

Лекция 28

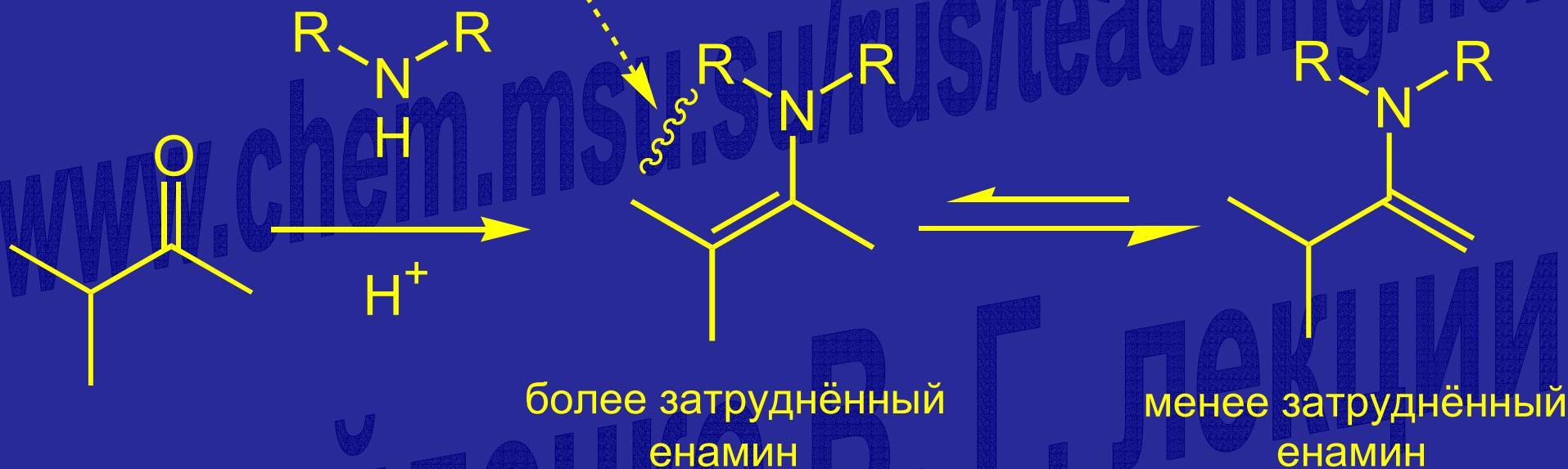
Карбонильные соединения. Свойства енолов и енолятов

- ◆ Vere scire est per causas scire
- ◆ Истинное знание - знание причин

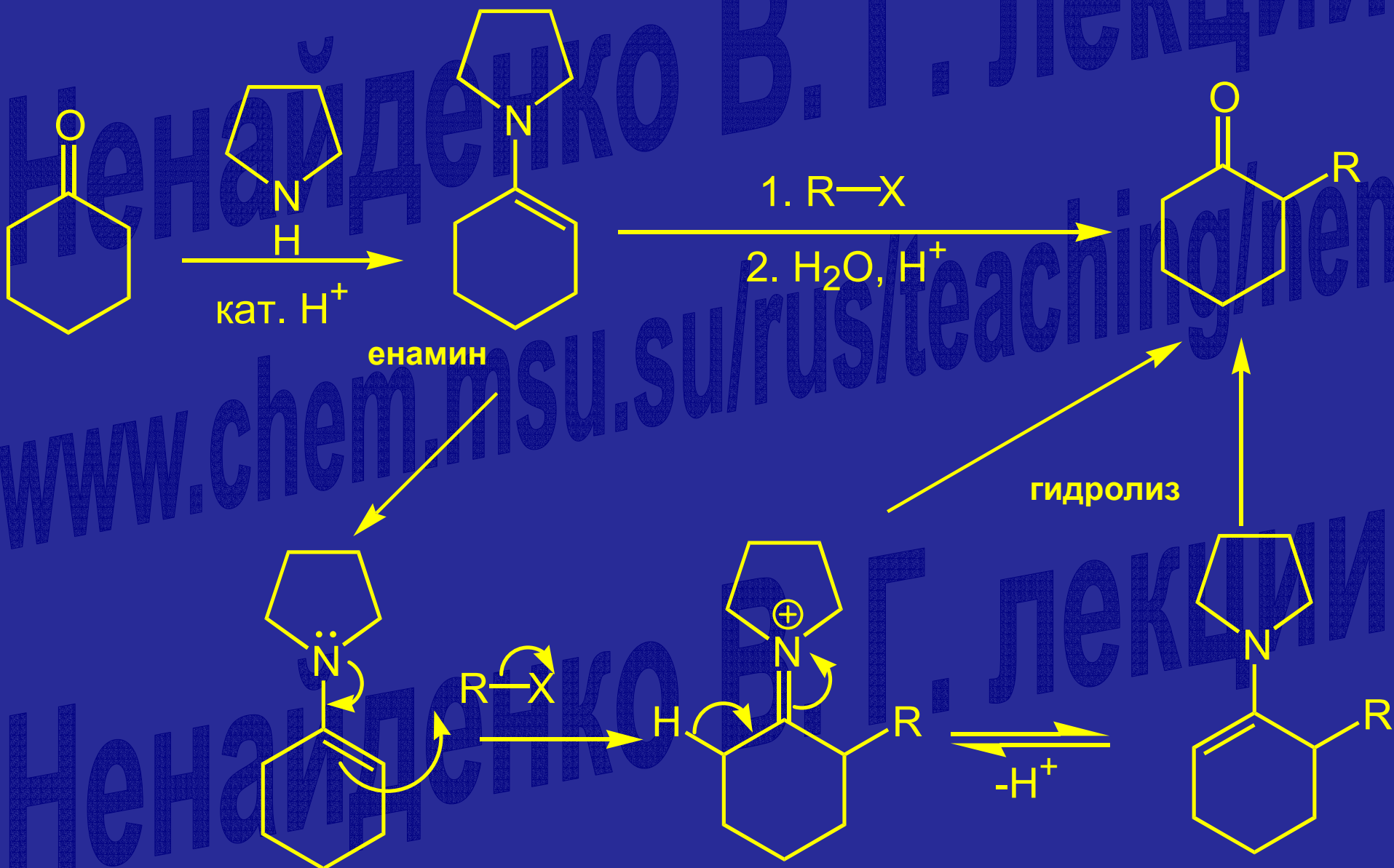
- ◆ Алкилирование и ацилирование енаминов. С- и N-алкилирование. Получение 1,3- и 1,4-дикарбонильных соединений.
- ◆ Кето-енольная таутомерия. Енолизация альдегидов и кетонов в реакциях галогенирования, изотопного обмена водорода и рацемизации оптически активных кетонов. Реакция нитрозирования, получение 1,2-дикарбонильных соединений. Кислотный и основной катализ этих реакций.
- ◆ Перегруппировка Фаворского
- ◆ Кето-енольная таутомерия кетонов, 1,3-дикетонов и 1,3-кетозэфиров. Двойственная реакционная способность енолят-ионов. Интерпретация данных в рамках принципа ЖМКО.

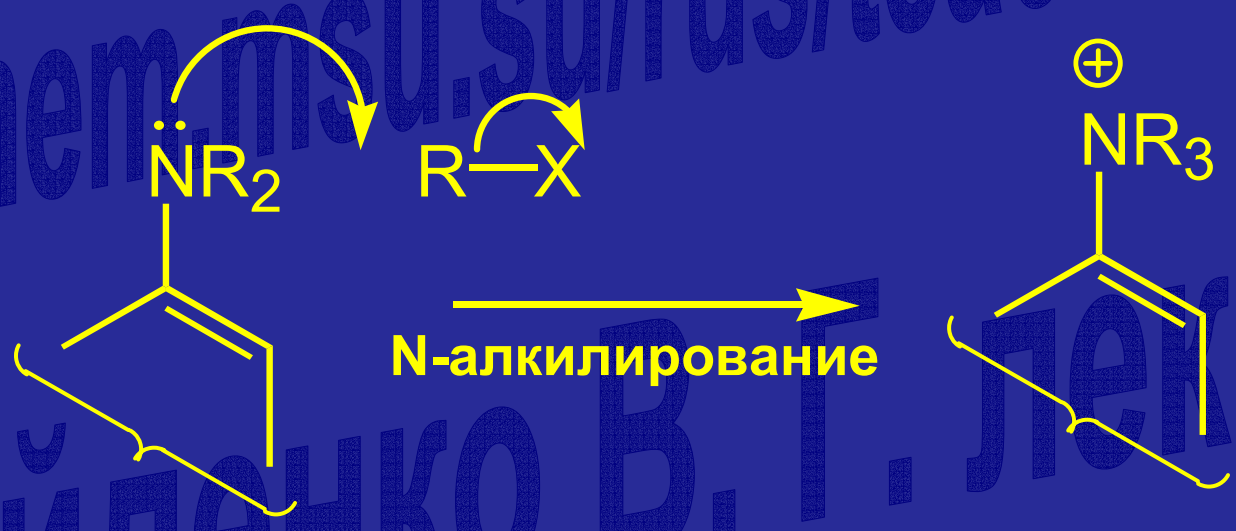
Регионаправленность образования енаминов

стерические факторы
затруднена плоская конформация



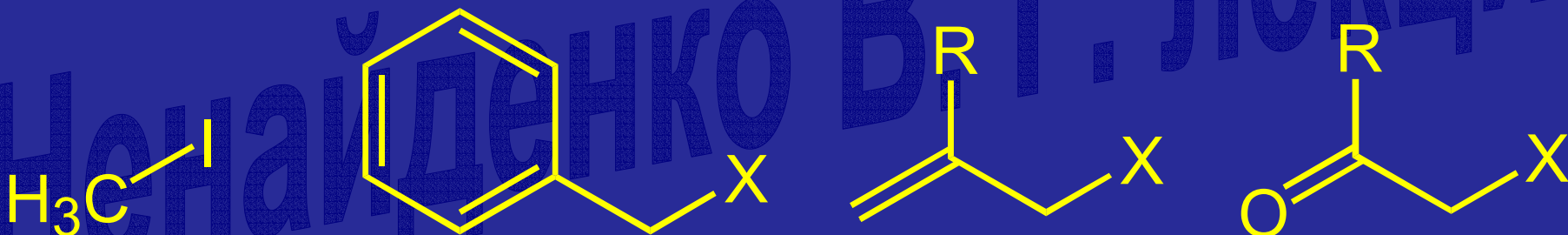
Алкилирование енаминов





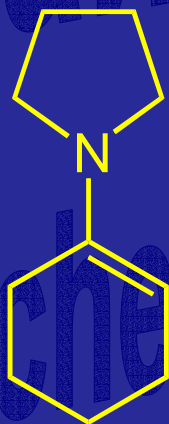
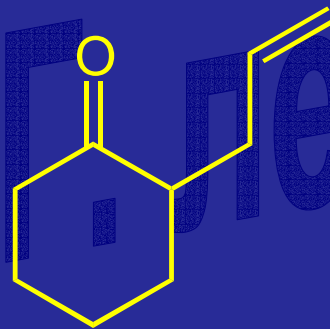


высоко реакционные алкилирующие реагенты

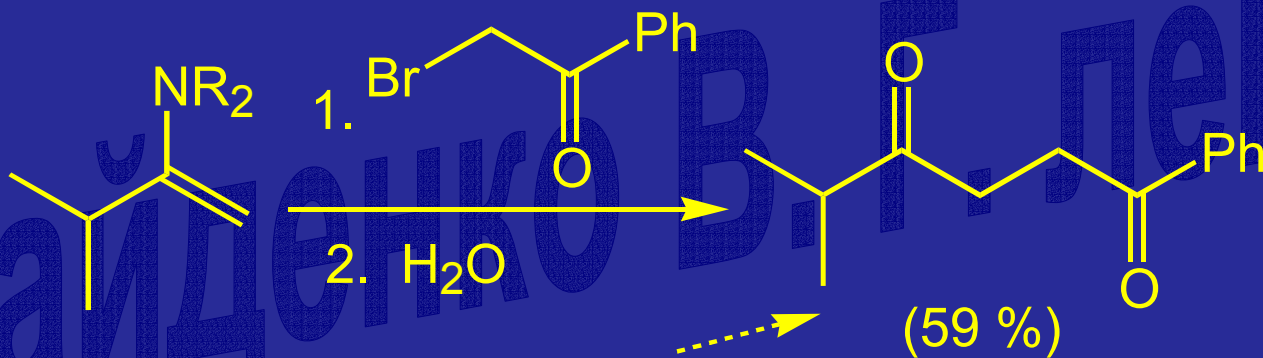
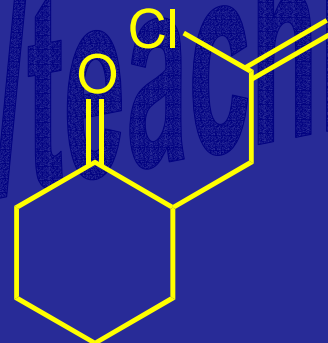




2. H₂O, 82 °C



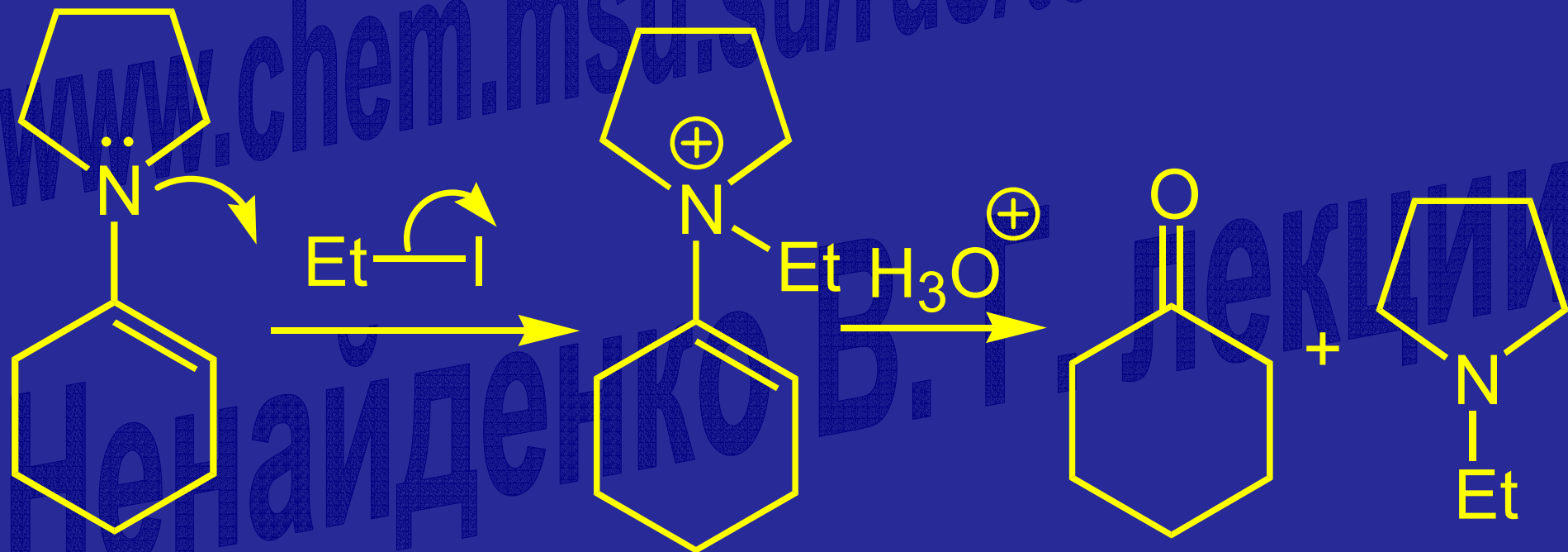
2. HCl, H₂O, 100 °C



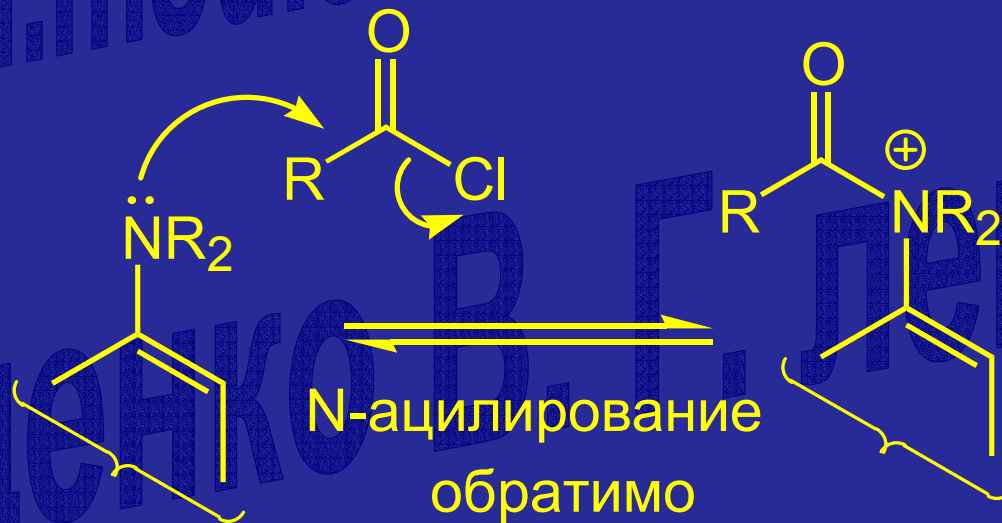
синтез 1,4 дикетонов

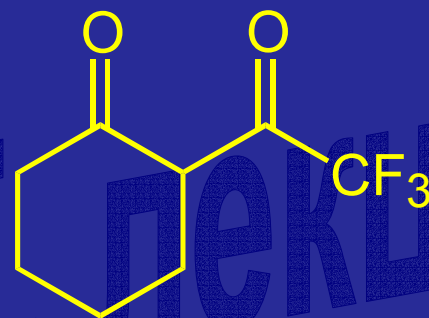
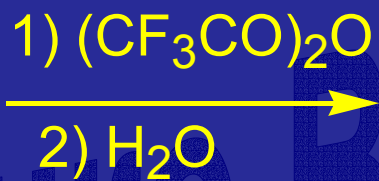
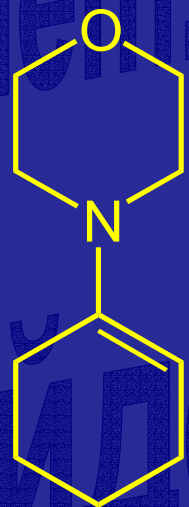
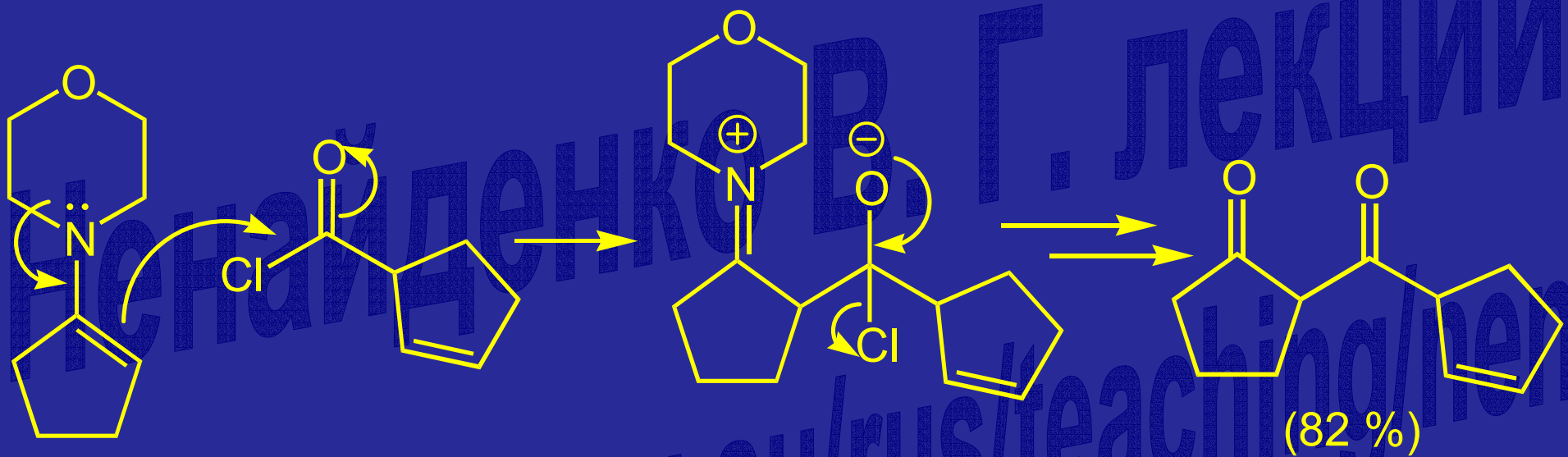
простые алкил галогениды $R-X$

N-алкилирование

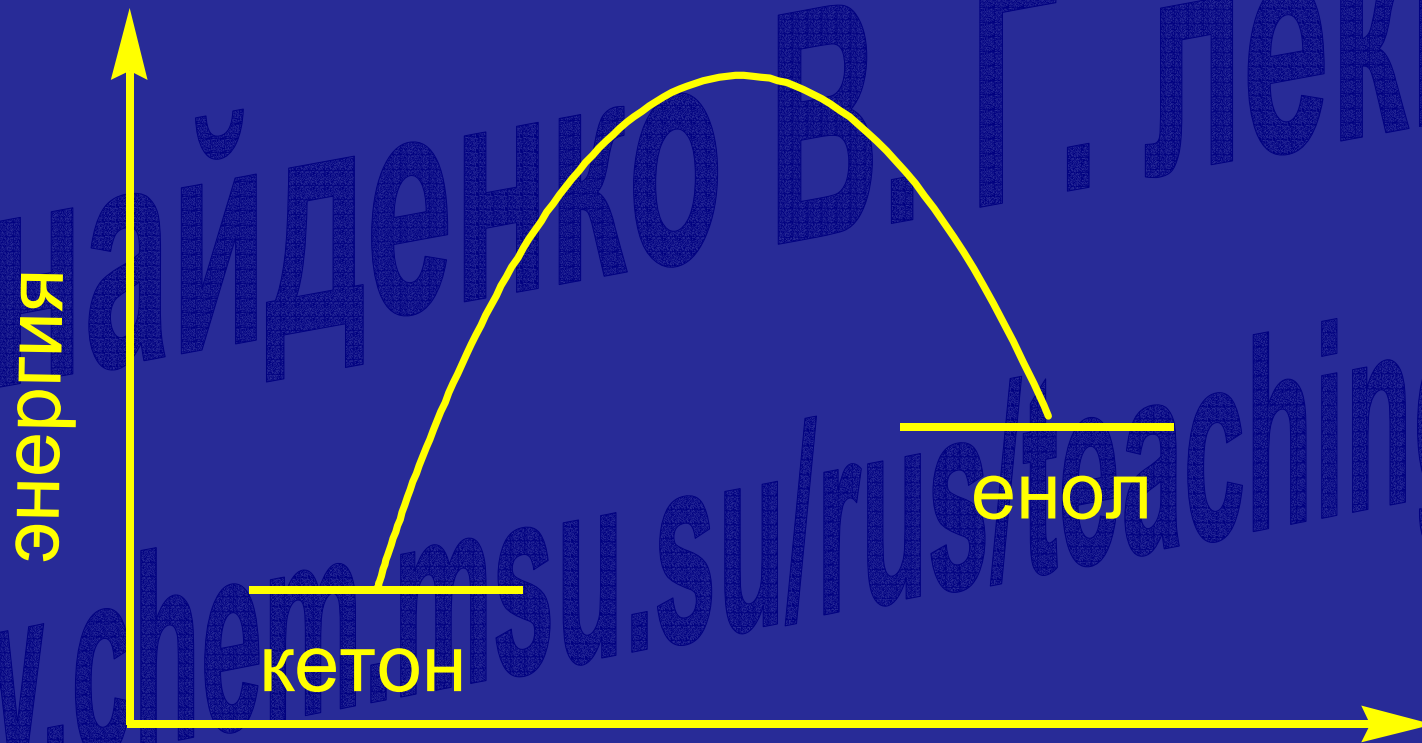


Ацилирование енаминов – метод синтеза 1,3-дикетонов

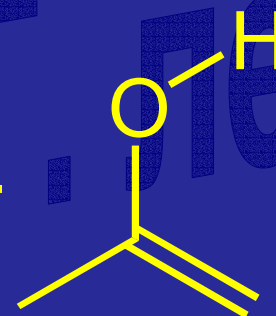
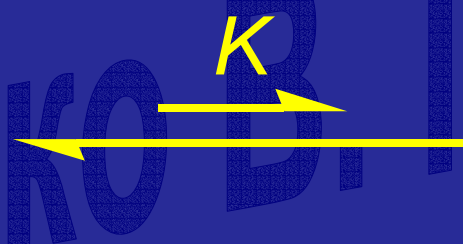




Кето-енольное равновесие

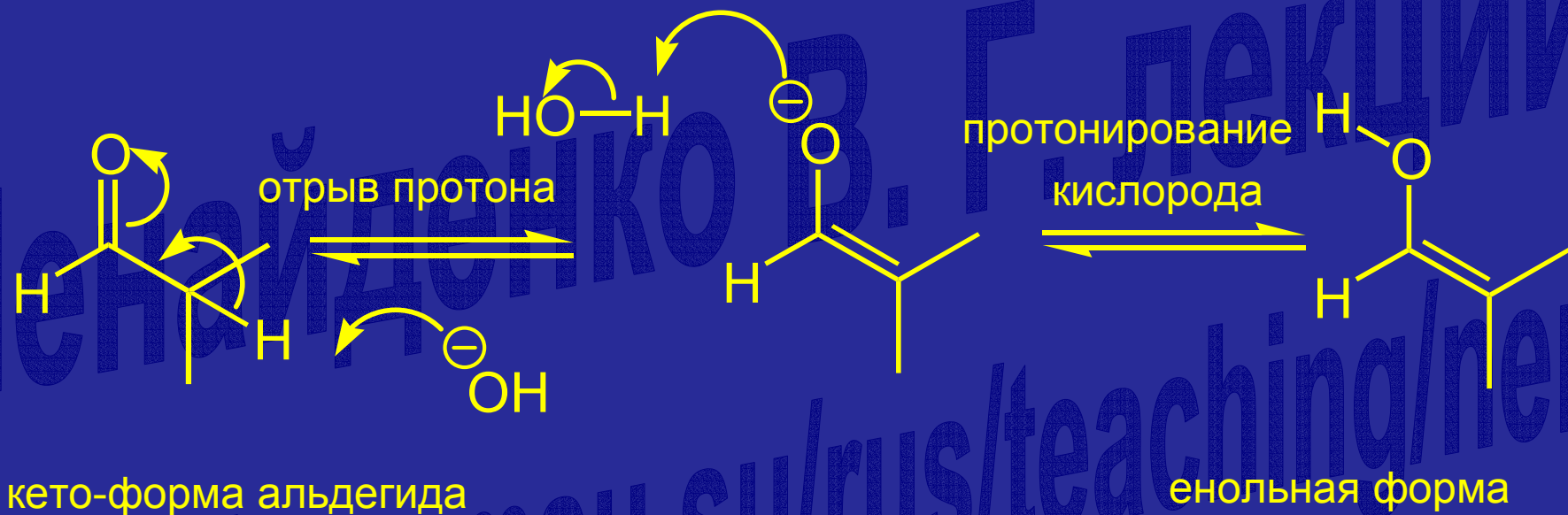


кето-форма ацетона

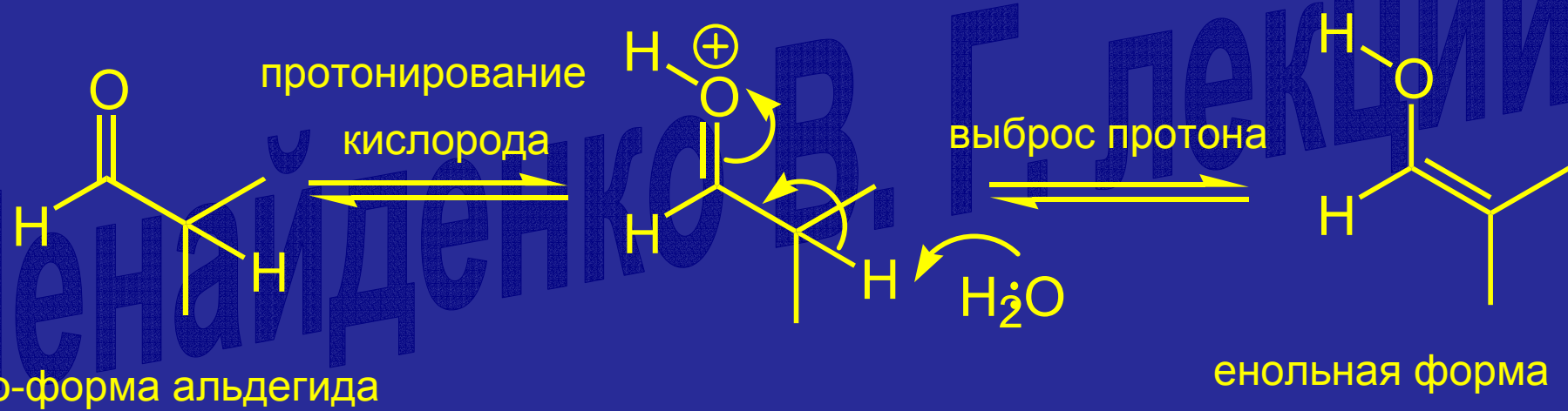


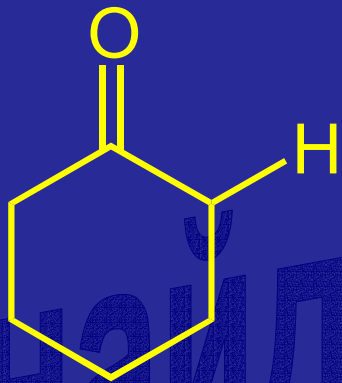
енольная форма

Енолизация катализируемая основанием



Кислотно-катализируемая енолизация

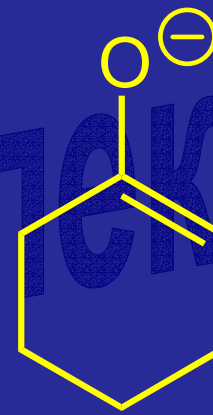




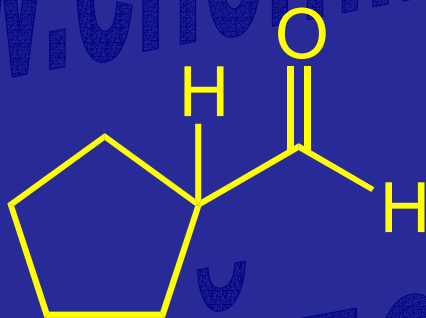
циклогексанон



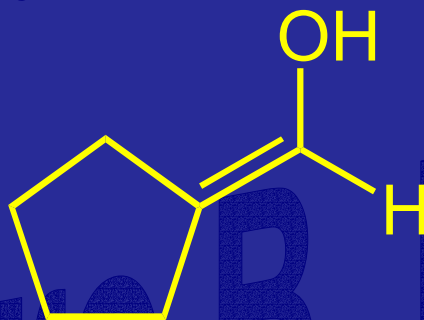
енол



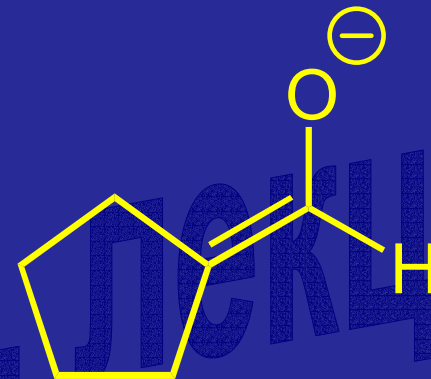
енолят



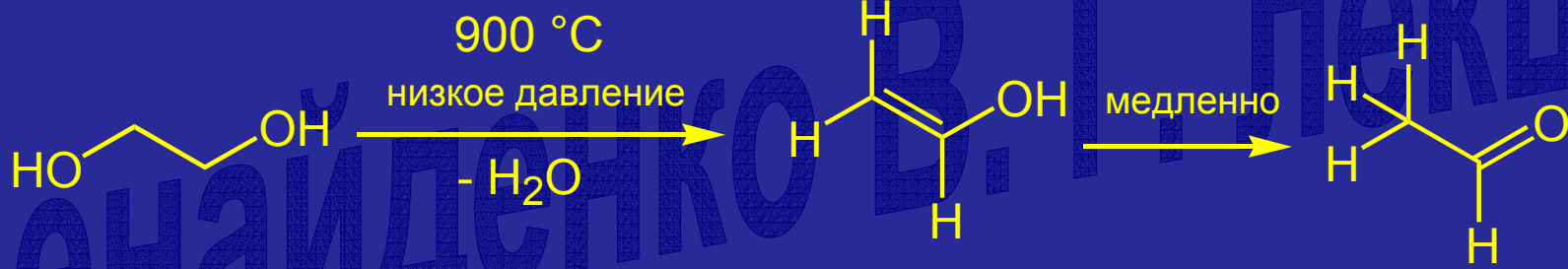
циклопентил
карбальдегид



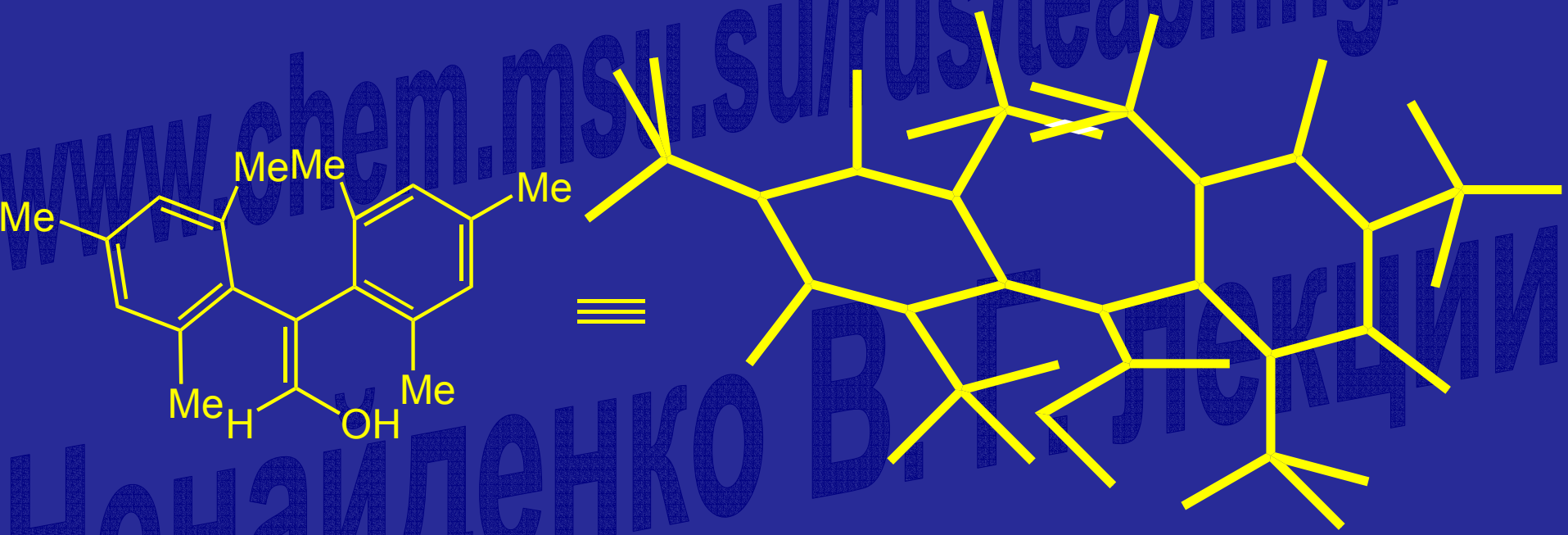
енол



енолят

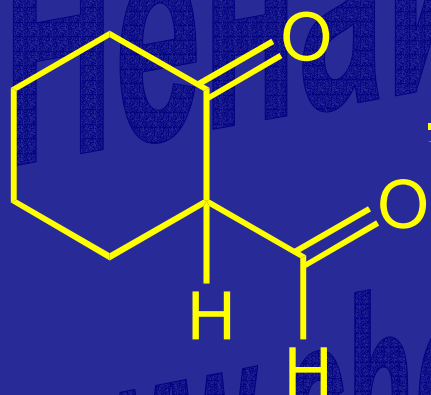


виниловый спирт-
енол ацетальдегида

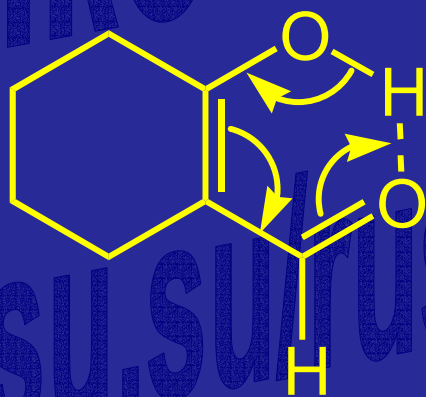


Кето-енольная таутомерия

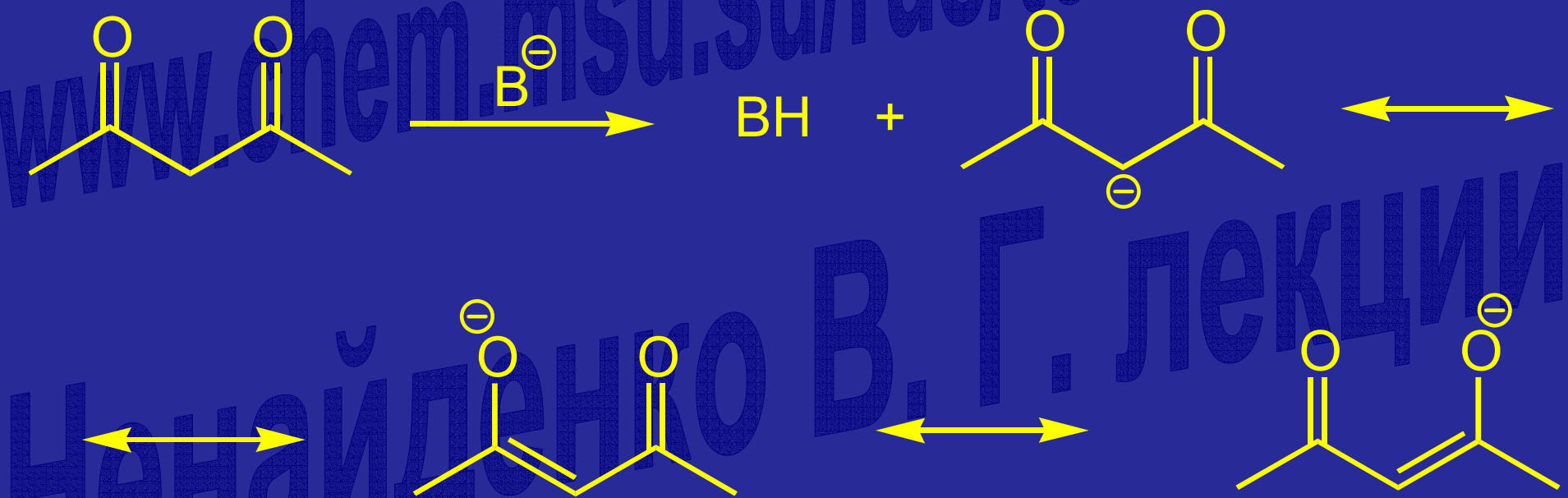
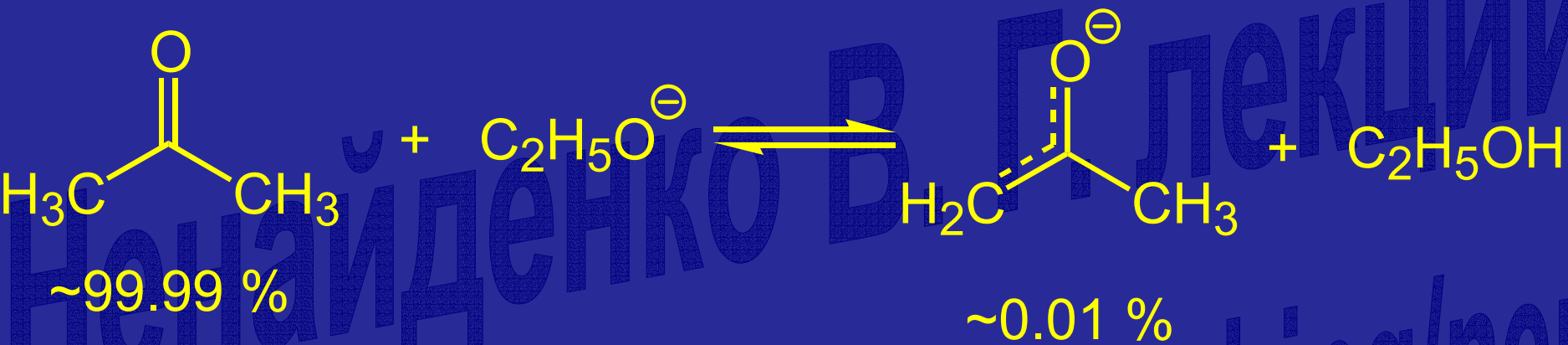
кето-форма



два равновесных енола



Таутомерами называются структурные изомеры, которые находятся в быстром динамическом равновесии и не могут быть выделены в чистом виде

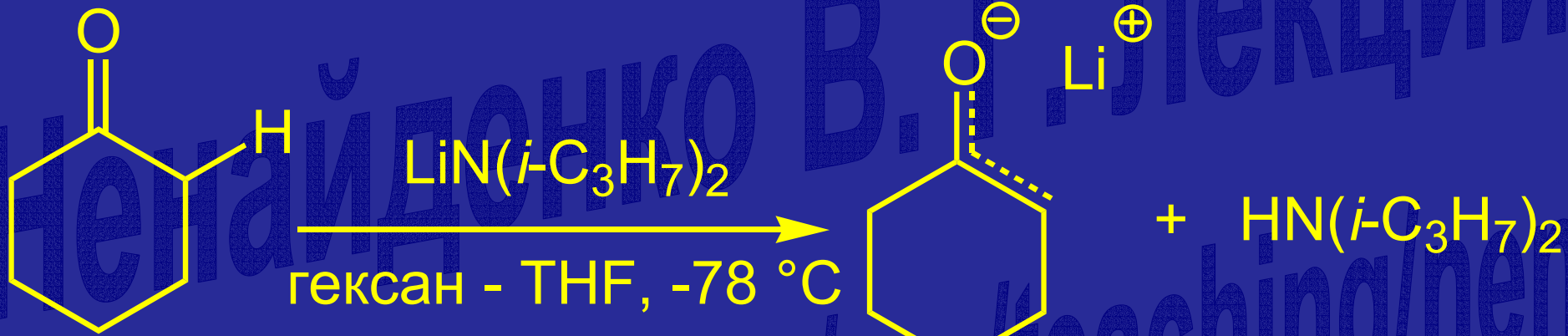


СН - кислотность в воде

		pKa
кетоны	ацетон	20
альдегиды	ацетальдегид	18
нитрилы	ацетонитрил	25
эфирьы	этилацетат	25
1,3-дикетоны	ацетилацетон	9
1,3-кетозэфирьы	ацетоуксусный эфир	10,7

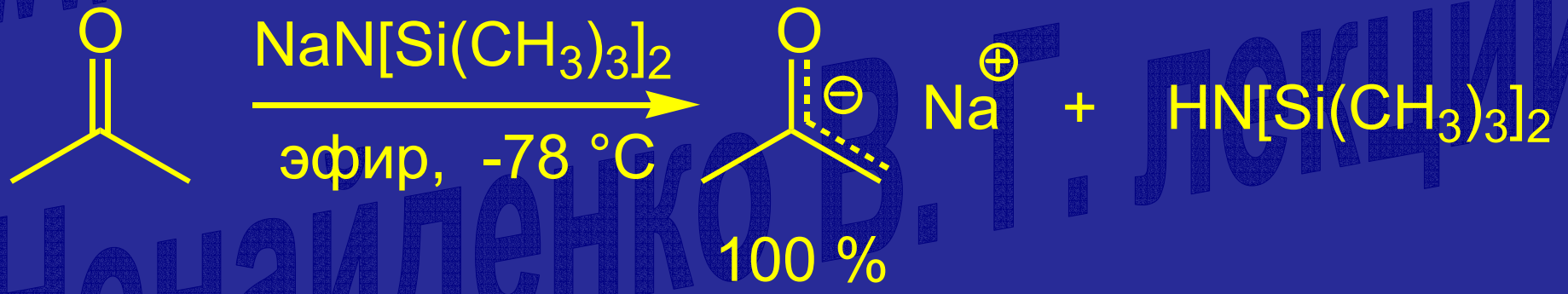
Содержание енола, %

	гексан	водн. р-р
ацетон		10^{-6}
ацетальдегид		10^{-3}
ацетофенон		10^{-5}
циклогексанон		10^{-4}
ацетилацетон	90	23
ацетоуксусный эфир	50	6

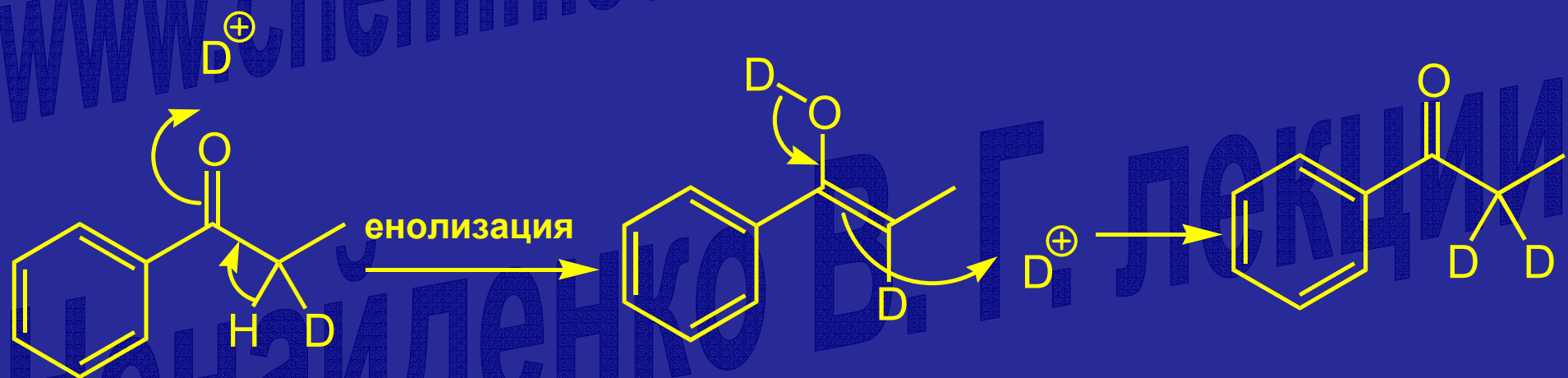
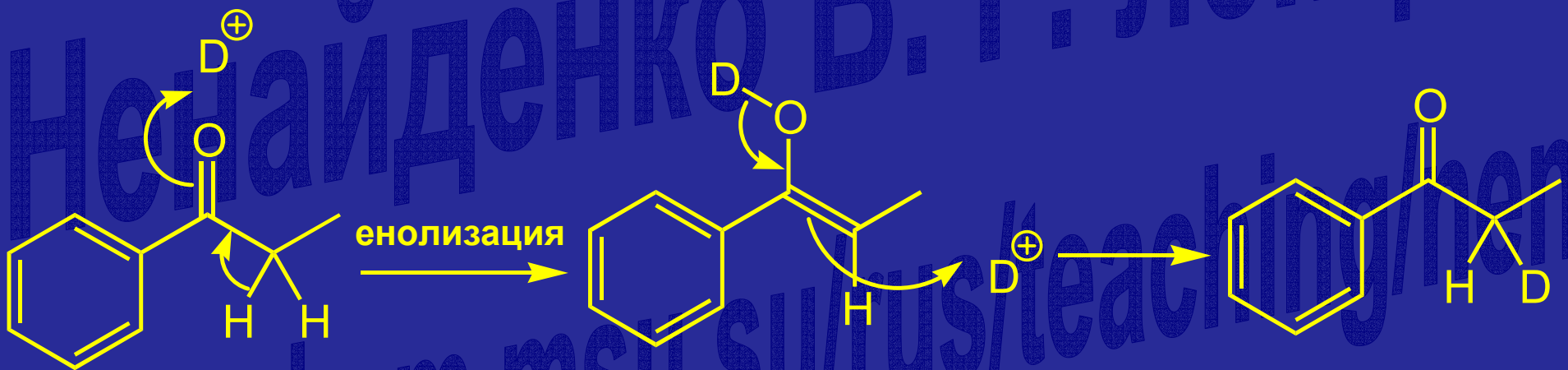


$pK_a \sim 20$

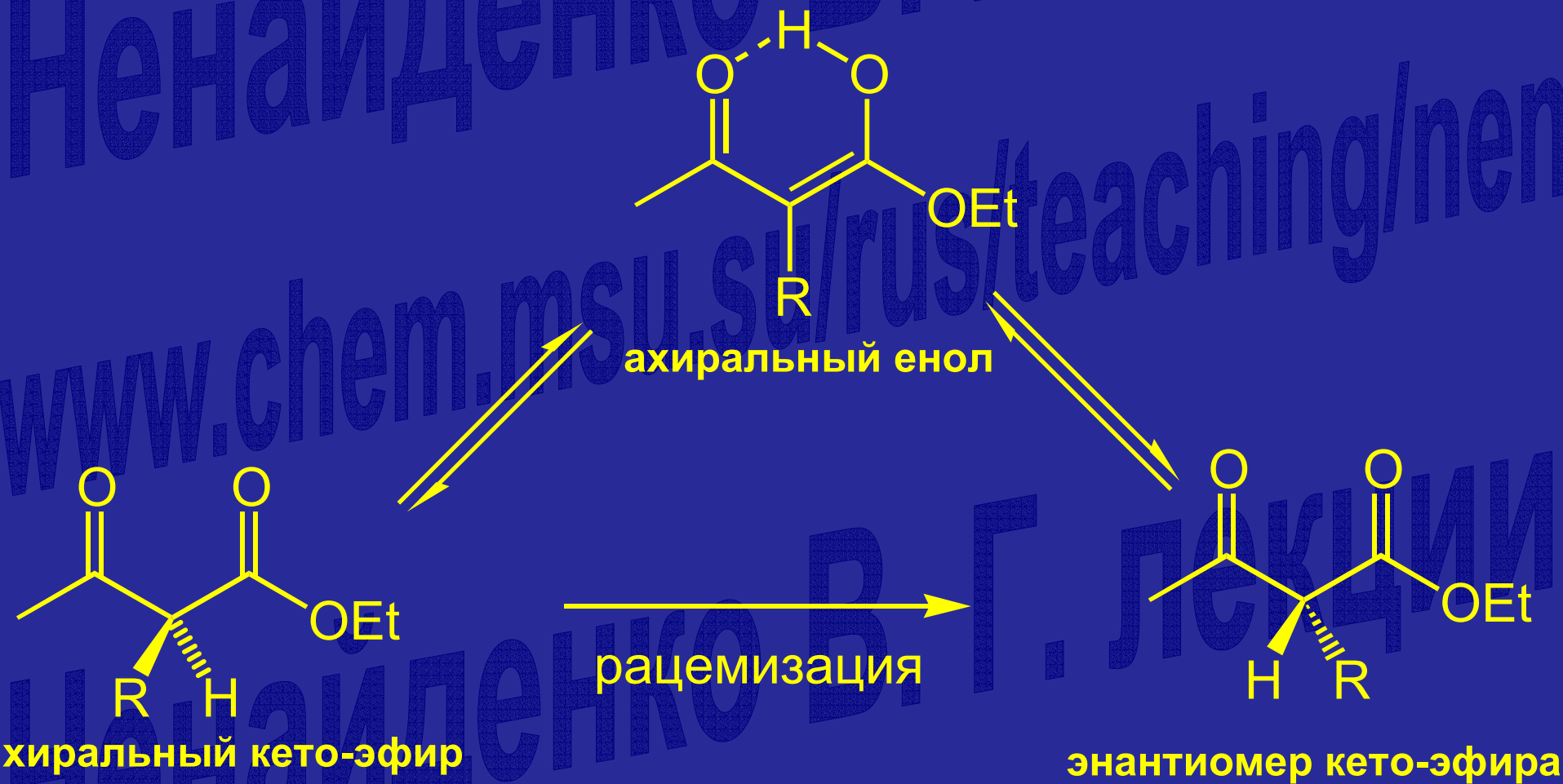
$pK_a \sim 40$

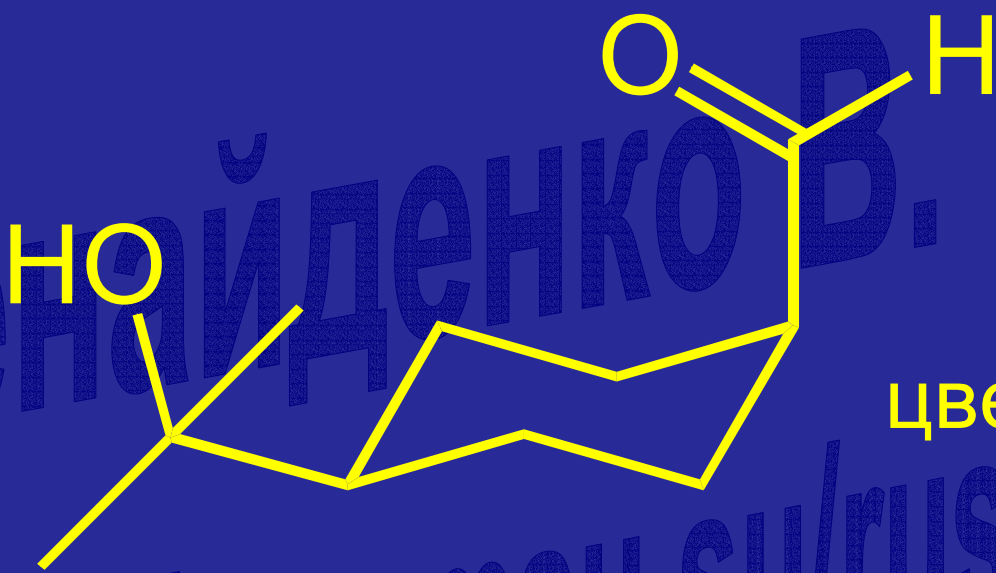


Реакция дейтерообмена



Рацемизация хиральных кетонов и альдегидов

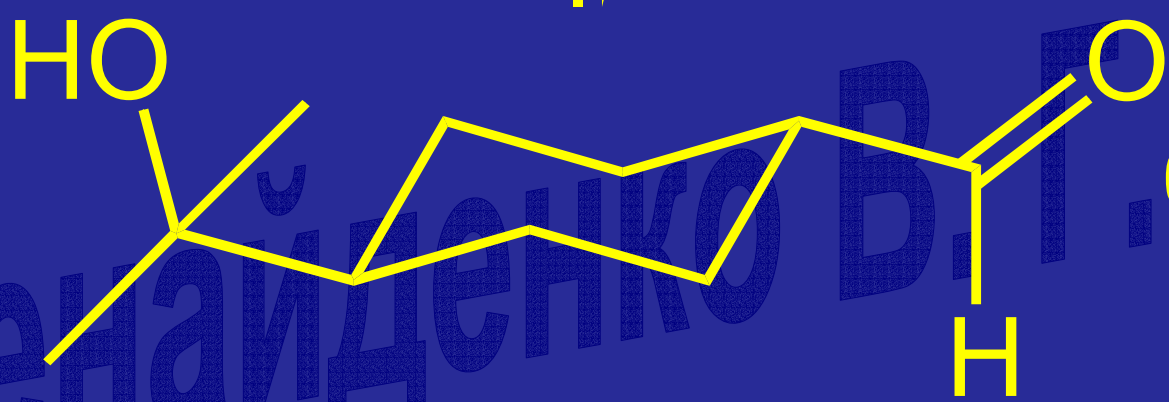




цветочный запах

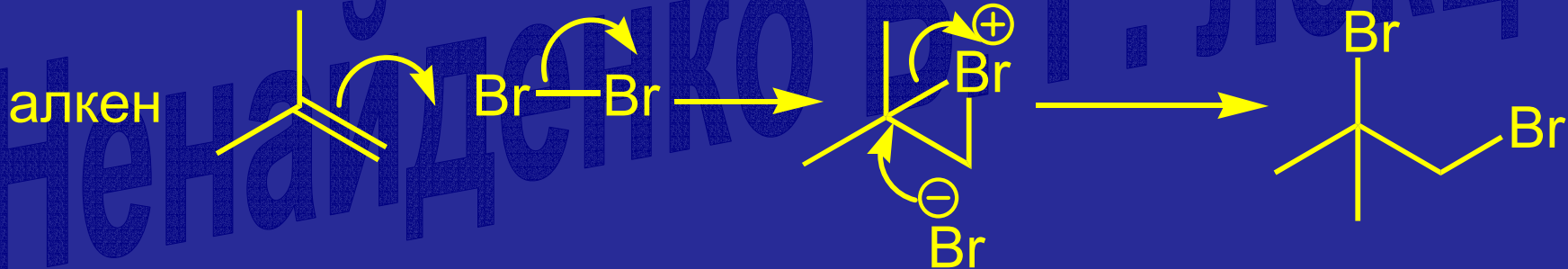
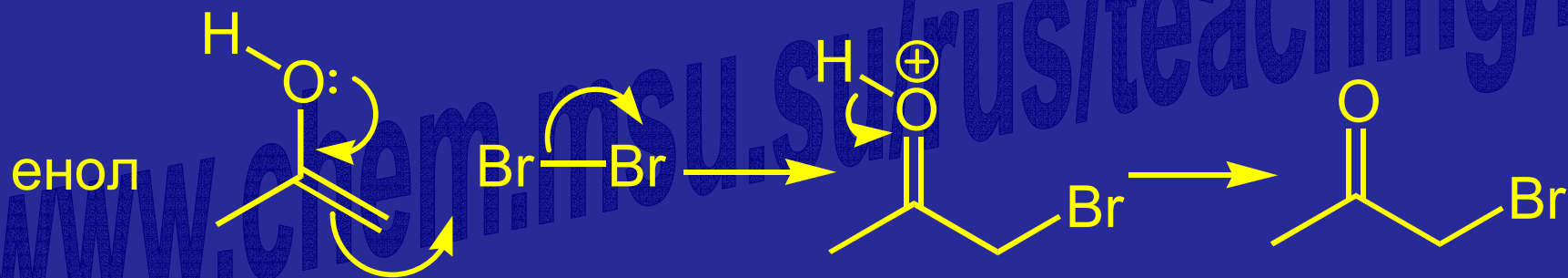
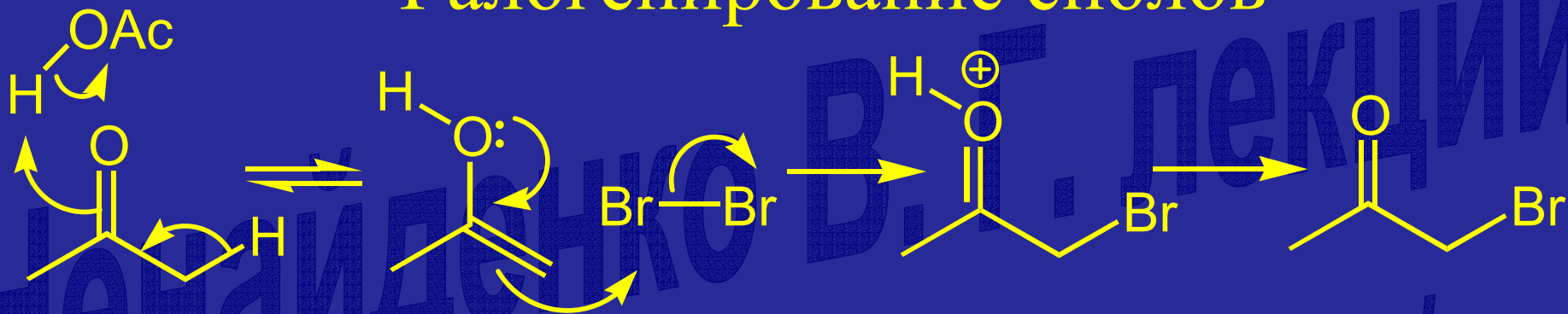


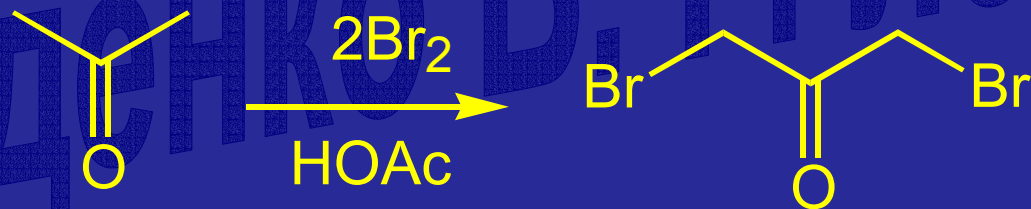
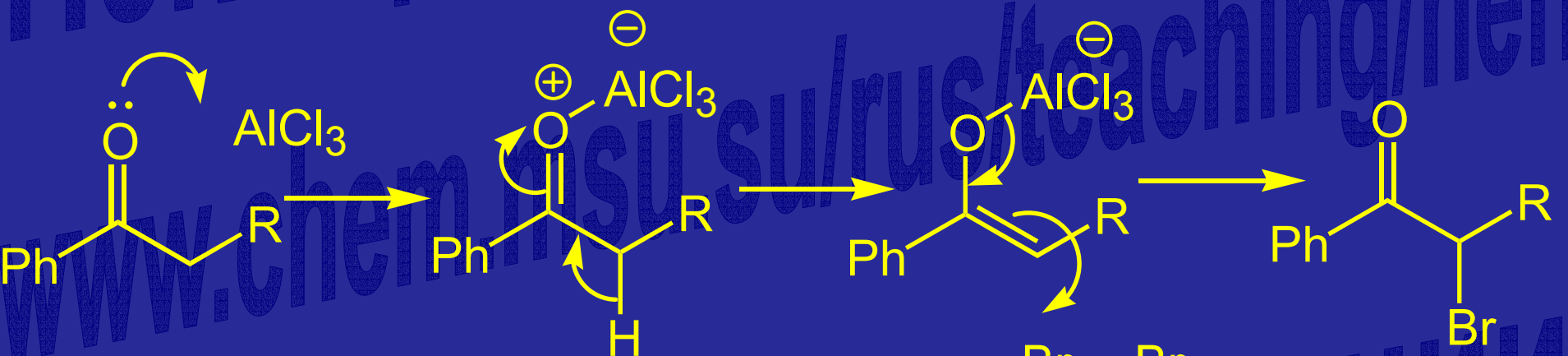
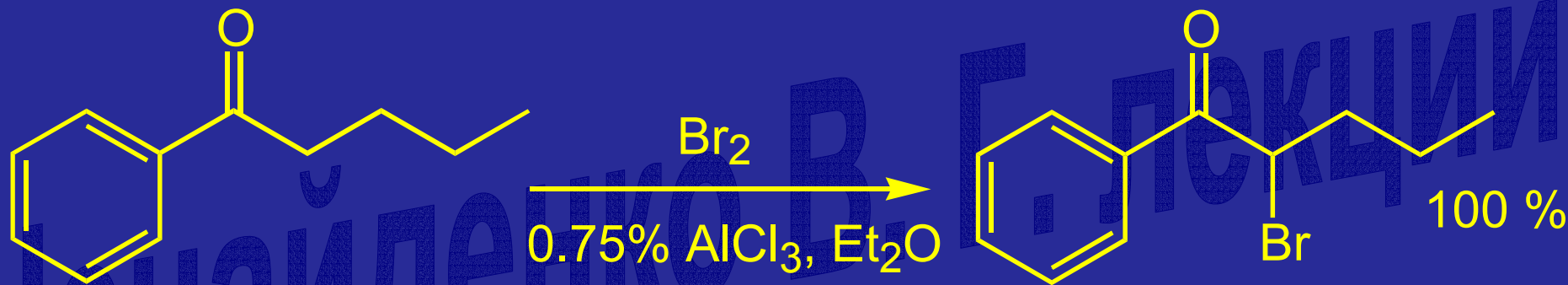
основание



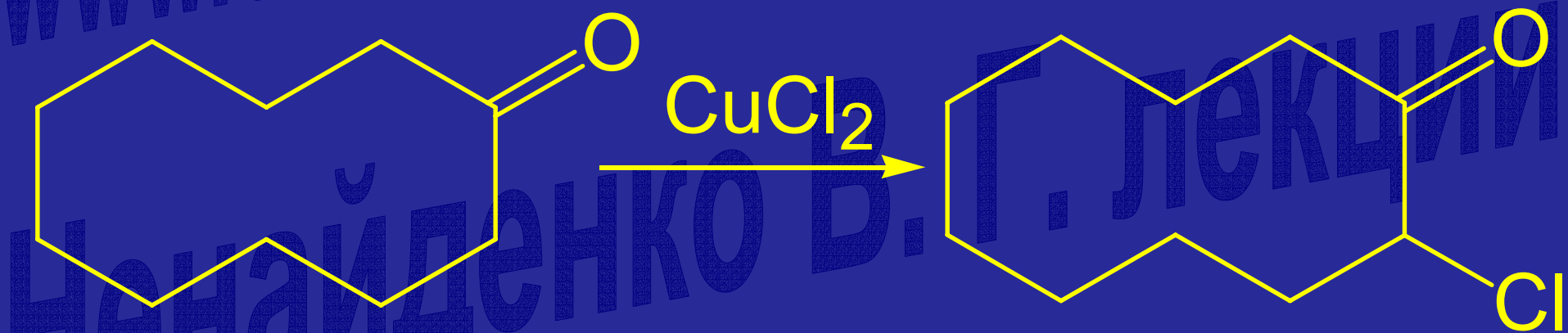
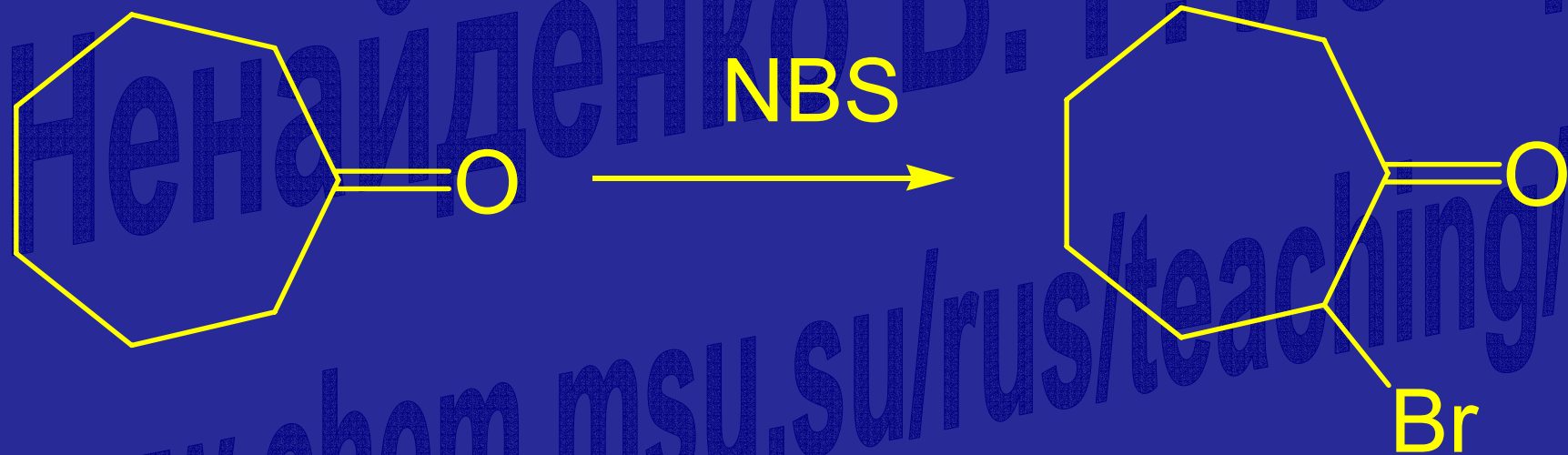
без запаха

Галогенирование енолов

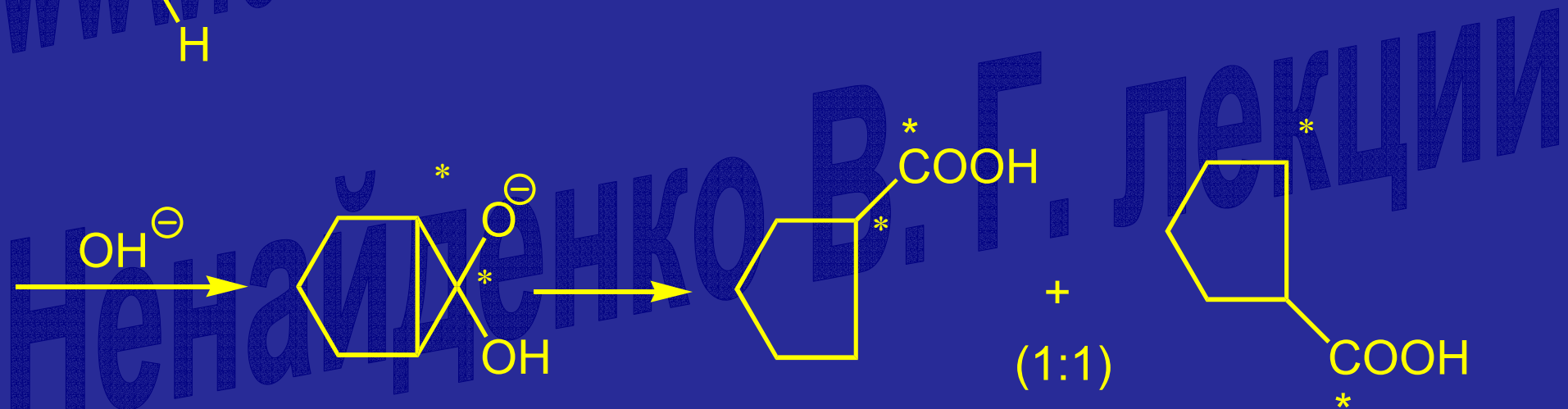
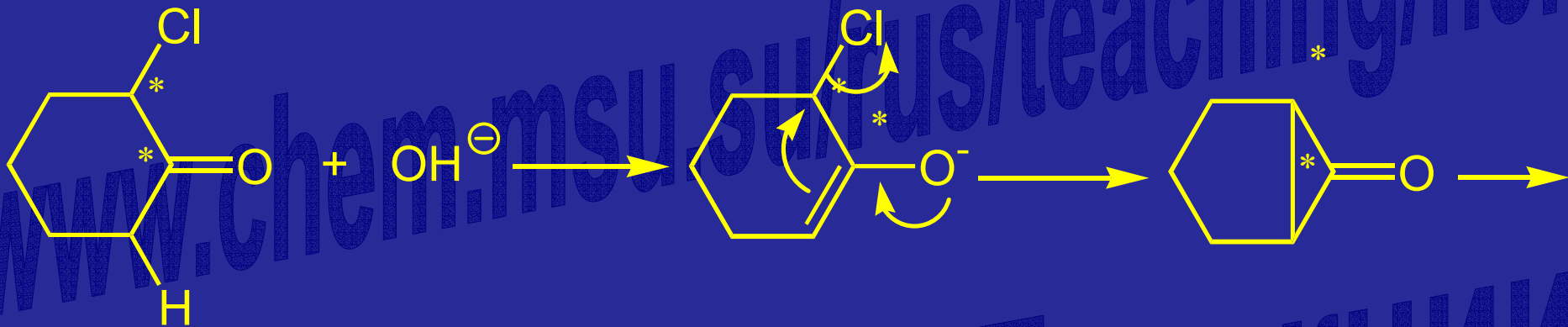




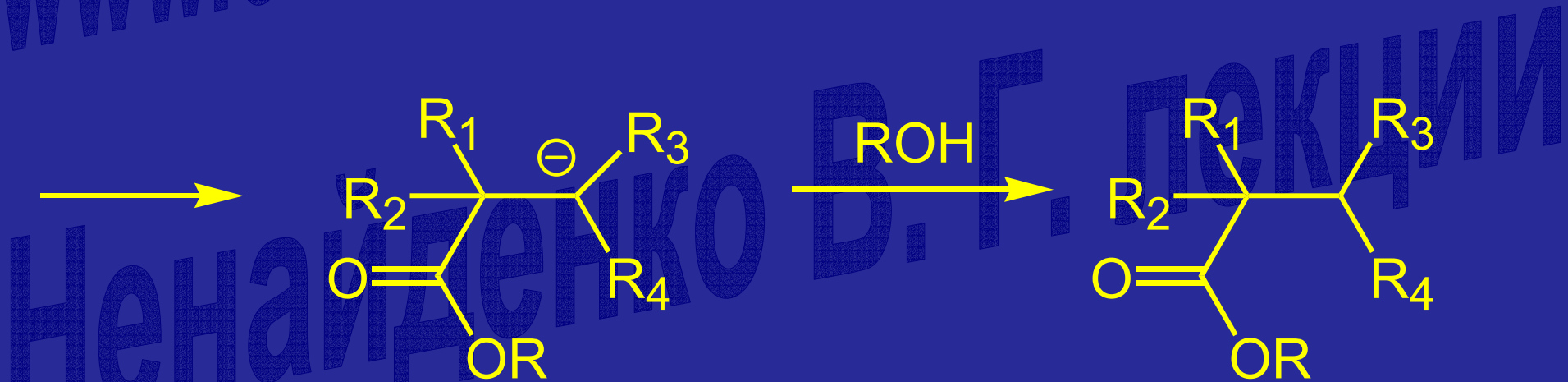
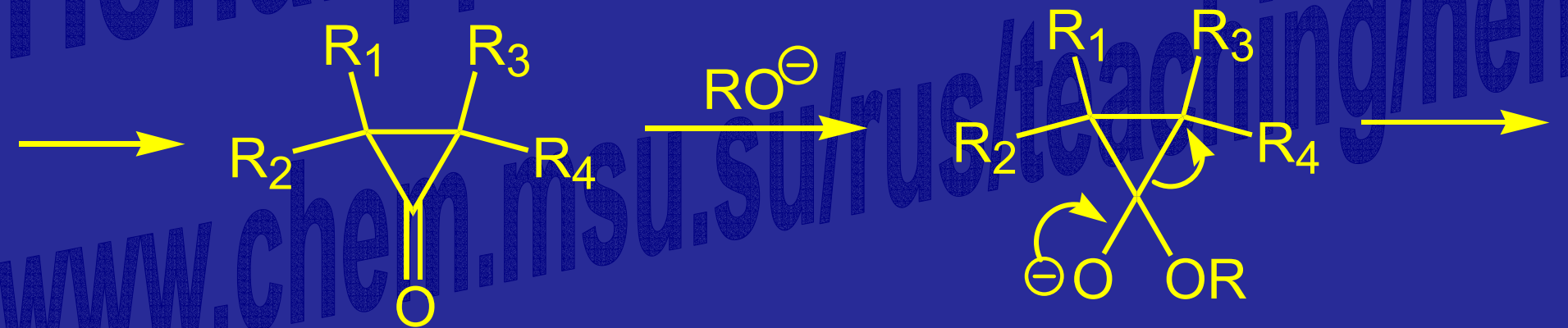
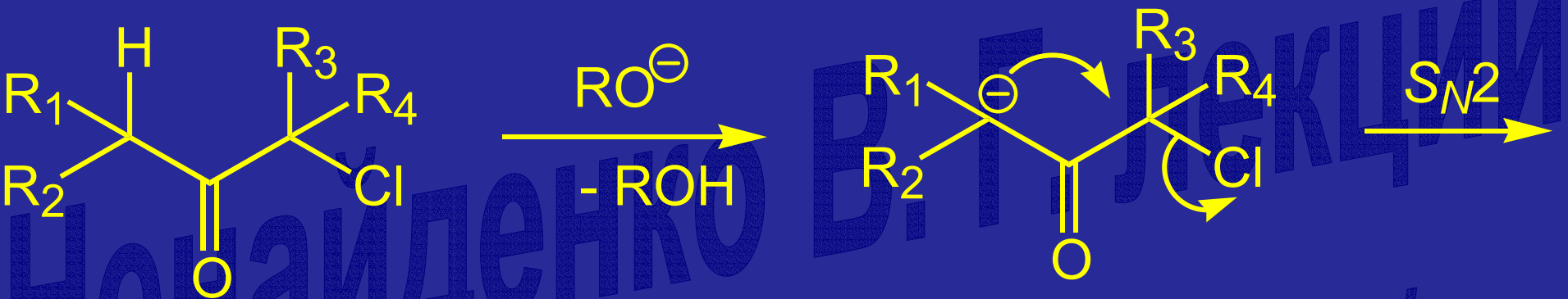
Можно галогенировать и другими реагентами

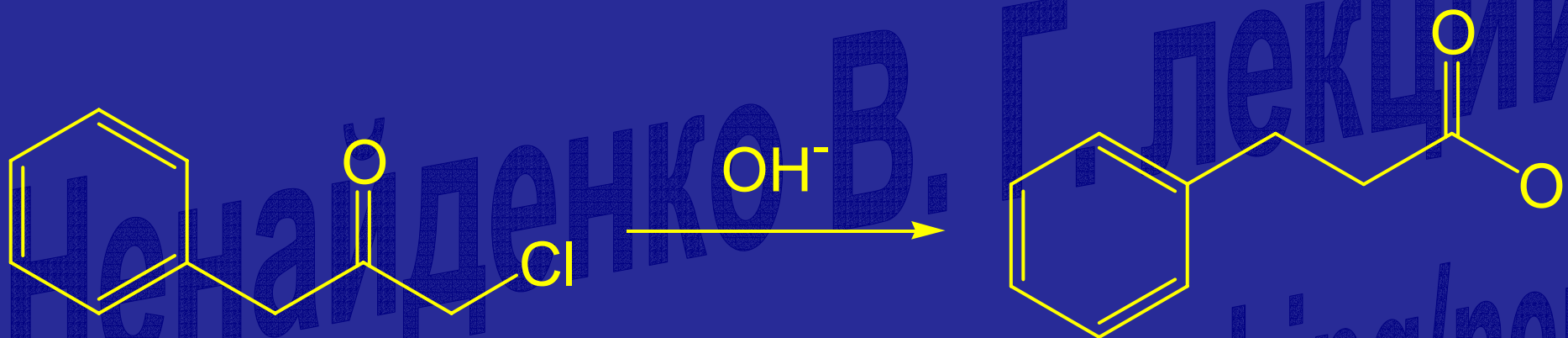


Перегруппировка Фаворского

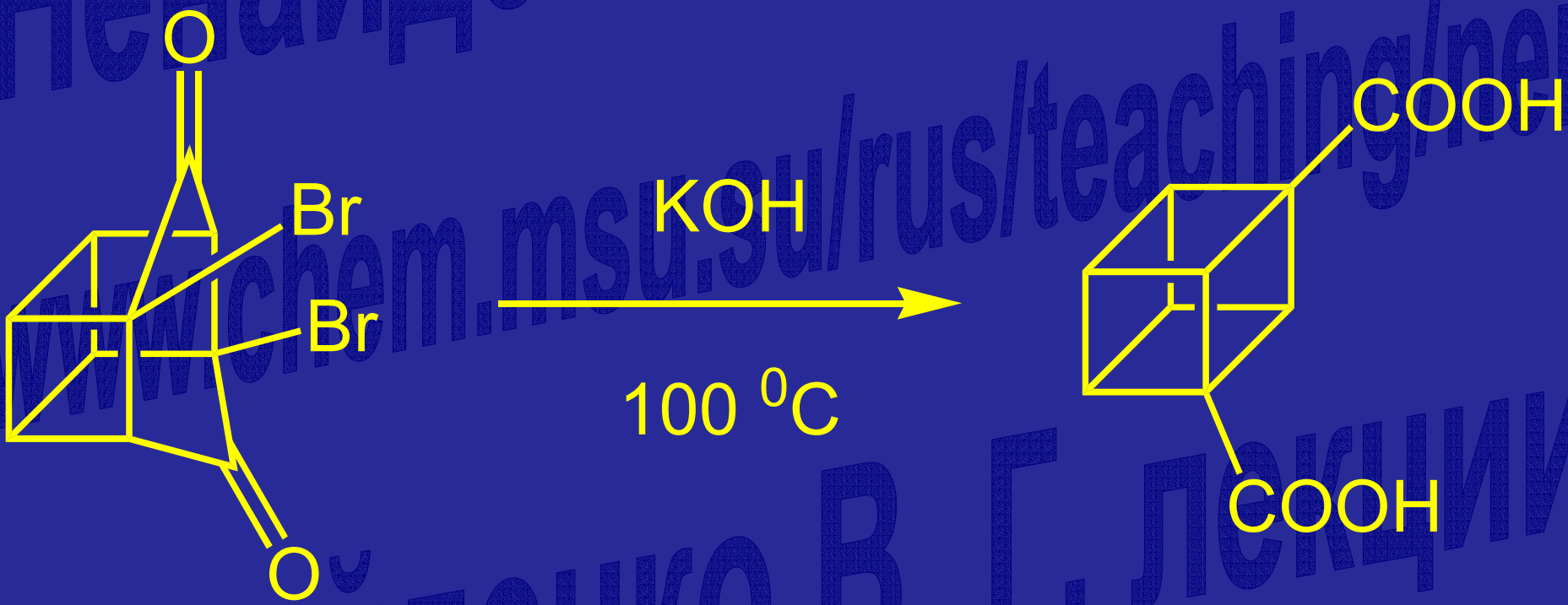


(1:1)



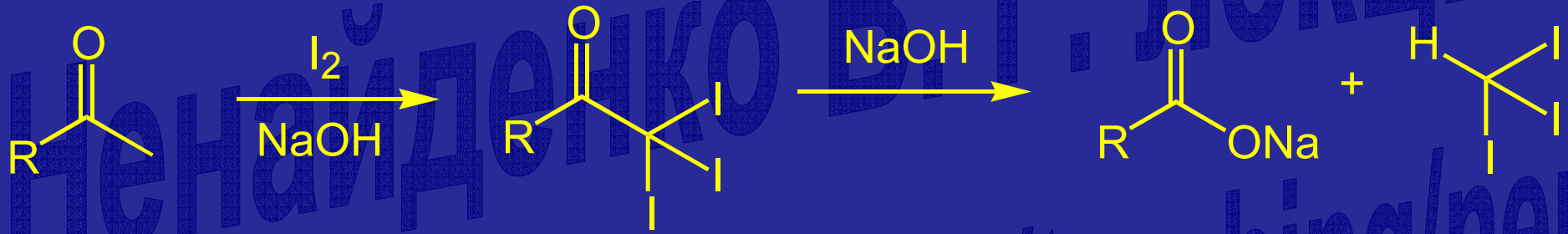


Синтез скелета кубан



Галогенирование в основных условиях дает другой результат

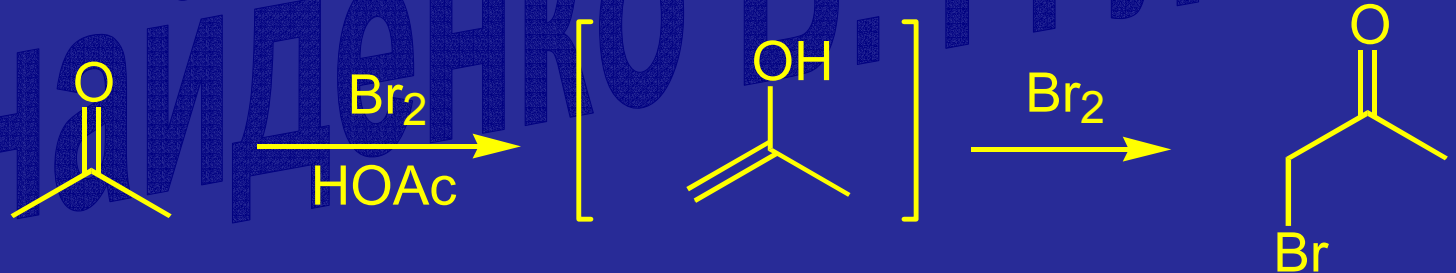
основные условия

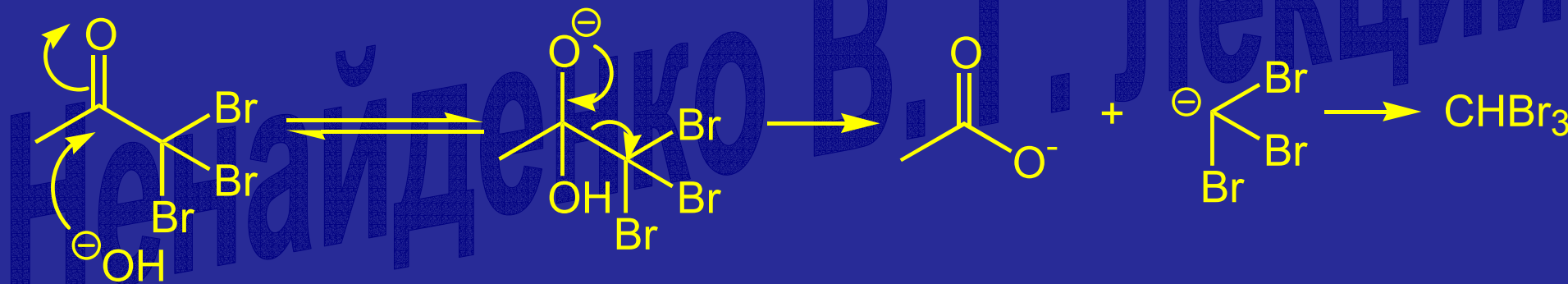
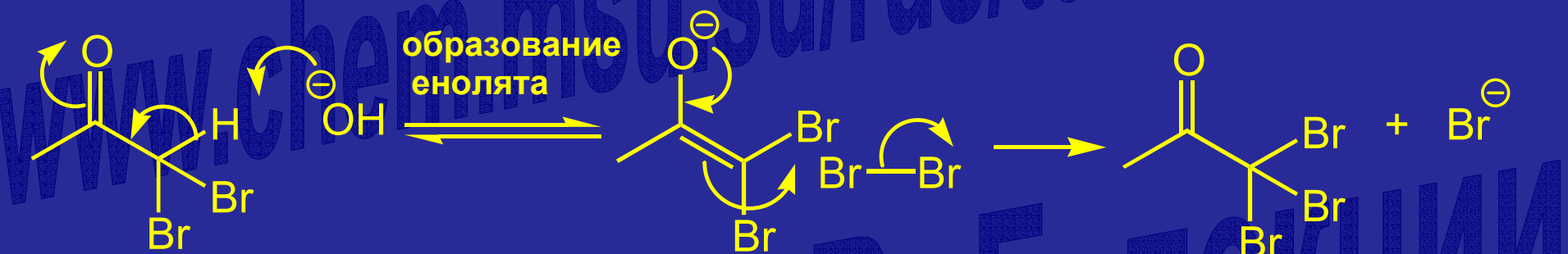
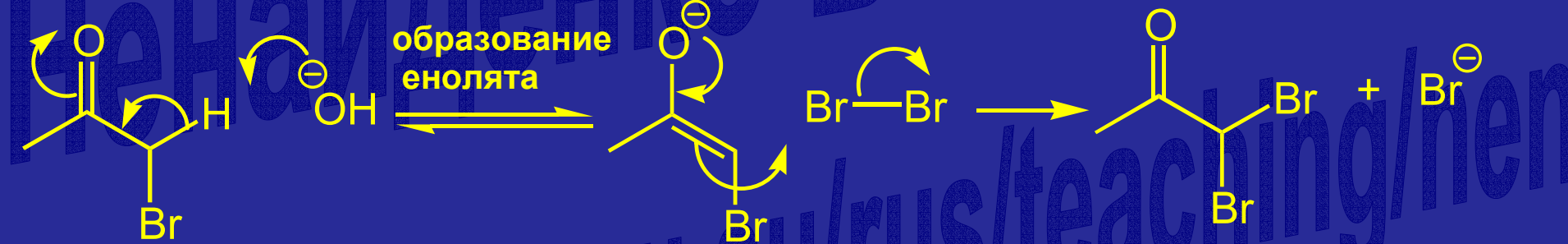
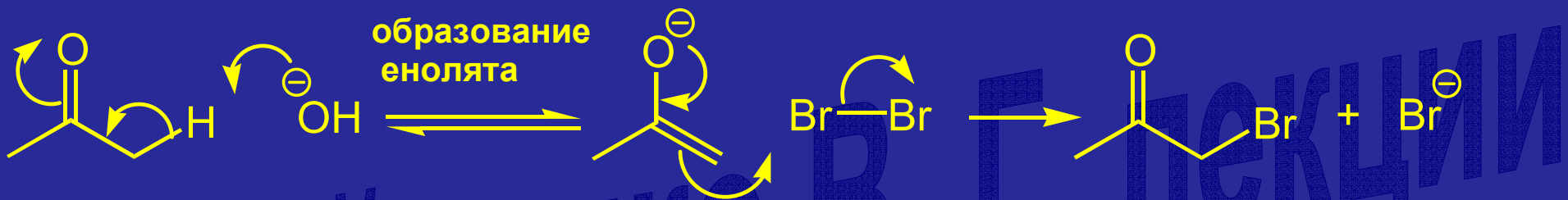


галоформная реакция



кислые условия





Нитрозирование кетонов

