



TÁMOP-4.1.1.F-14/1/KONV-2015-0006

SZTE TTIK, KTCS, 1a) Duális és moduláris
képzésfejlesztés a mesterképzéshez

Enolátok acilezési reakciói

Pálinkó István, egyetemi tanár

SZÉCHENYI 2020



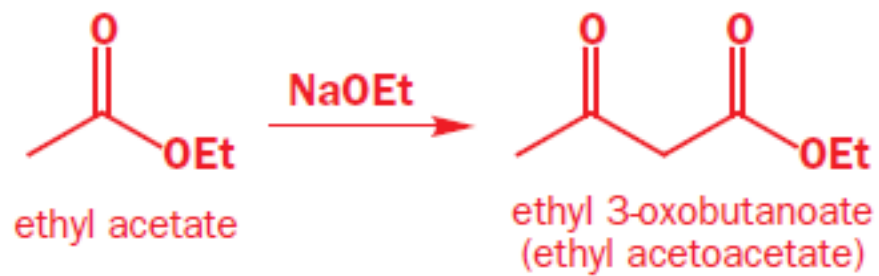
MAGYARORSZÁG
KORMÁNYA

Európai Unió
Európai Szociális
Alap

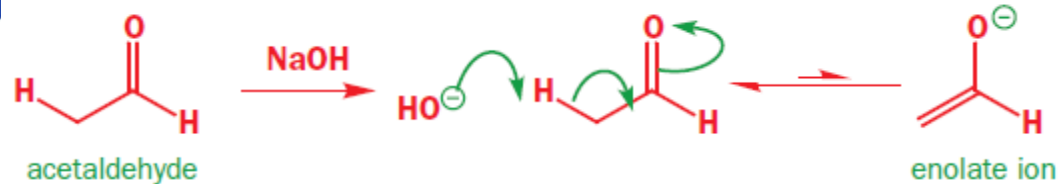


BEFEKTETÉS A JÖVŐBE

Claisen-kondenzáció



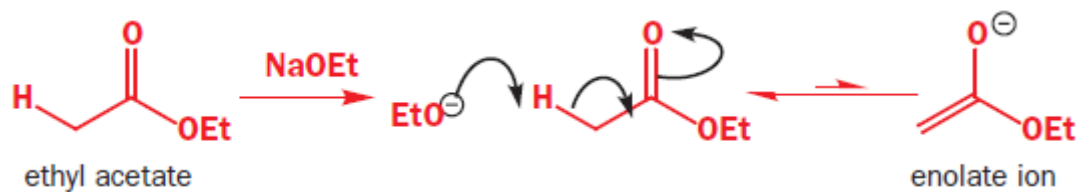
aldol reakció – báziskatalizálta



the aldol step with acetaldehyde



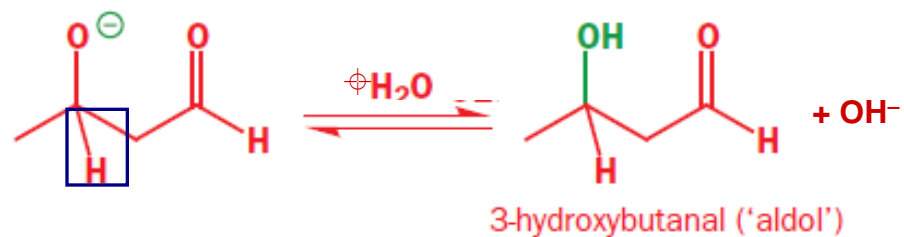
Claisen-kondenzáció – bázis jelenlétében



the 'aldol' step with ethyl acetate

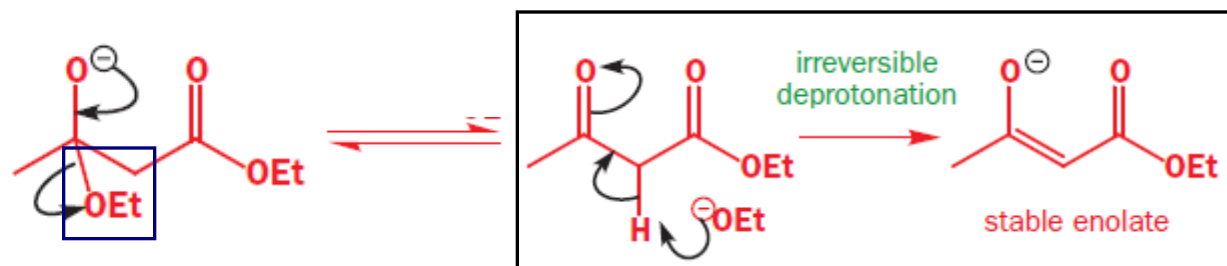


aldol reakció – báziskatalizálta

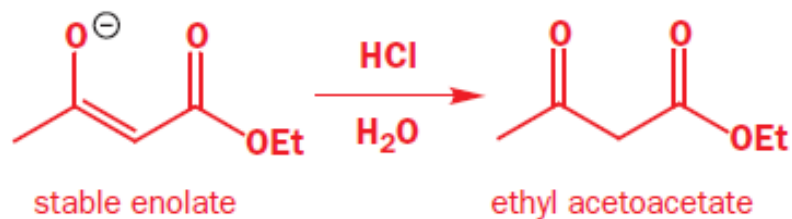


a hidridion sokkal rosszabb távozképességű, mint az etilácion

Claisen-kondenzáció – bázis jelenlétében

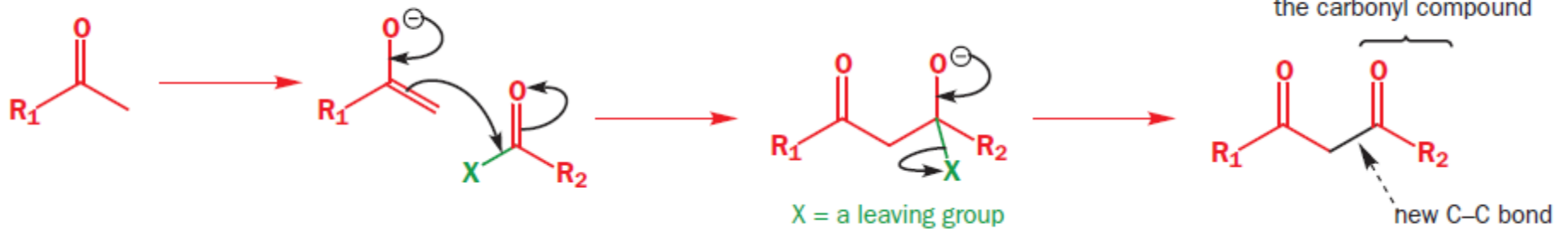


fogyasztja az etiláciont, ezért nem katalitikus a(z egész) folyamat



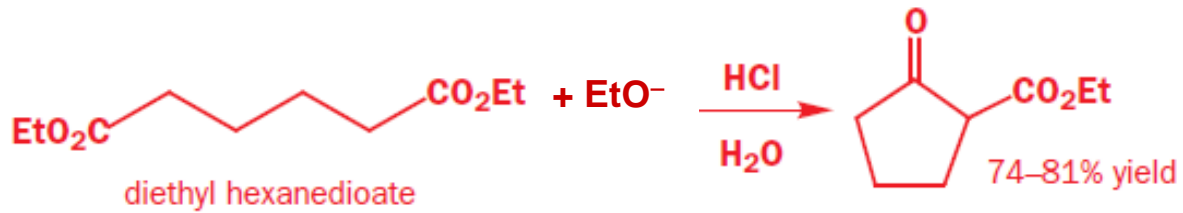
a Claisen kondenzáció általánosítása: az enolátion acilezése

enolate acylation at C

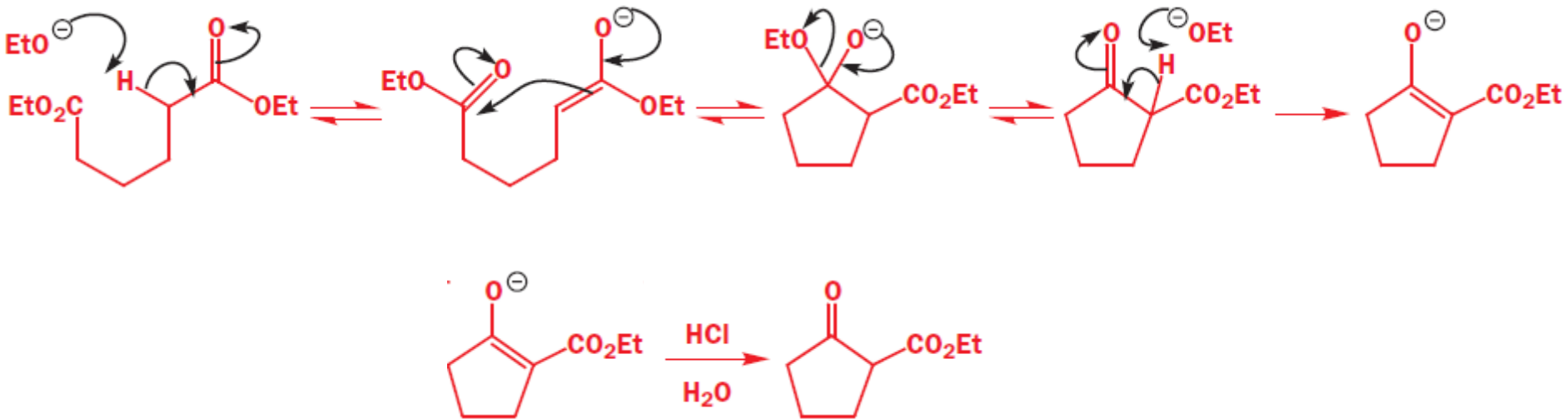


változatok a Claisen-kondenzáció témájára

intramolekulás Claisen-kondenzáció: Dieckmann-reakció



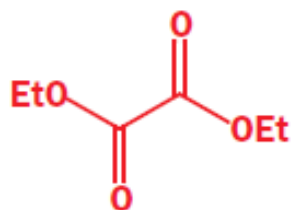
mechanizmus



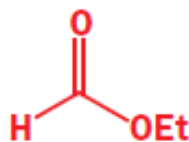
keresztezett Claisen-kondenzáció

- a reakció akkor egyirányú, ha
- az egyik partner nem enolizálható
 - és
 - nagyon elektrofil, elektrofilebb, mint az enolizálható reaktáns

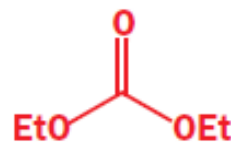
nem enolizálható, reaktív (elektrofil) észterek



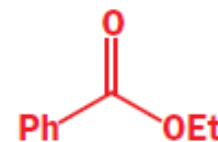
diethyl oxalate



ethyl formate



diethyl carbonate

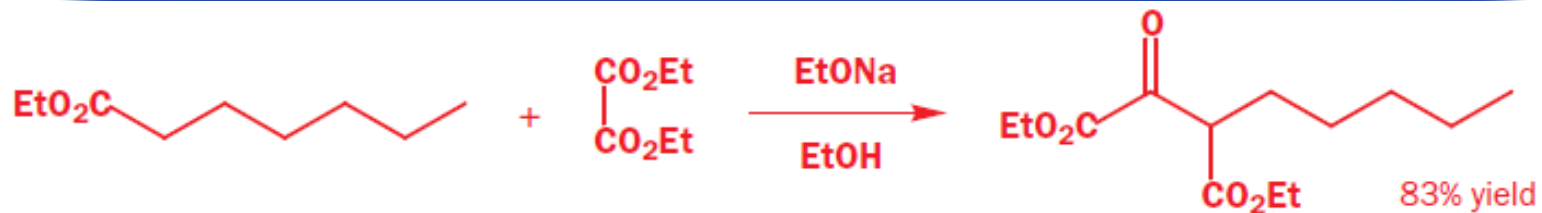


ethyl benzoate

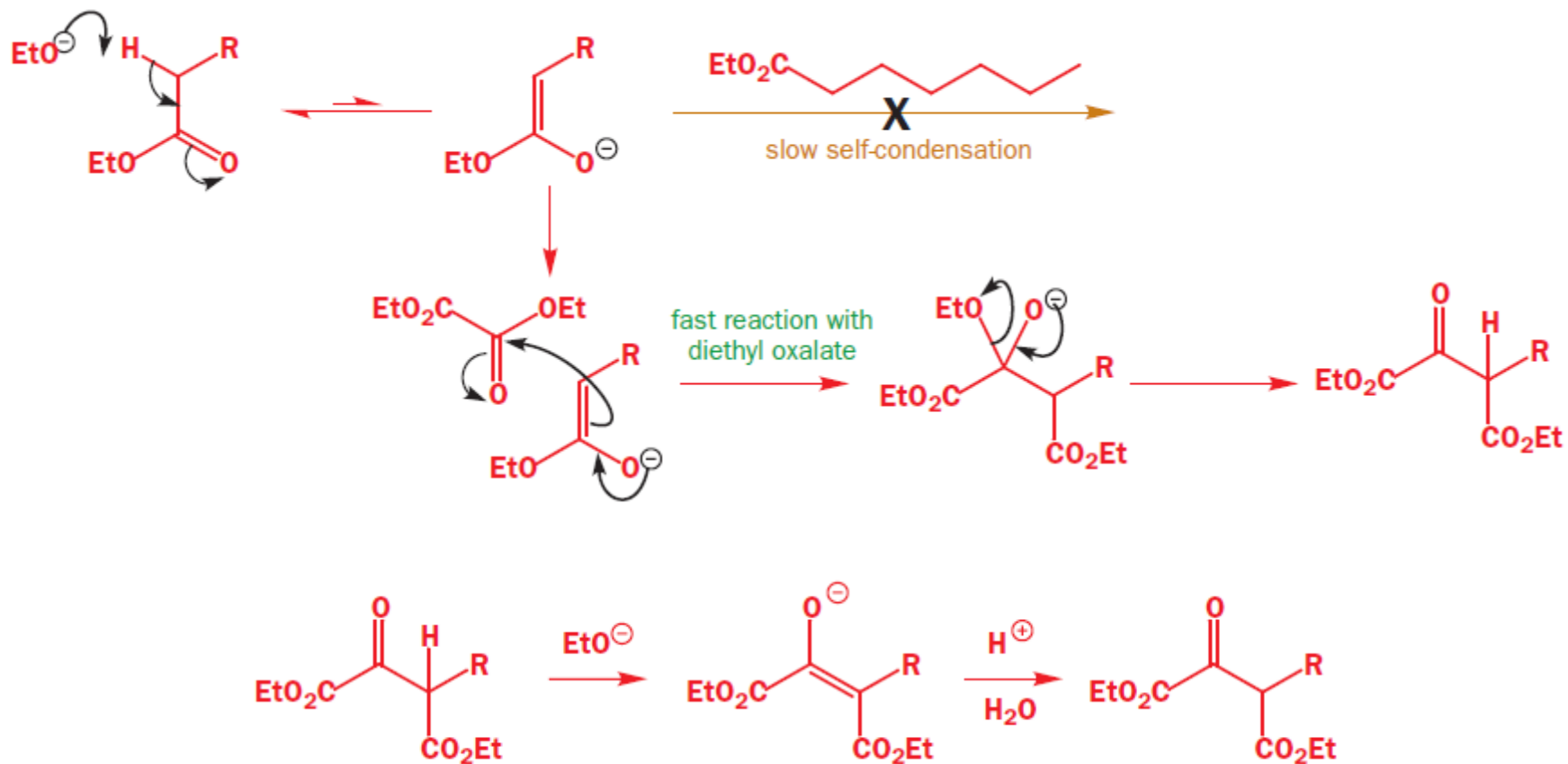
a reaktivitás csökken



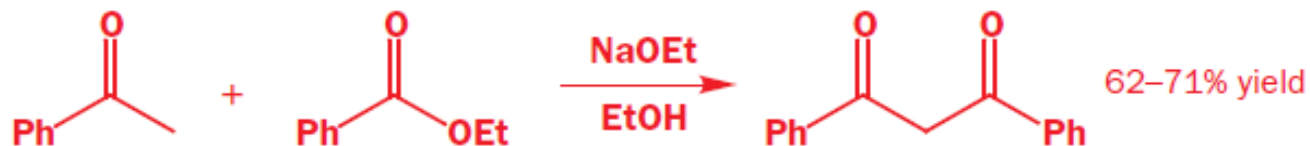
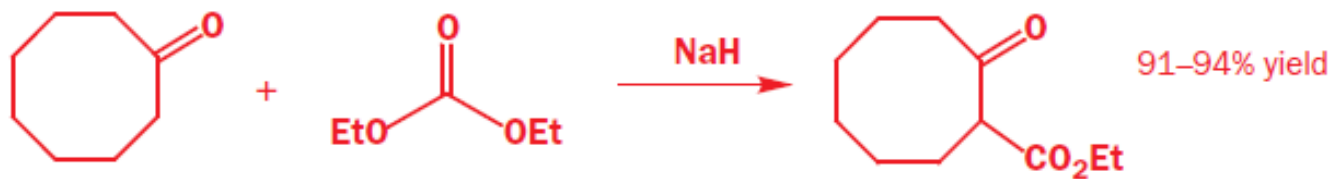
példareakció



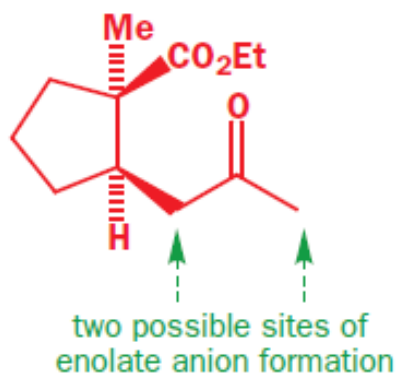
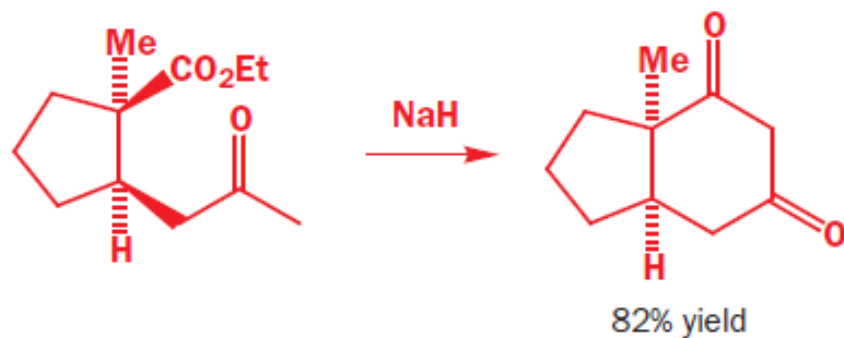
mechanizmus



Claisen-kondenzáció ketonok és észterek között



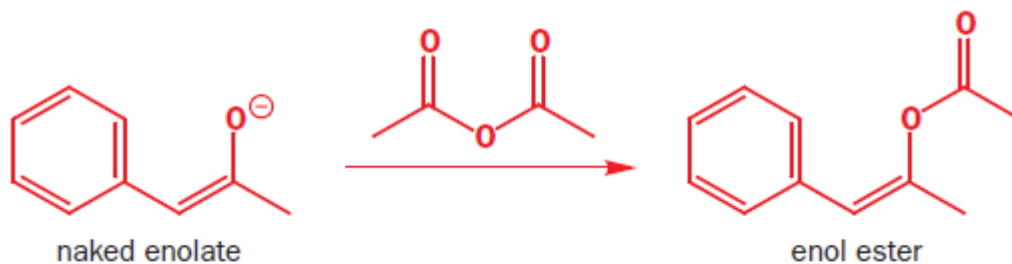
intramolekulás kereszttezett Claisen-kondenzáció



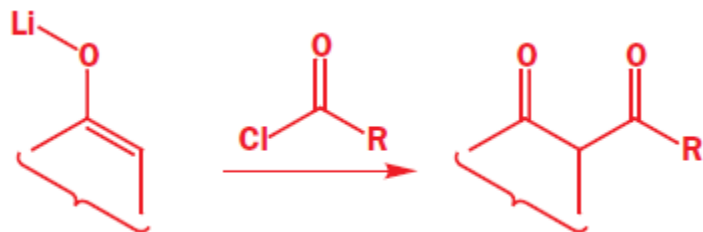
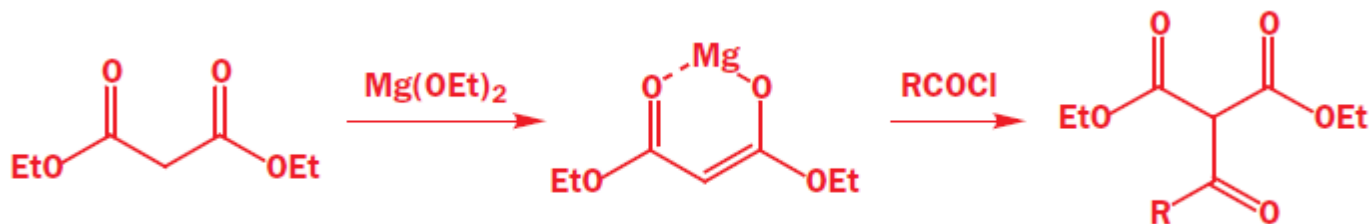
négytagú gyűrű képződéséhez vezetne, ezért ilyen enolátion nem képződik

enolok és enolátok C-acilezése

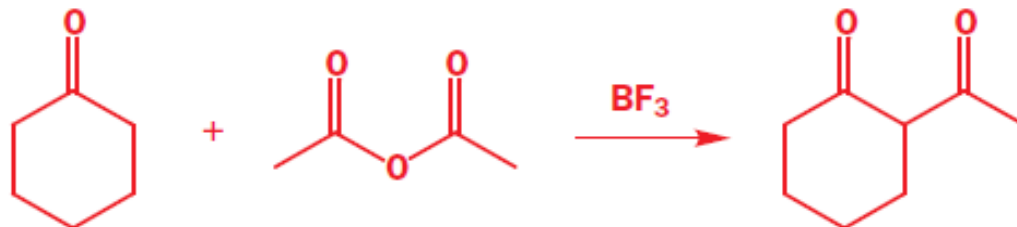
csupasz enolátok inkább O-acileződnek ("kemény" O⁻—"kemény" acil kation)



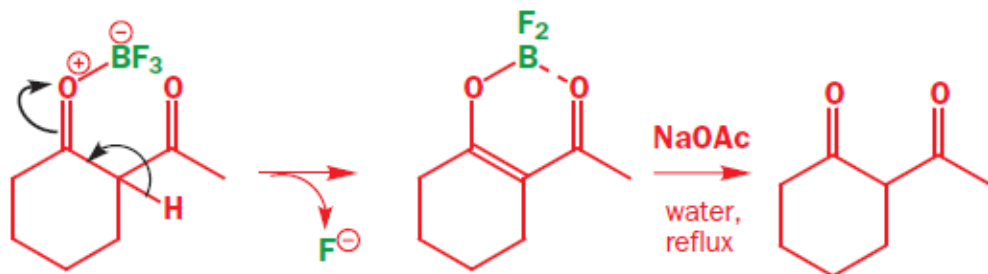
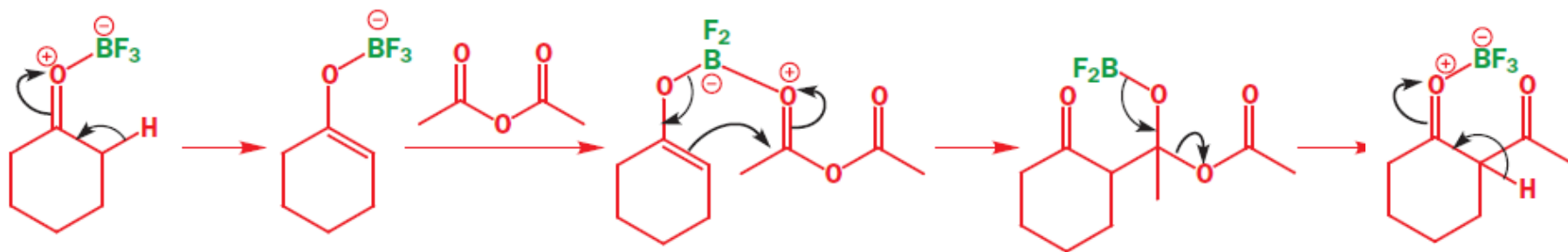
Mg- és a Li-enolátok vagy csökkentik az oxigén negatív töltését (az előbbi), vagy erős a fémion–oxigén kötés (az utóbbi), így savkloridokkal is inkább C-acilezés történik



enolok savkatalizálta acilezése

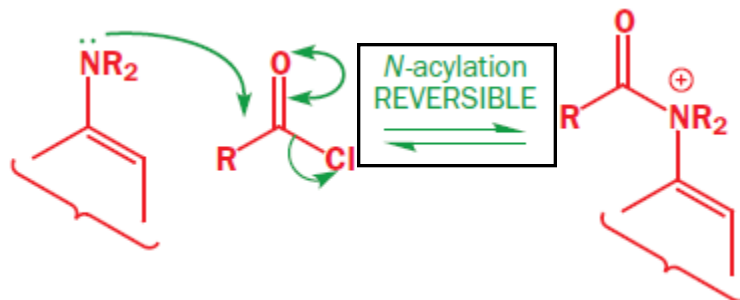
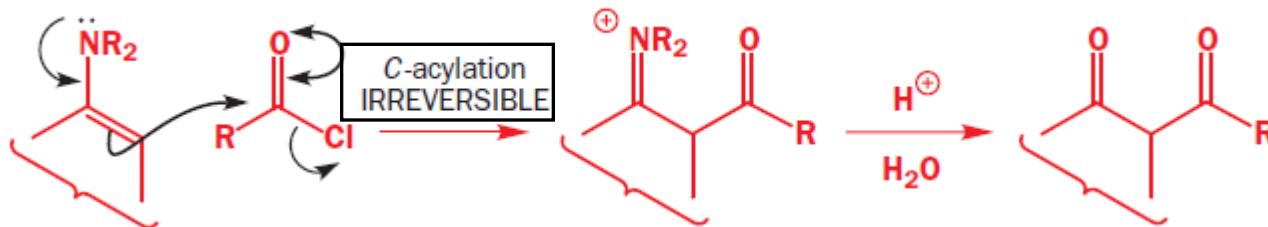


mechanizmus

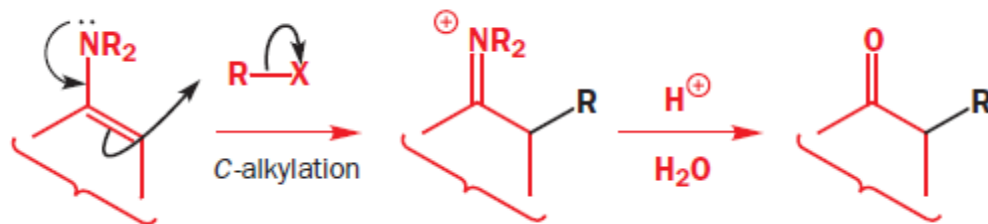


a F^- -ion könnyen jön-megy bórfluoridokban

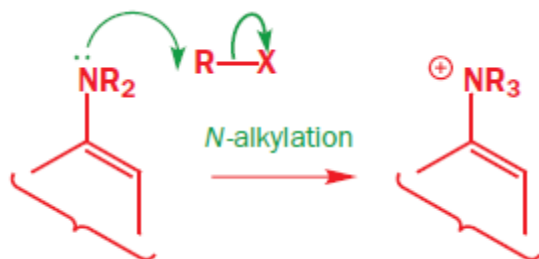
énaminok acilezése



összehasonlításként

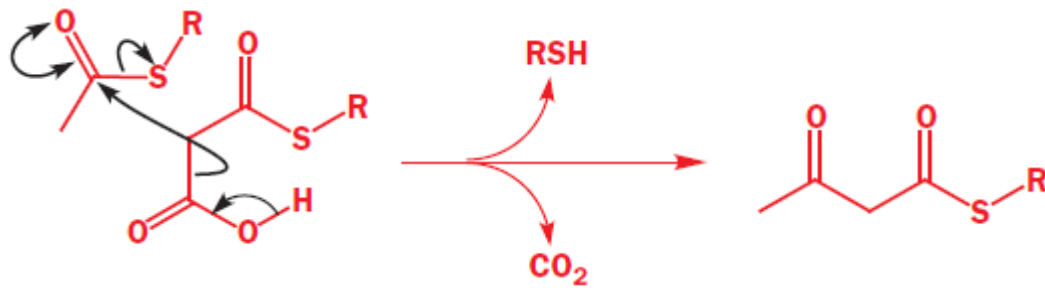


a reaktáns reaktív alkil-halogenid



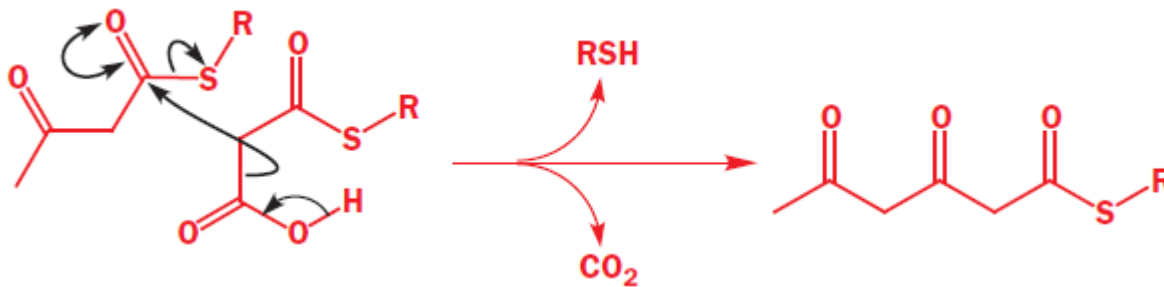
a reaktáns egyszerű alkil-halogenid

zsírsavak bioszintézise



SR= koenzim A

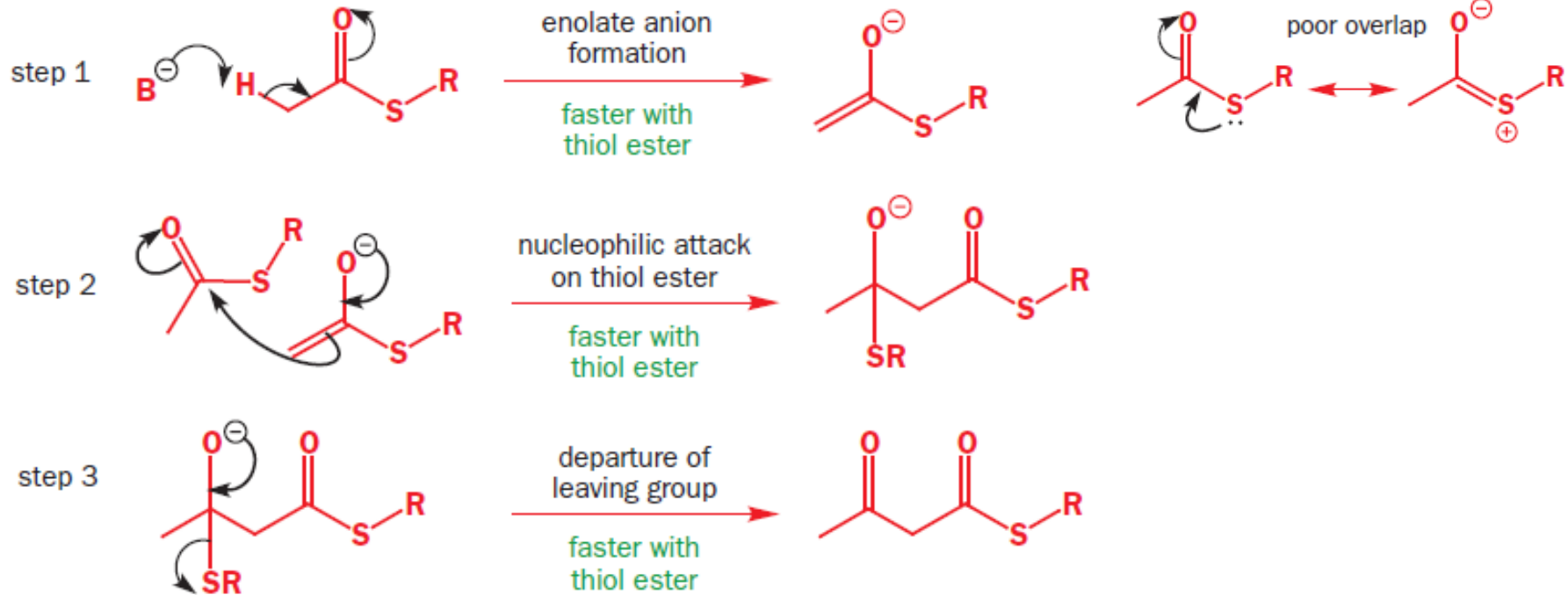
malonsav-féltioészter



enzimatiszus reakciók

tiolészterekkel a Claisen-kondenzáció minden lépése jobban megy

the Claisen thiol ester condensation



KÖSZÖNÖM A FIGYELMET!

SZÉCHENYI  2020



MAGYARORSZÁG
KORMÁNYA

Európai Unió
Európai Szociális
Alap



BEFEKTETÉS A JÖVŐBE