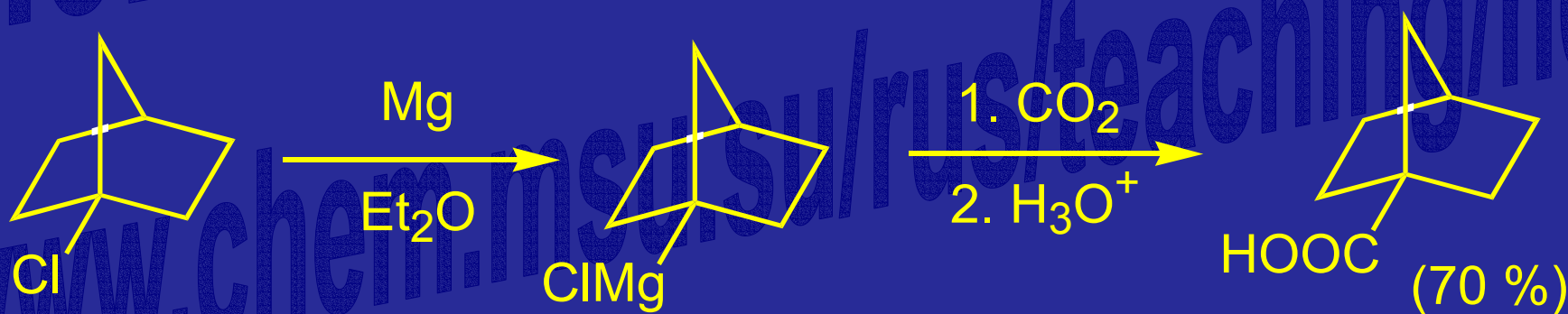
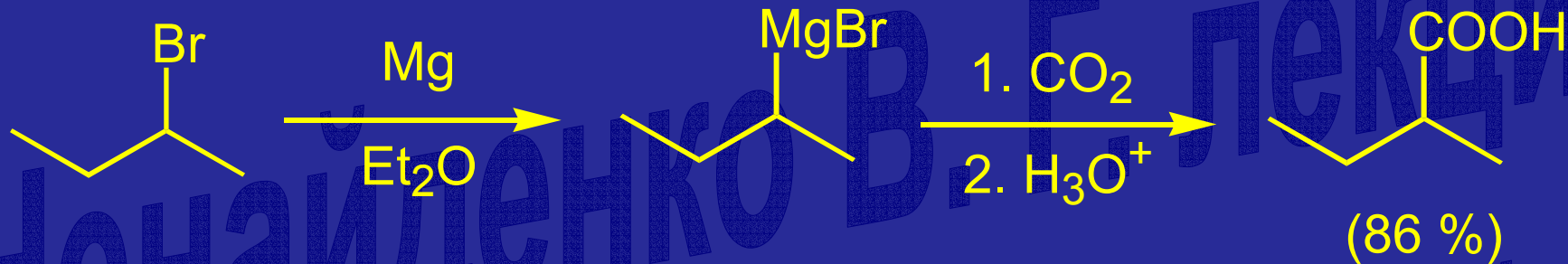
эстрон

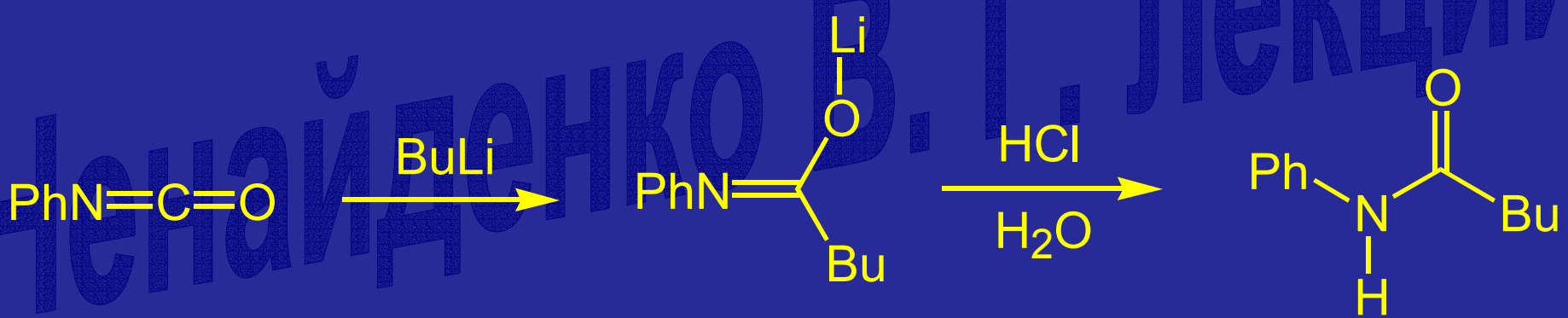
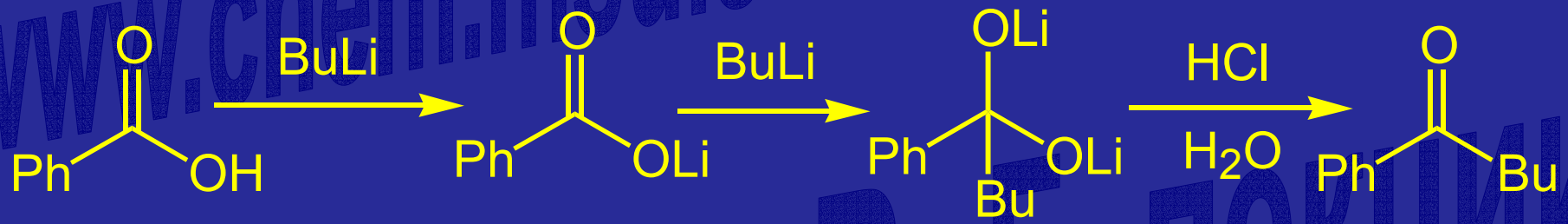
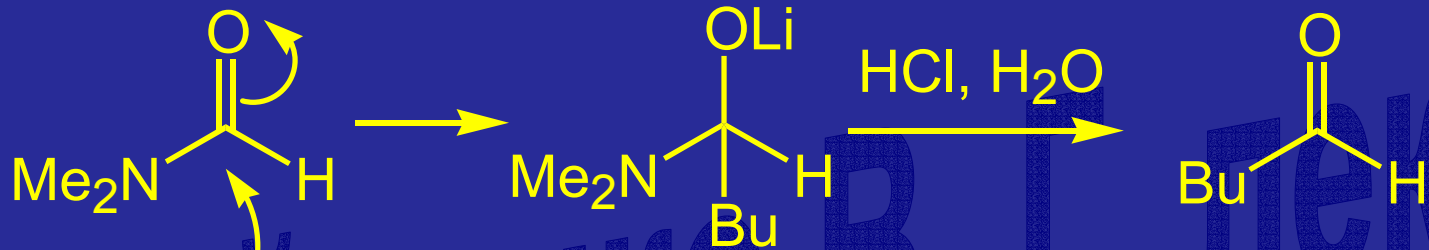


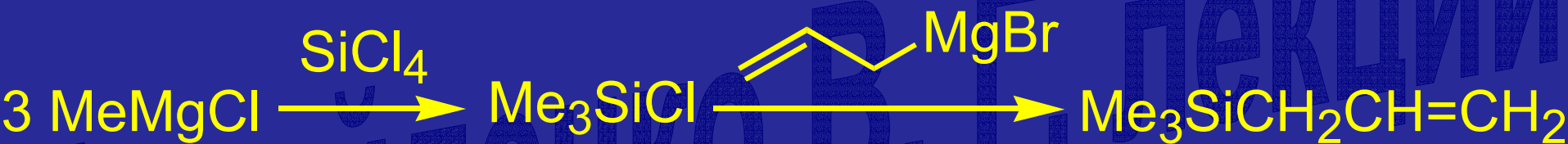
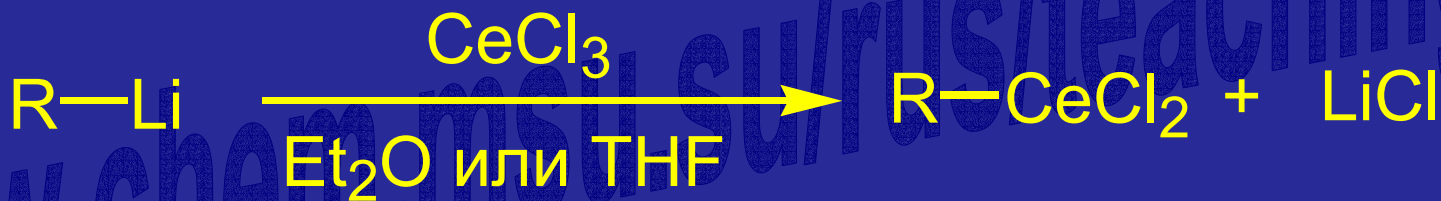
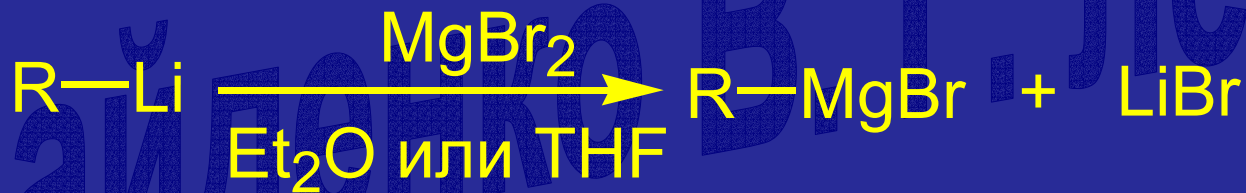
этинилэстрадиол -
стероидный контрацептив



Карбоновые кислоты из металлоорганических соединений

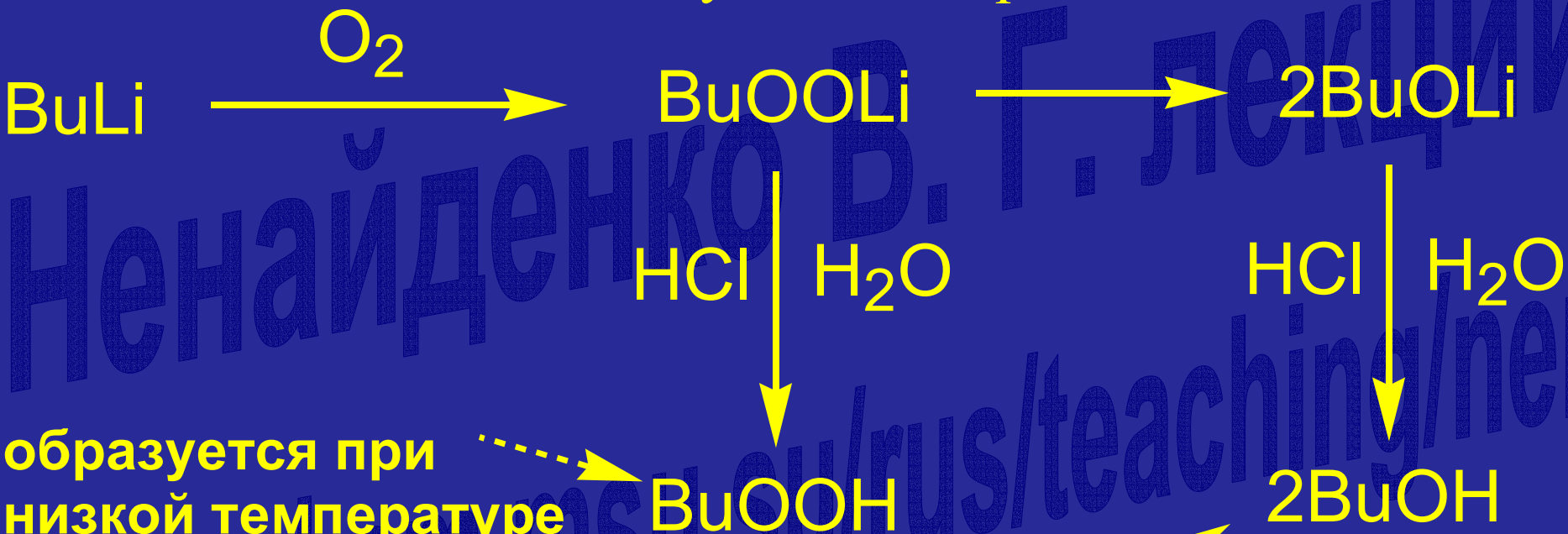








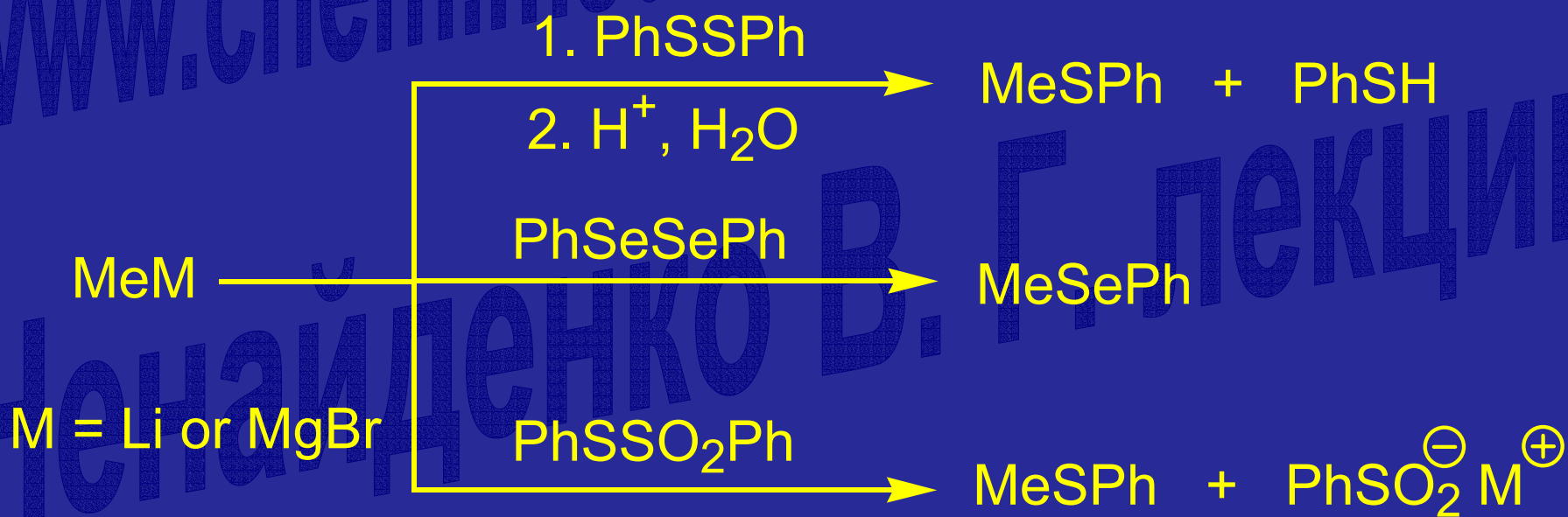
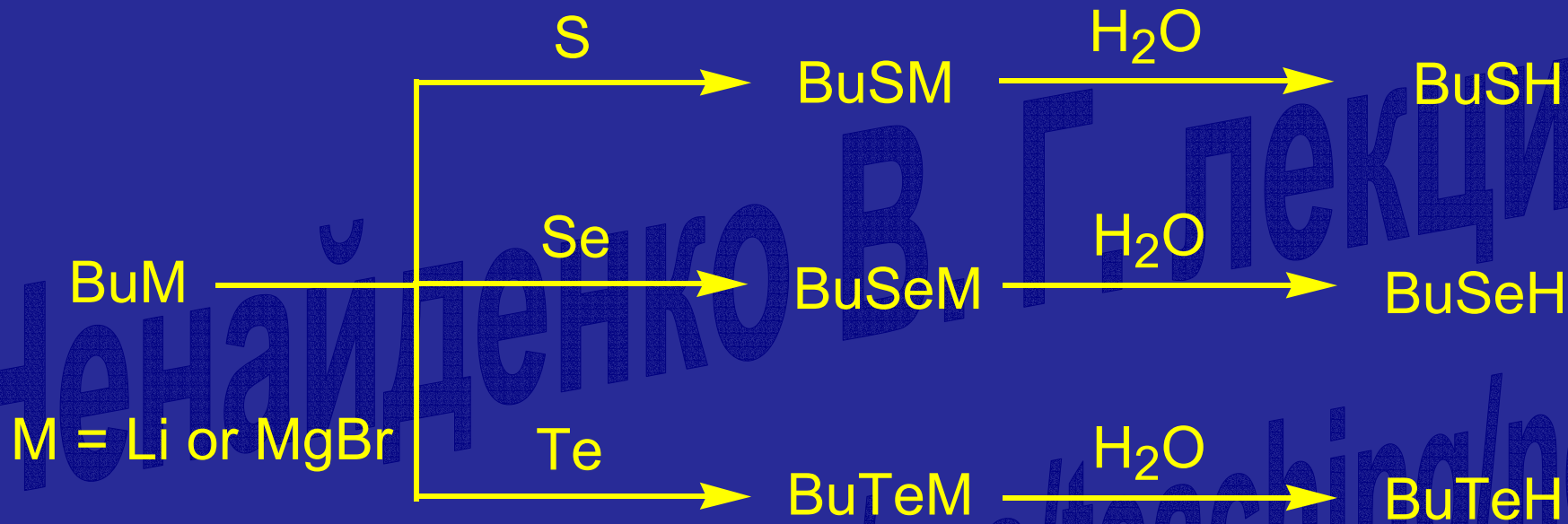
Получение спиртов



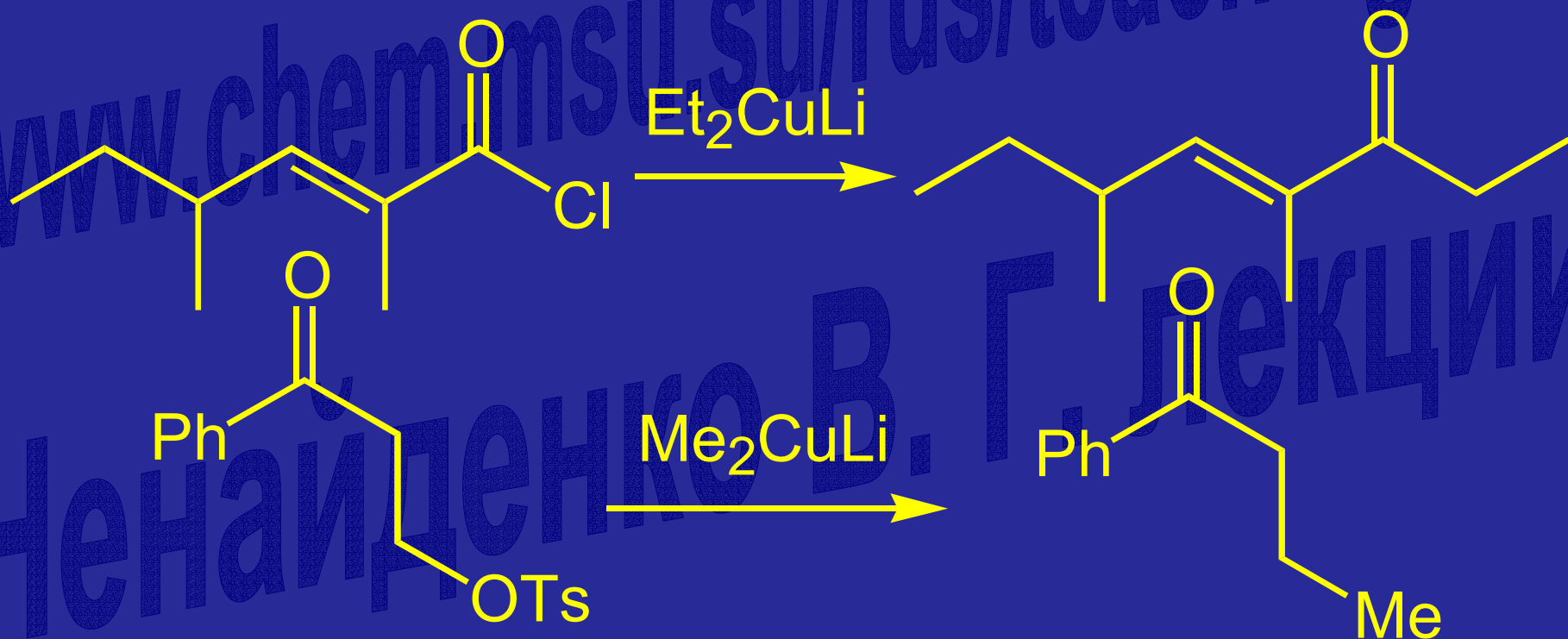
образуется при
низкой температуре

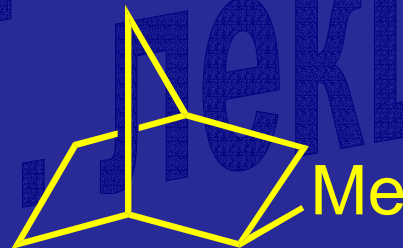
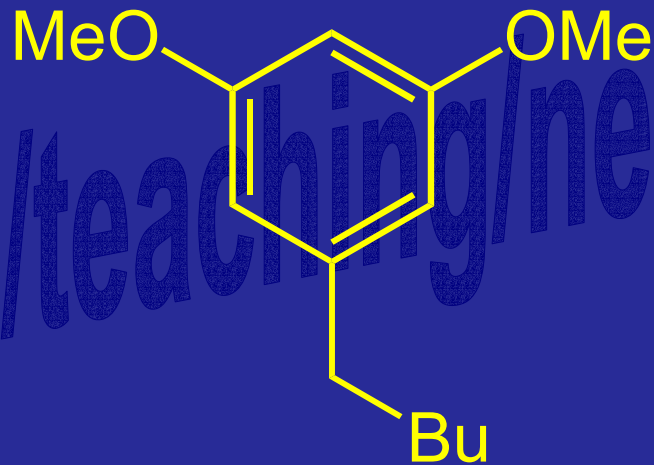
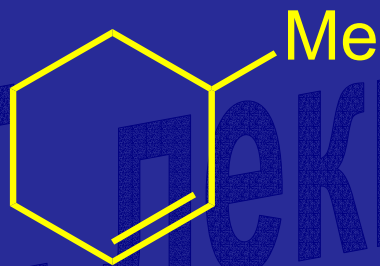
образуется при
повышении температуры

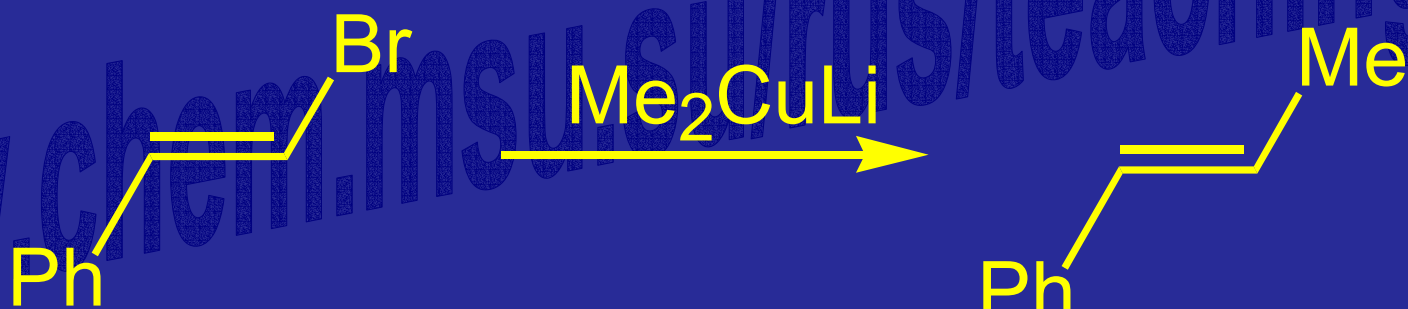
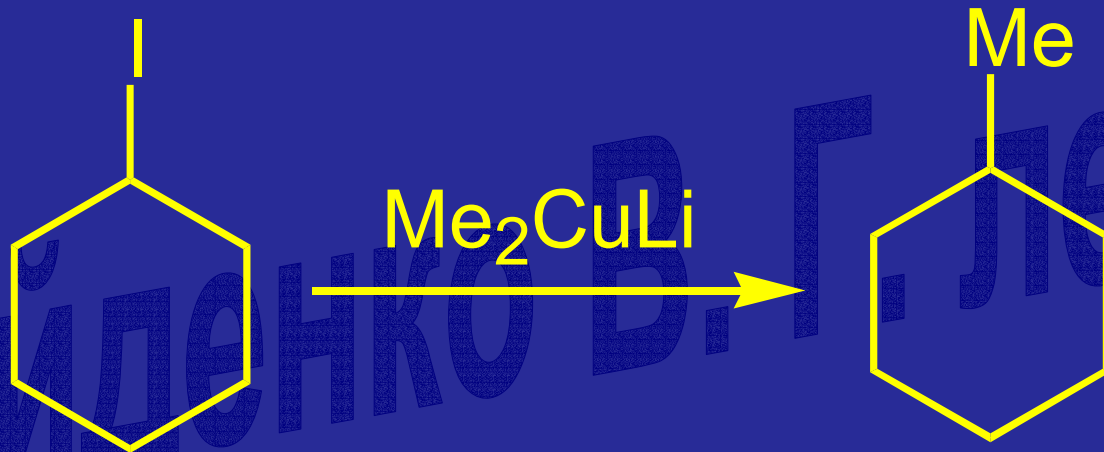




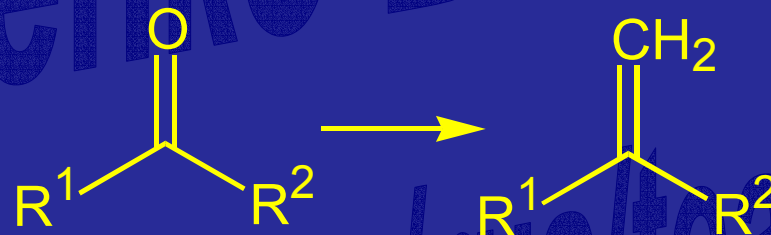
Литийдиалкилкупраты



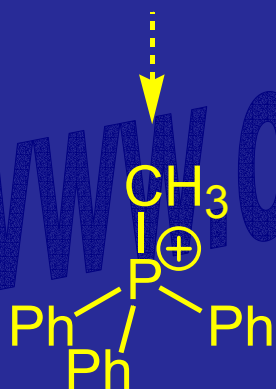




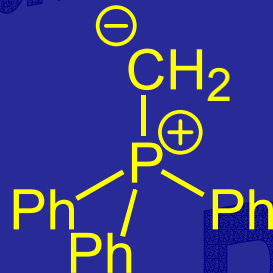
Реакция Виттига (Wittig)



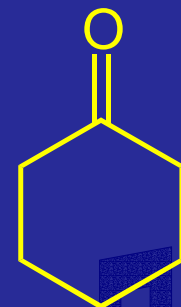
pKa 18-20



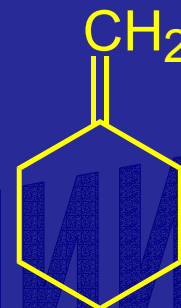
NaH



+



→



85 %

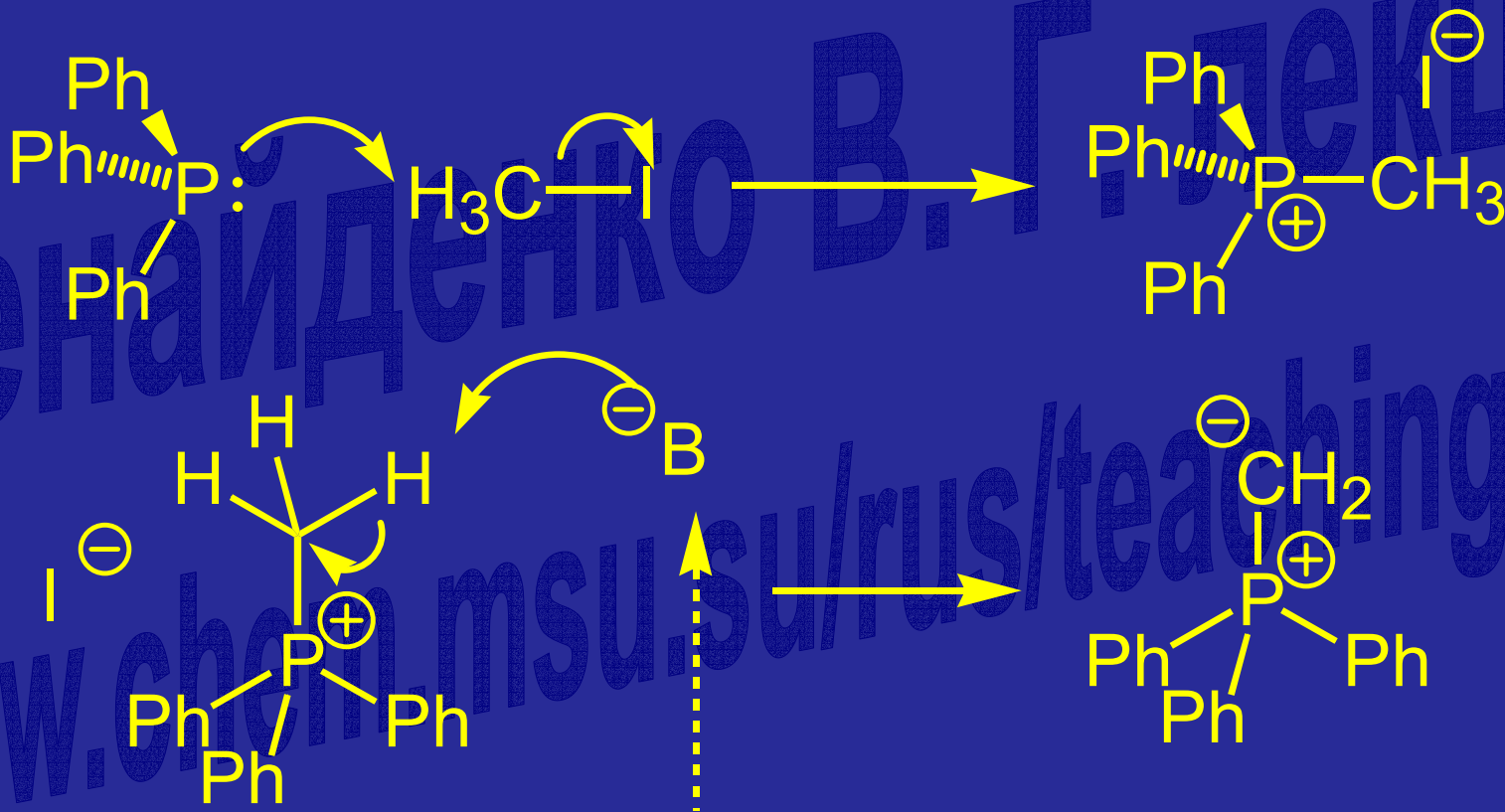
фосфониевая соль

илид фосфора

Г.Виттиг (Wittig)
Нобелевская премия 1979 г.



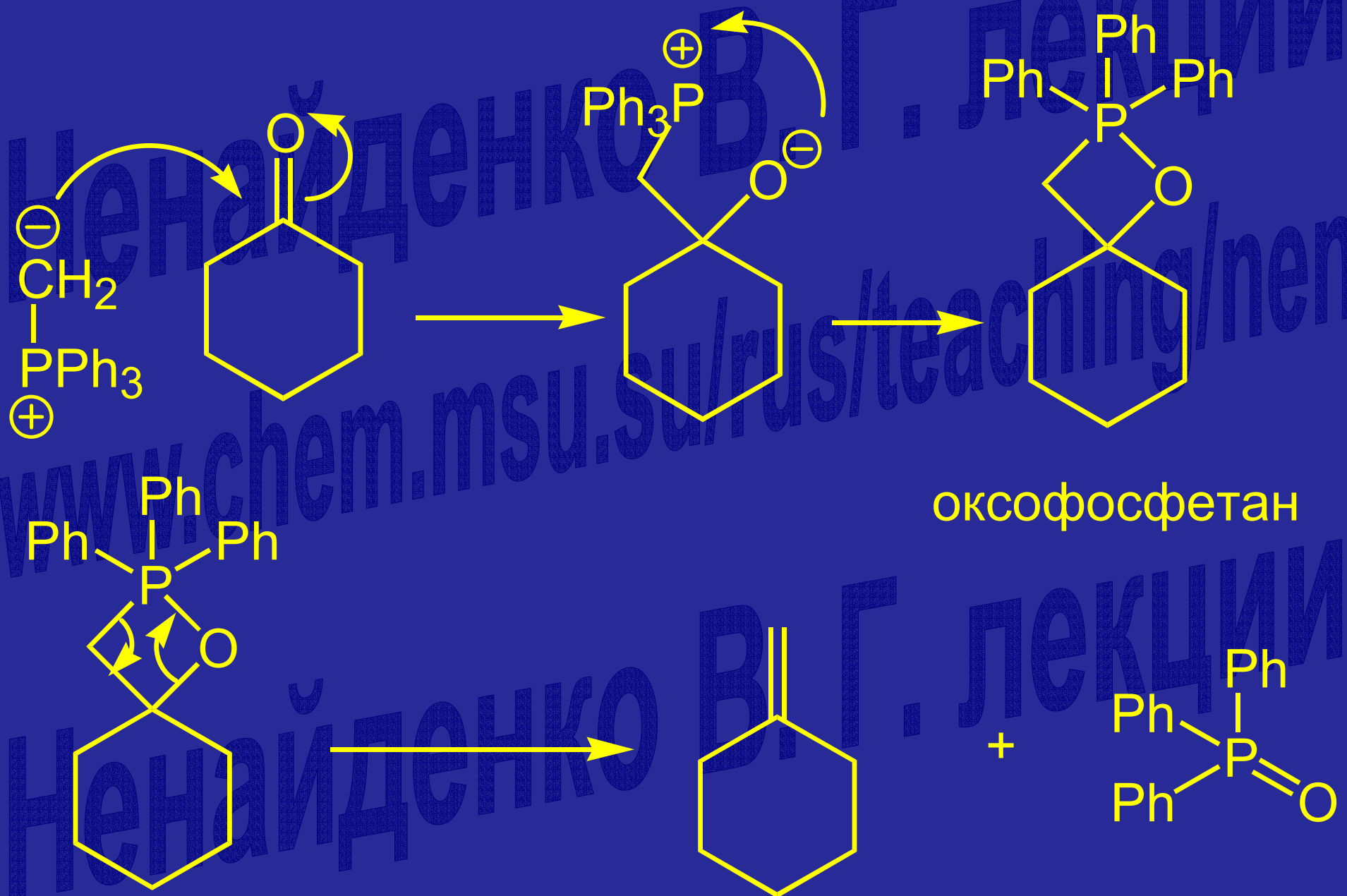
Синтез илидов

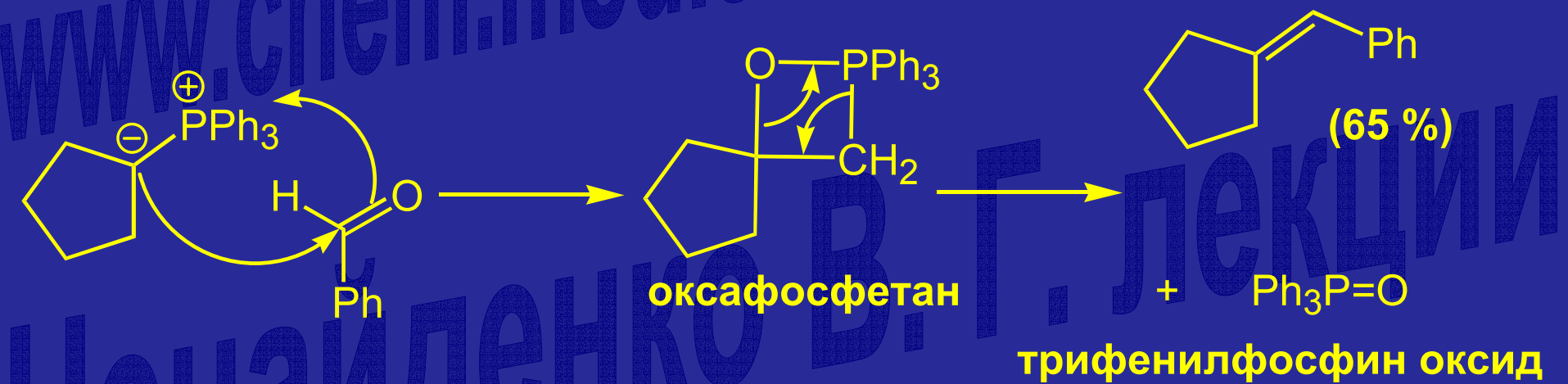


сильное основание BuLi, LDA, (Me₃Si)₂NNa

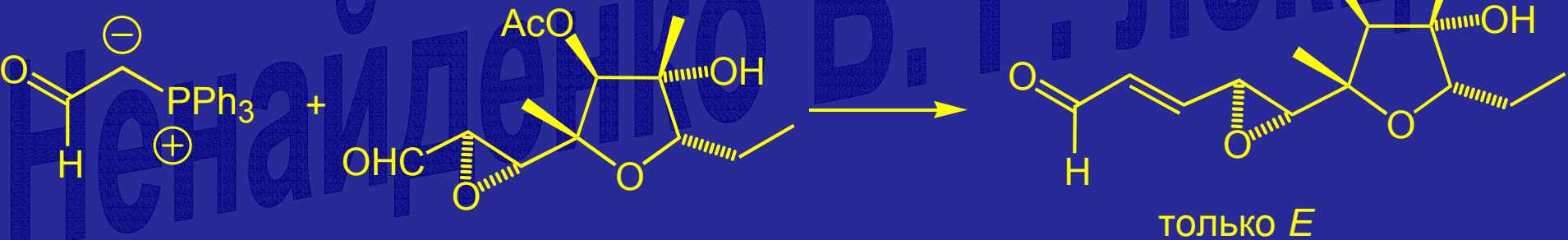
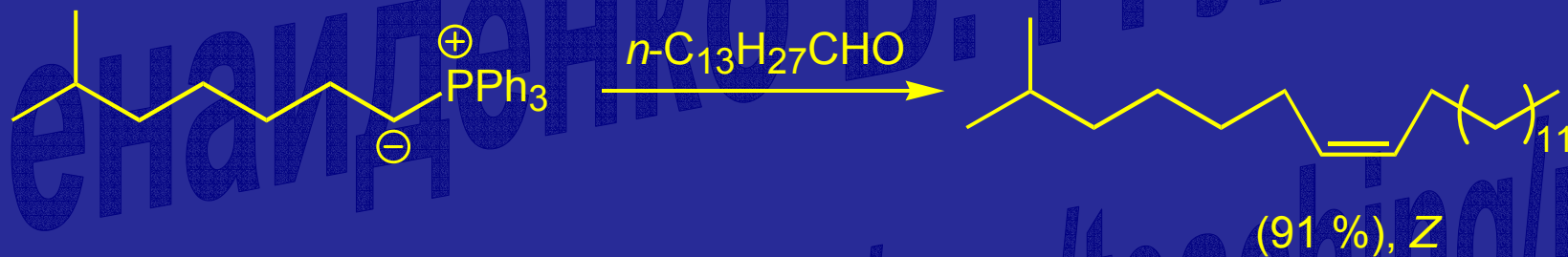


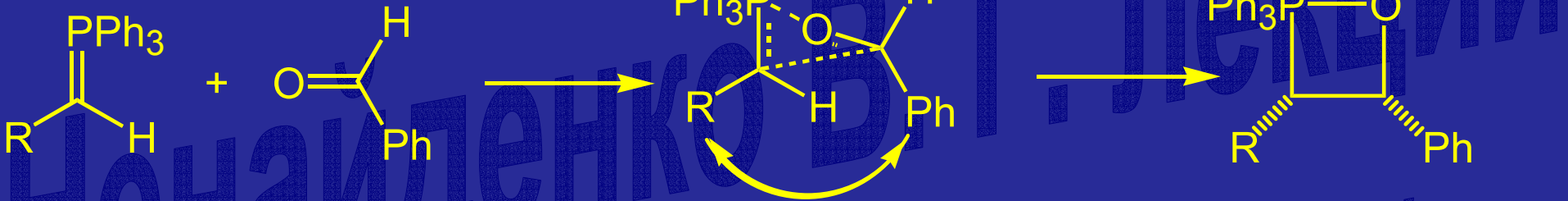
Механизм реакции





Стереохимия реакции

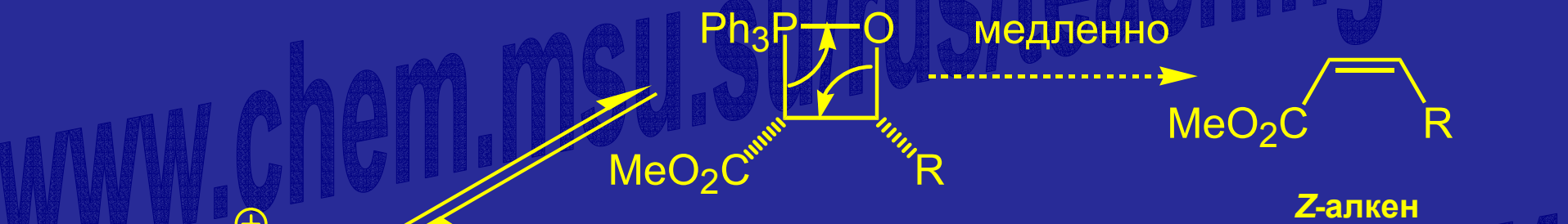




илид подходит к карбонилу под углом 107°

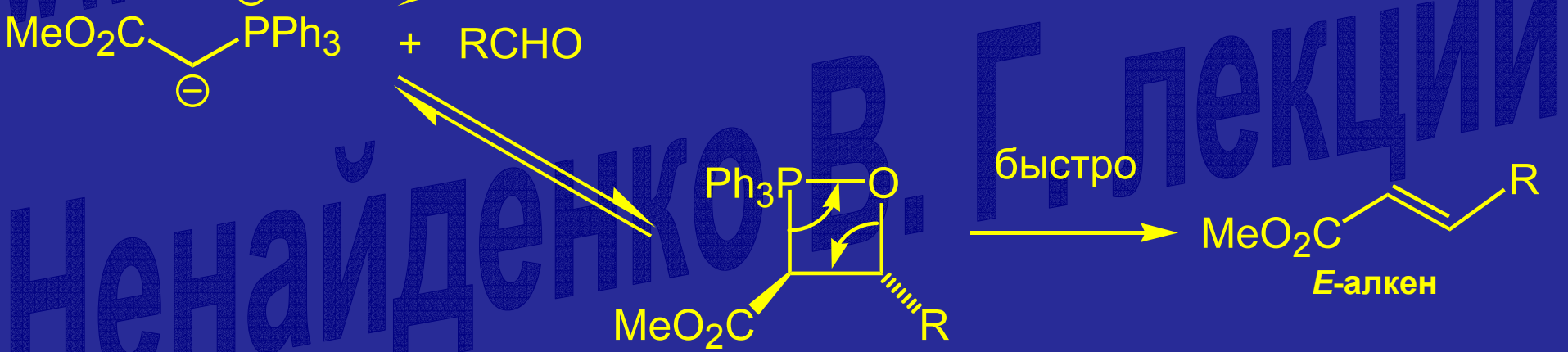
объемные заместители удалены

при замыкании цикла цис-расположение



медленно

Z-алкен



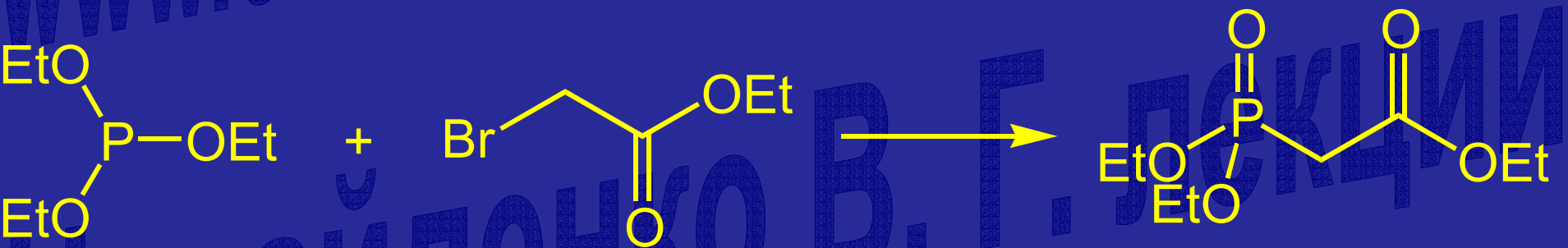
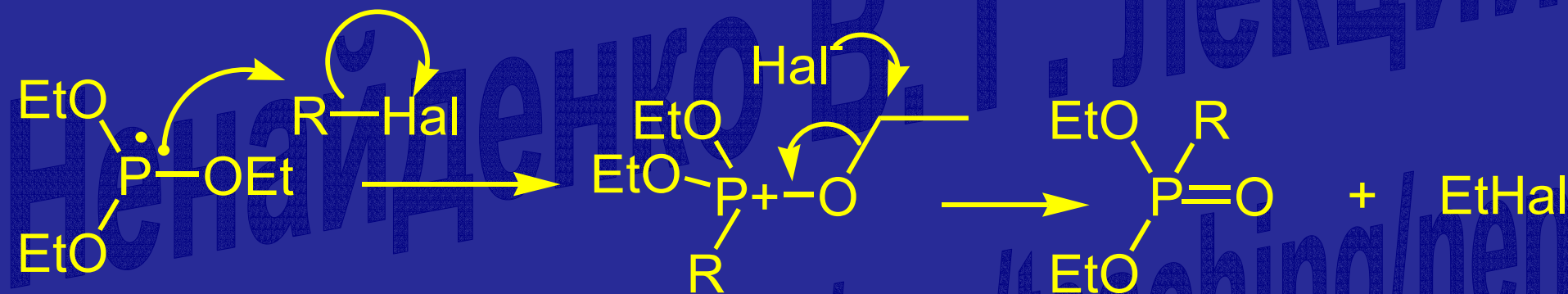
быстро

E-алкен

Синтез диенов



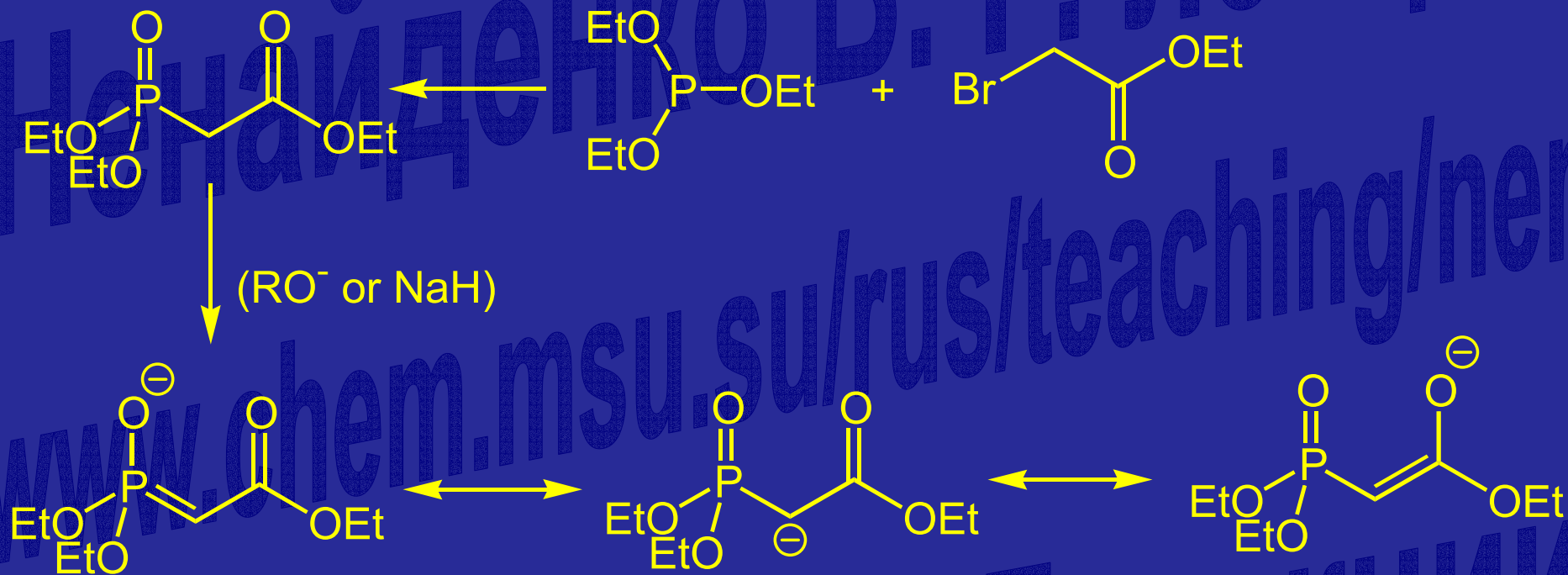
Реакция Арбузова (1906 г)



А.Е. Арбузов



Фосфонатная модификация реакции Виттига - реакция Уодсворда-Хорнера-Эммонса



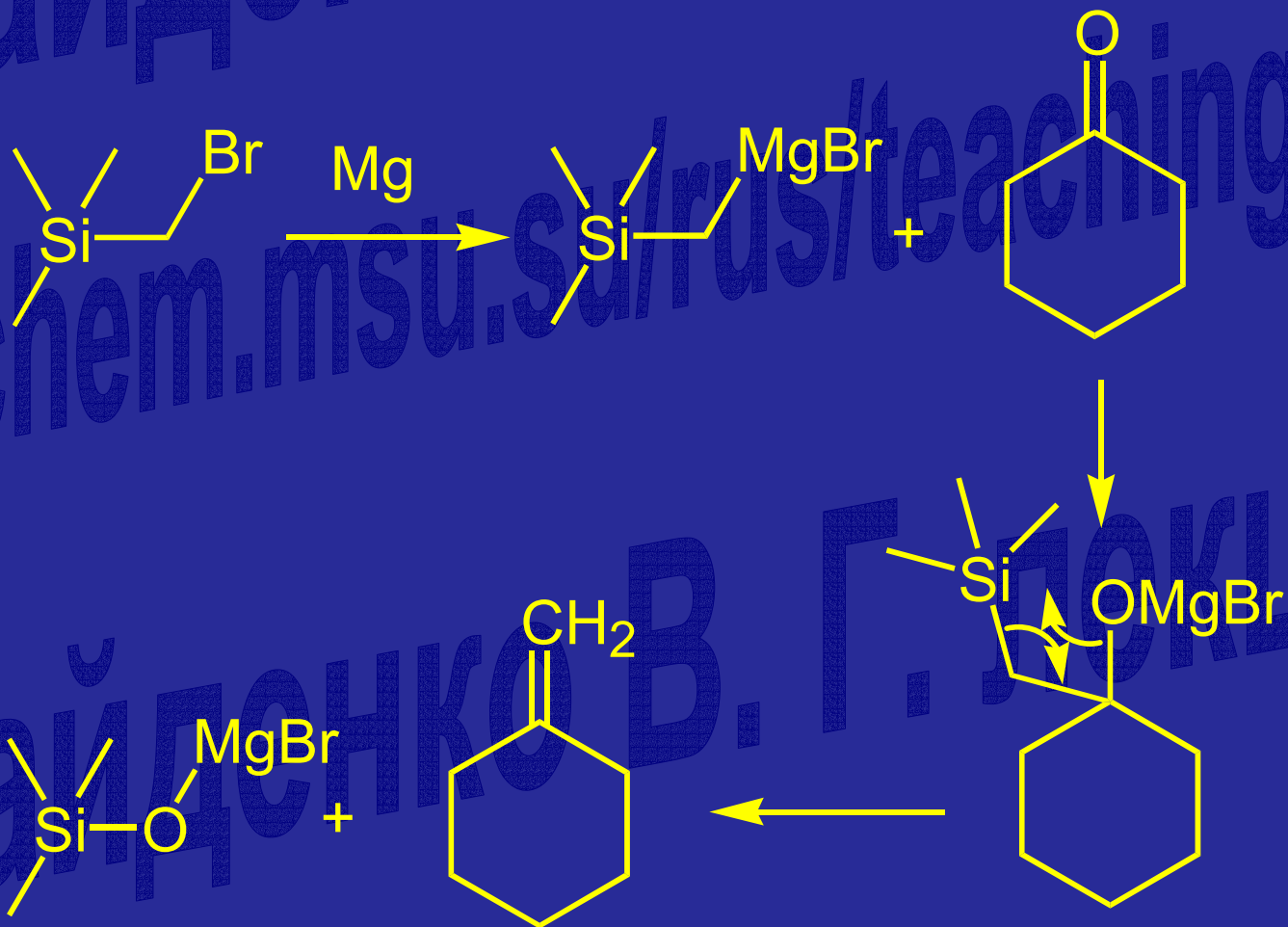
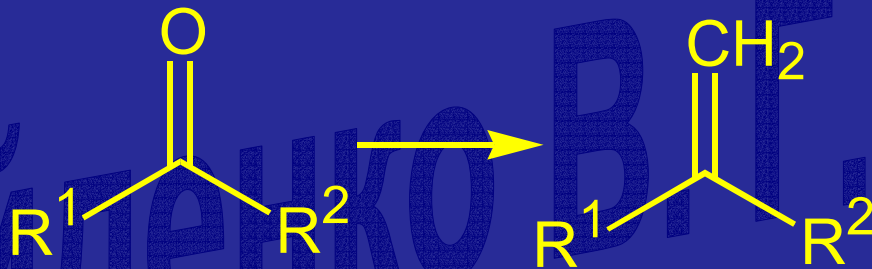
Контрольная

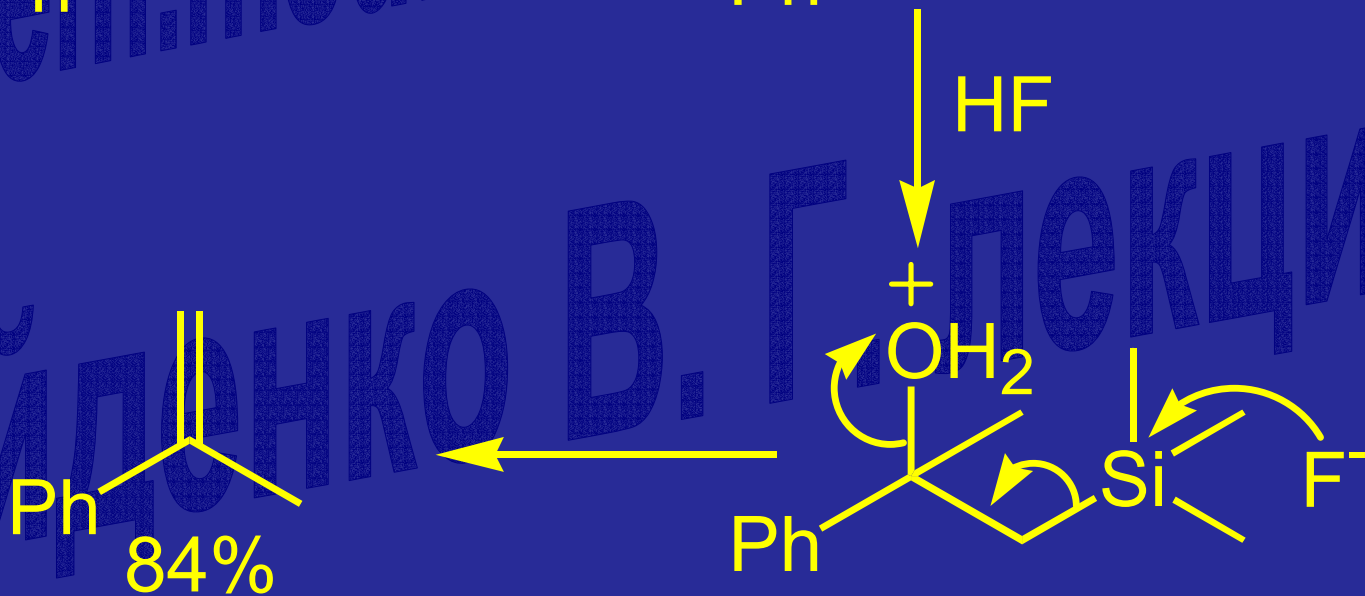
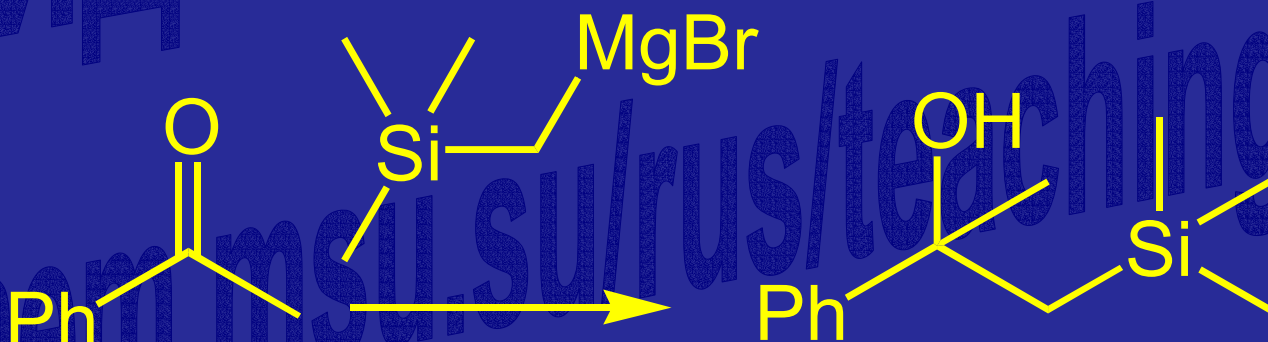
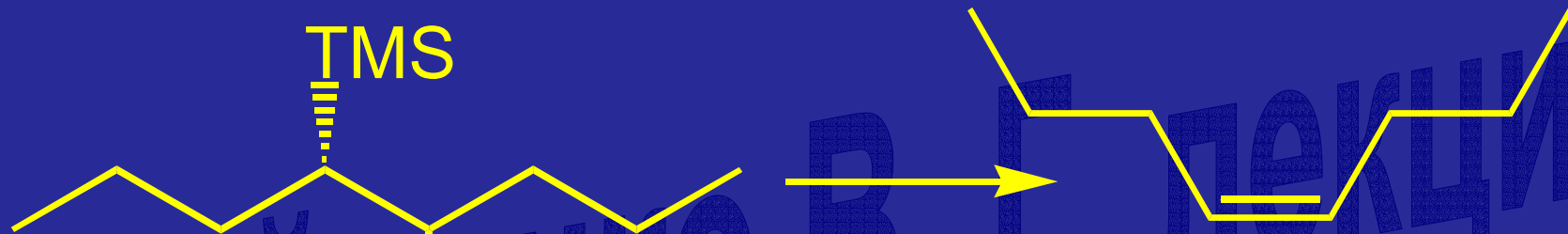
Ненайденко В. Г. лекции

www.chem.msu.su/rus/teaching/nen

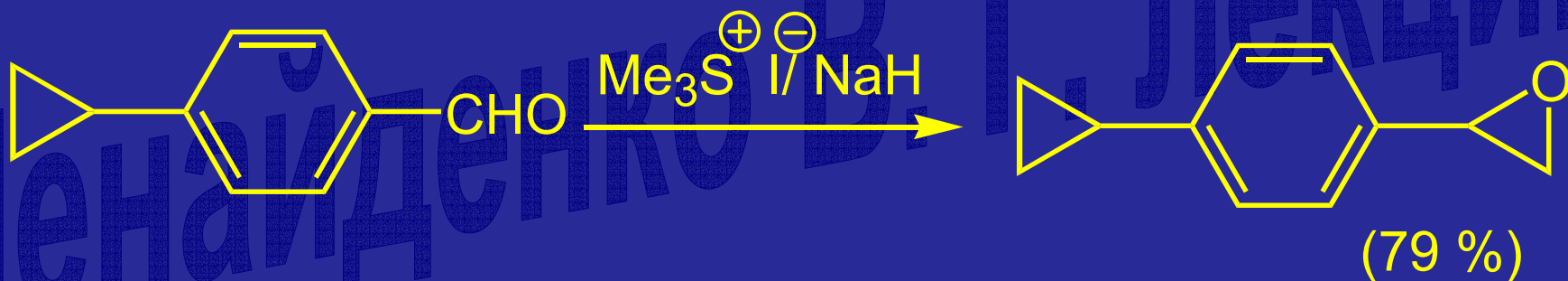
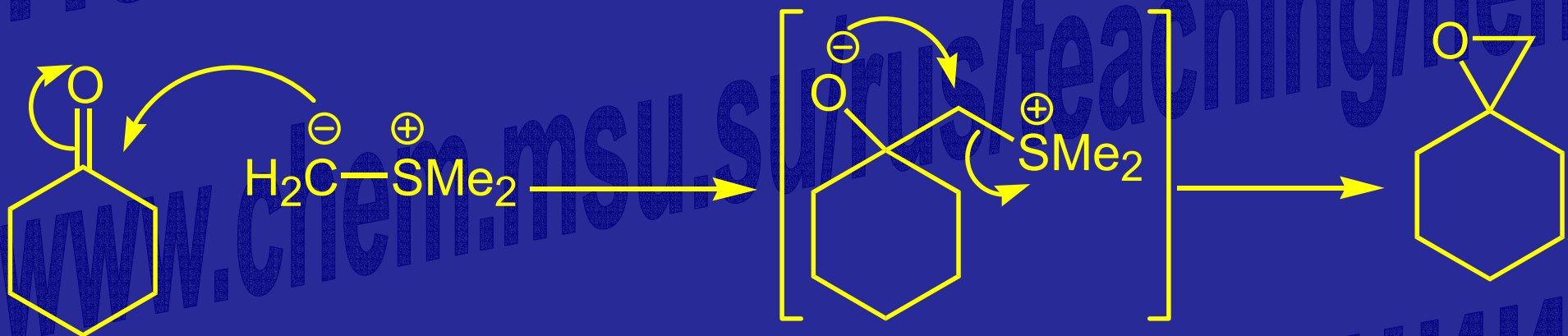
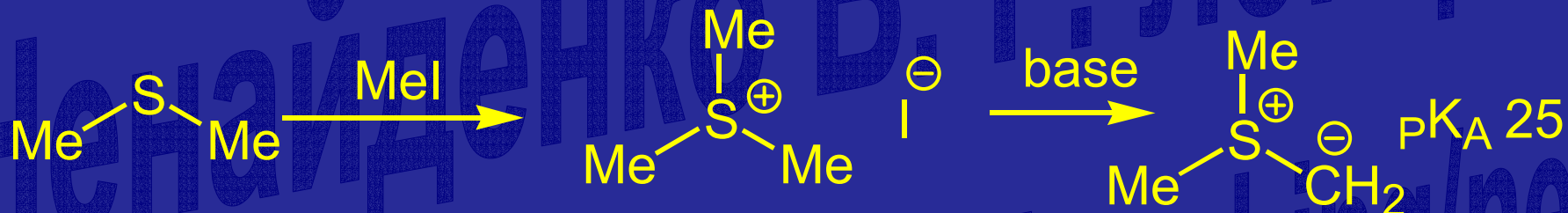
Ненайденко В. Г. лекции

Реакция Питерсона (Peterson)

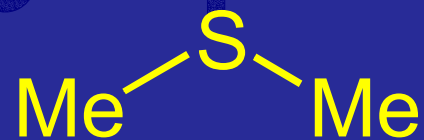
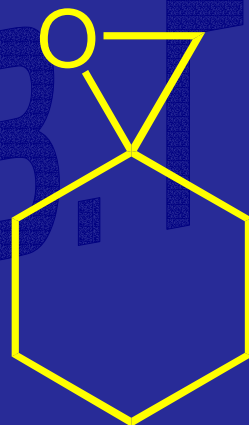
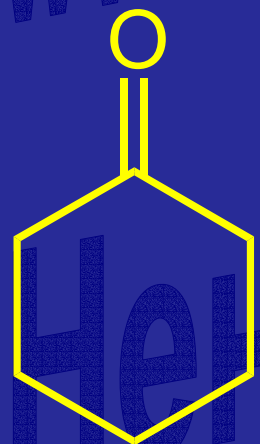
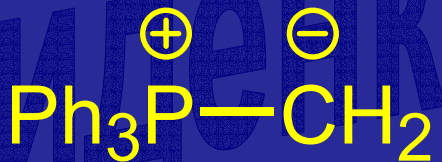
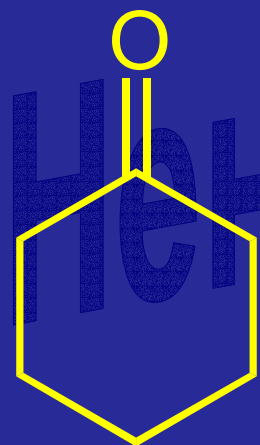


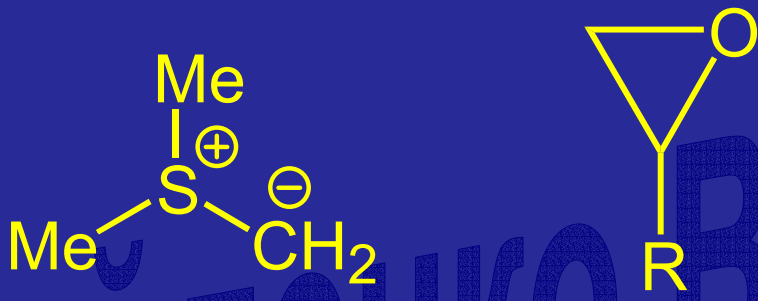


Илиды серы

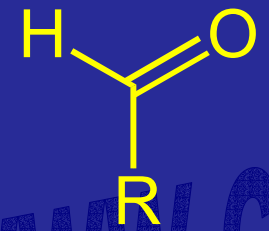
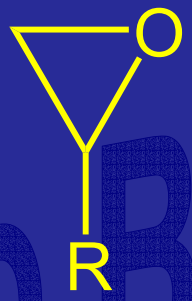


Илиды серы отличаются от илидов фосфора

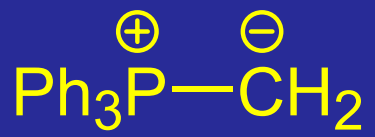




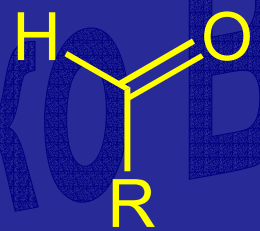
эпоксид



альдегид



алкен



альдегид

