



TÁMOP-4.1.1.F-14/1/KONV-2015-0006

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

# Enolok, enolátok készítése és reakciói

Pálinkó István, egyetemi tanár

SZÉCHENYI 2020



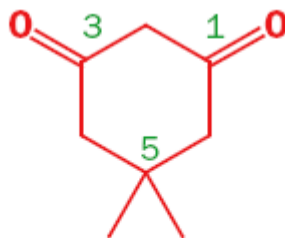
MAGYARORSZÁG  
KORMÁNYA

Európai Unió  
Európai Szociális  
Alap



BEFEKTETÉS A JÖVŐBE

Valamilyen okból kell nekünk egy vegyület, amelyet dimedonnak hívnak. Mit tegyünk, elme-  
gyünk egy bótba (legalább egy közepes TESCO kell, de még jobb az Aldrich Chemical Co),  
és veszünk.

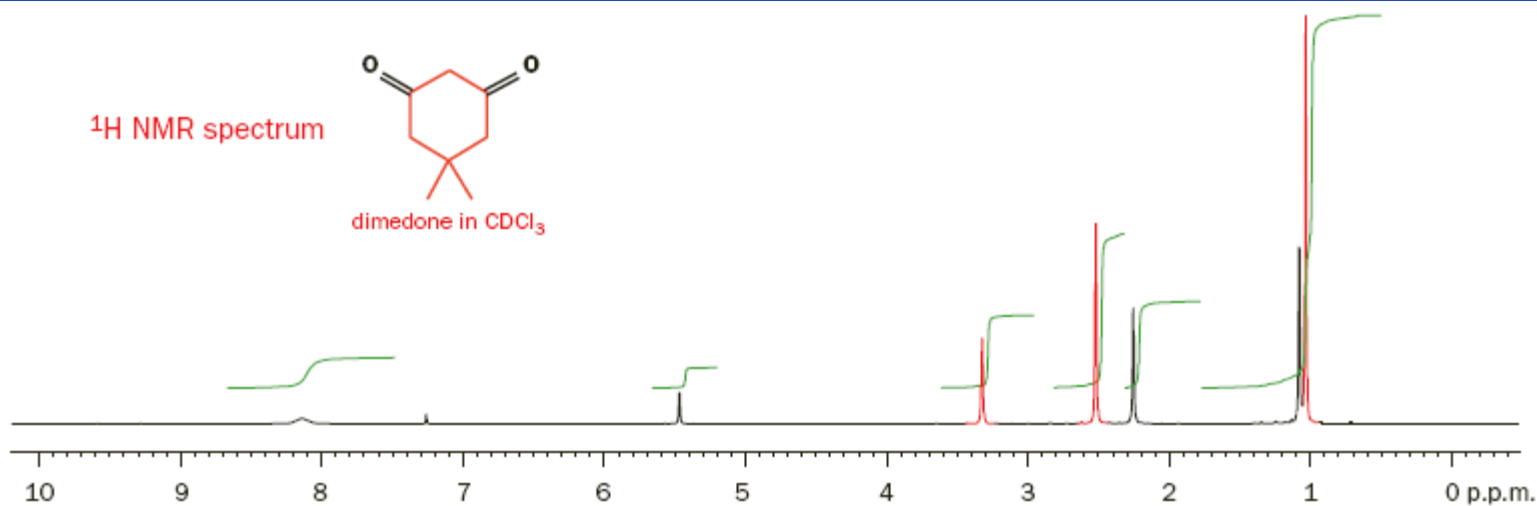
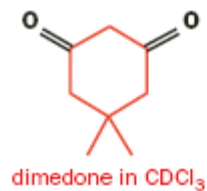


"dimedone"

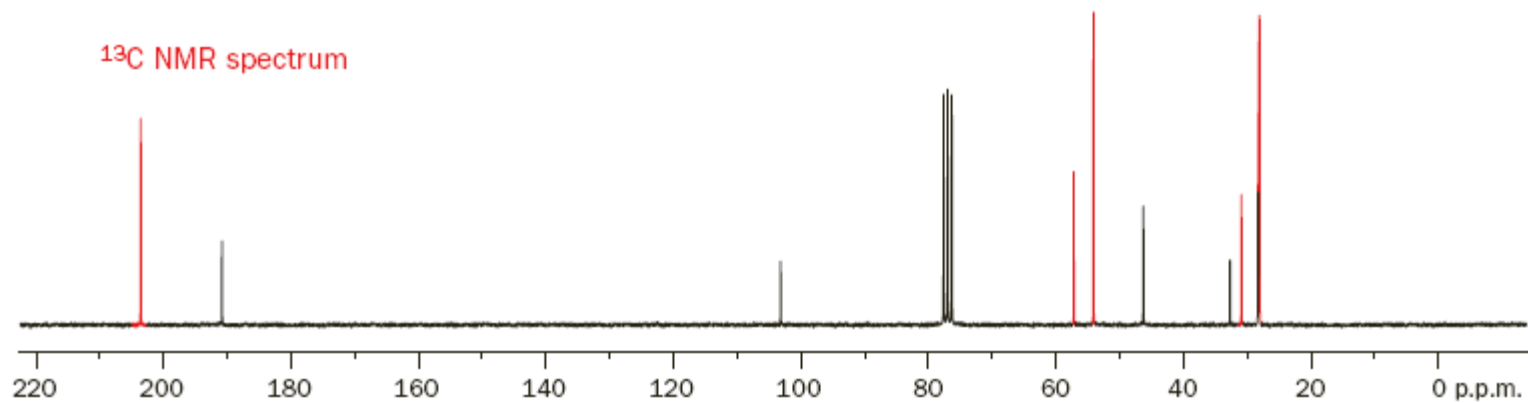
5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione

Azt mondták, hogy a vegyület tiszta, nade azért nézzük meg, hogy nem vágta-e át ben-  
nünket, és vegyük fel az anyag  $^1\text{H}$  és  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumait.

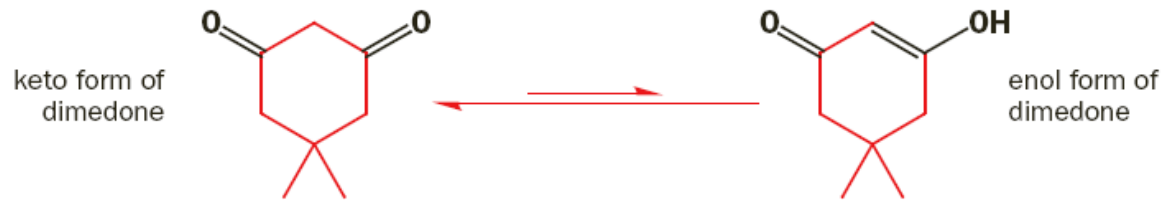
<sup>1</sup>H NMR spectrum



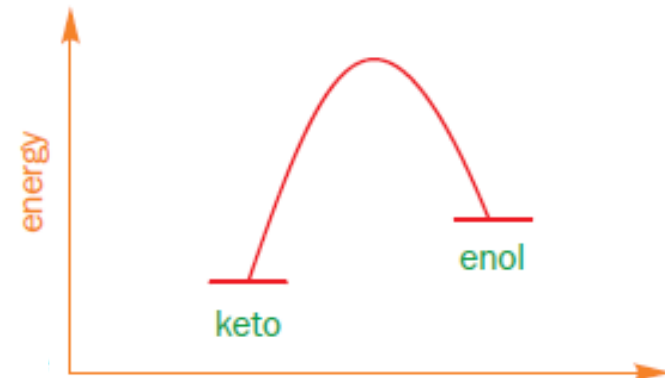
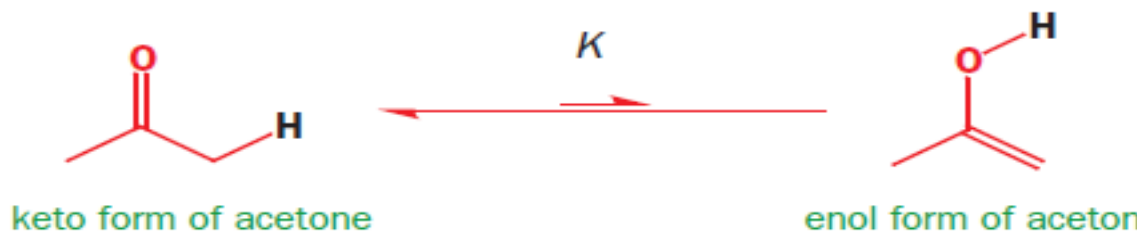
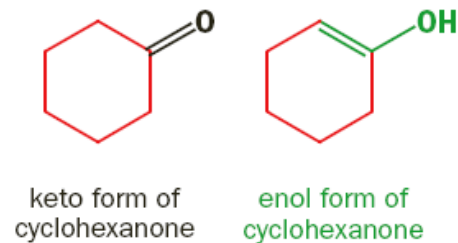
<sup>13</sup>C NMR spectrum



Hát ez gáz, ez több mint egy vegyület. Ezt megszívtuk, vagy mi vagyunk a hülyék (finomabban: nem elégséges a szerves kémiai ismeretanyagunk)?

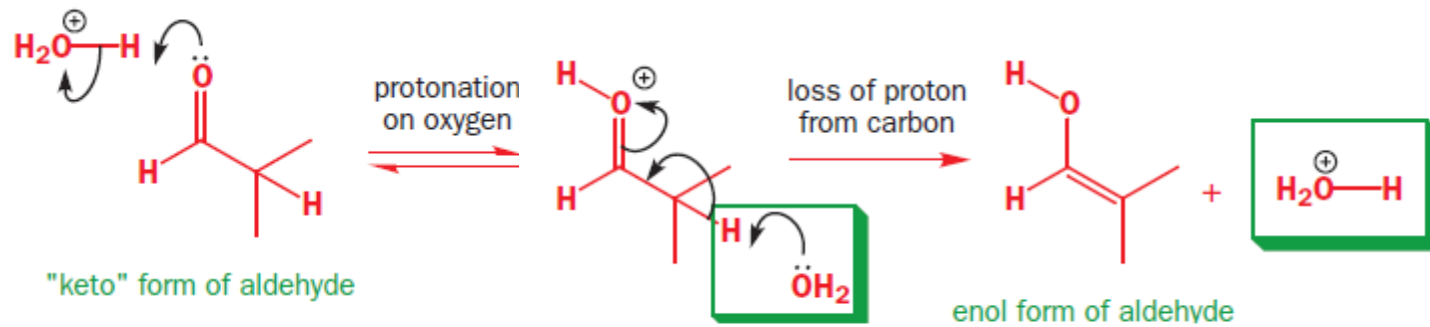


enol-oxo tautoméria (különleges izoméria: az izomerek egyensúlyt tartanak egymással)

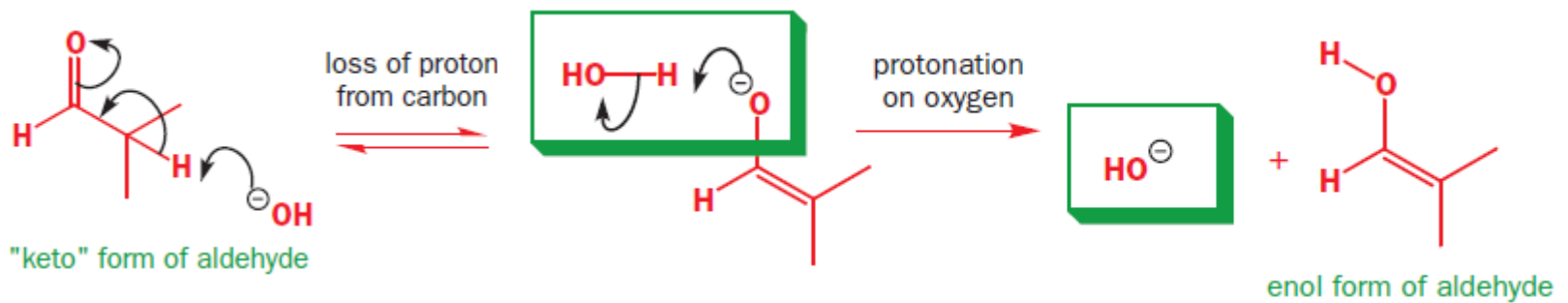


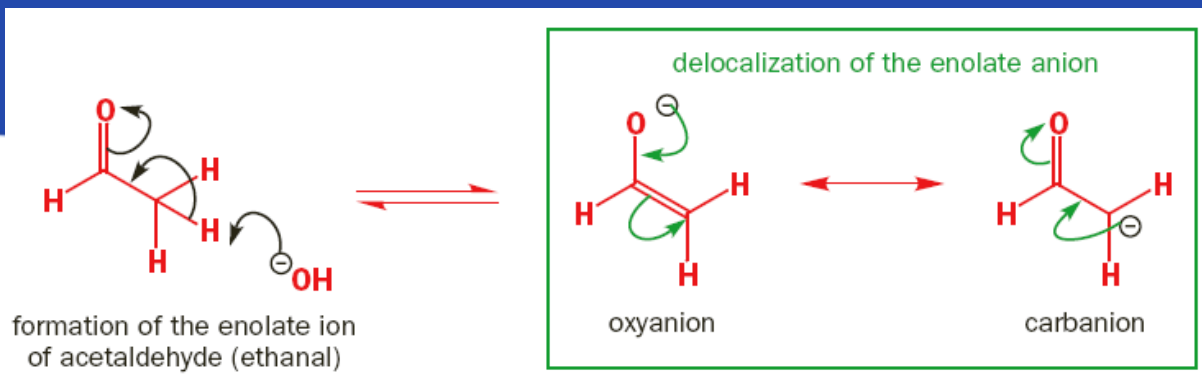
az egyensúly mindenképp beáll, de a beállást lehet gyorsítani

acid-catalysed enolization of an aldehyde



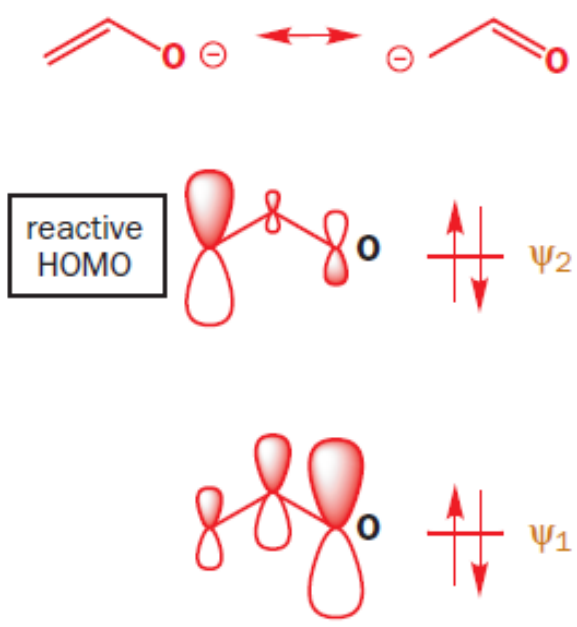
base-catalysed enolization of an aldehyde



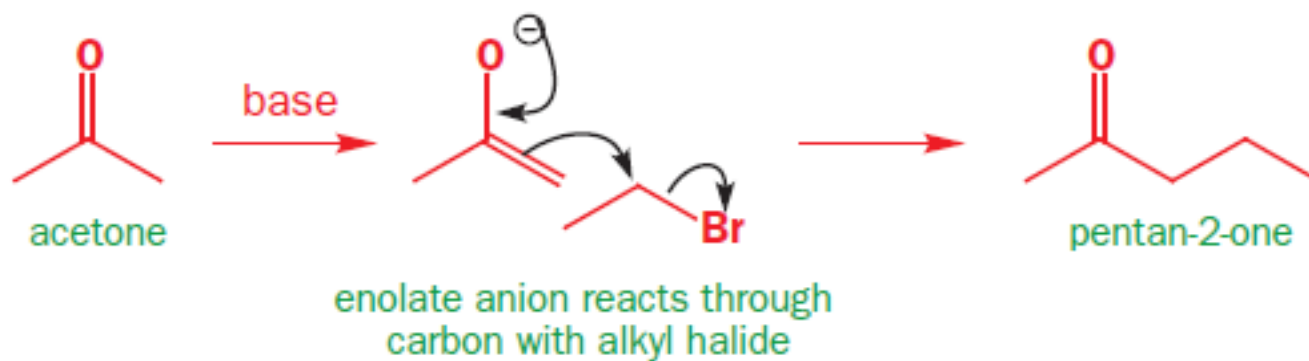
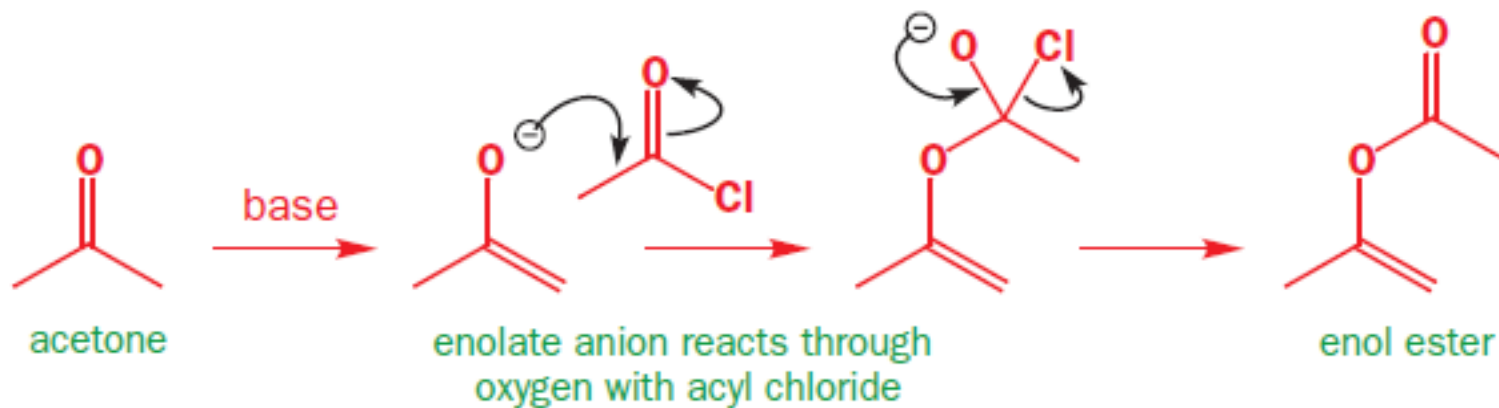


melyik "végén" fog reagálni az enolát ion?

populated  $\pi$  orbitals of the enolate anion

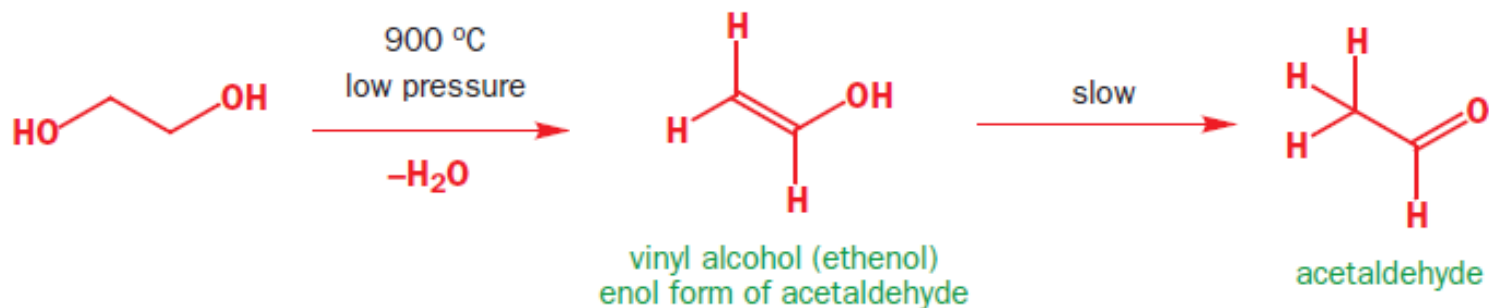


az oxigénatom hordozza a negatív töltés többségét (nagyobb EN, mint a szénatomé), a szénatom pedig a HOMO többségét – másként az oxigénatom kemény (hard) nukleofil centrum, míg a szénatom puha (soft)



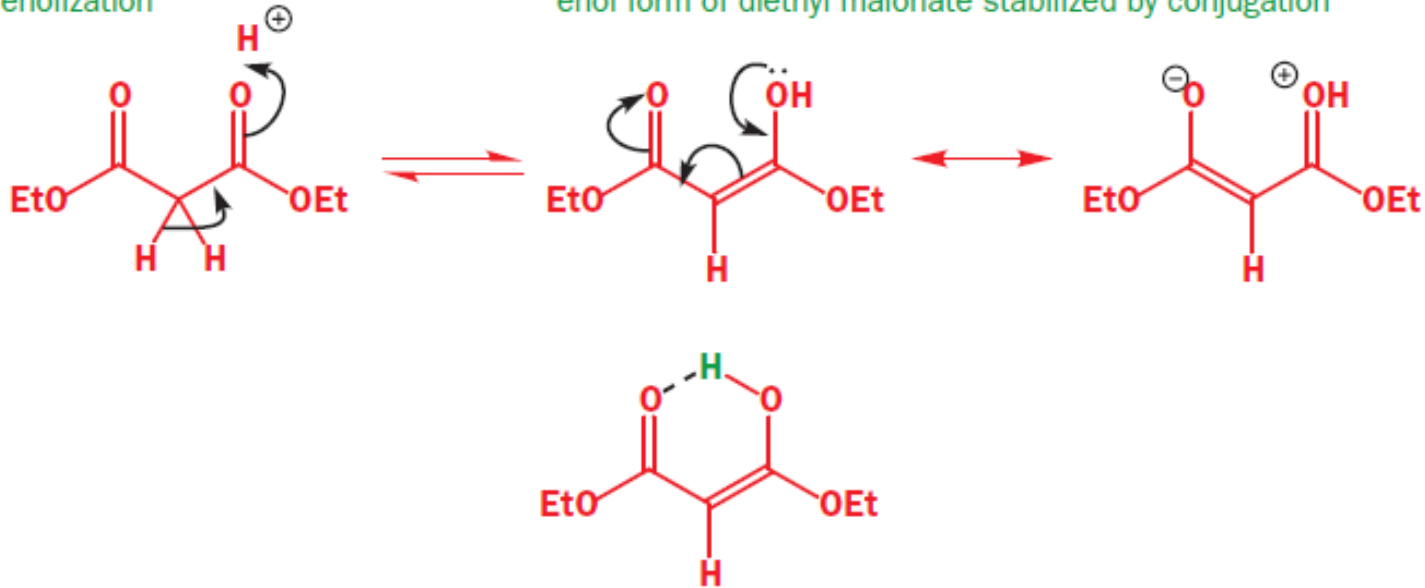
általában az oxo forma stabilisabb, de nem mindig

kinetikailag stabilis enolok – szigorúan semleges közegben az oxo formává alakulás lassú



termodinamikailag stabilis enolok

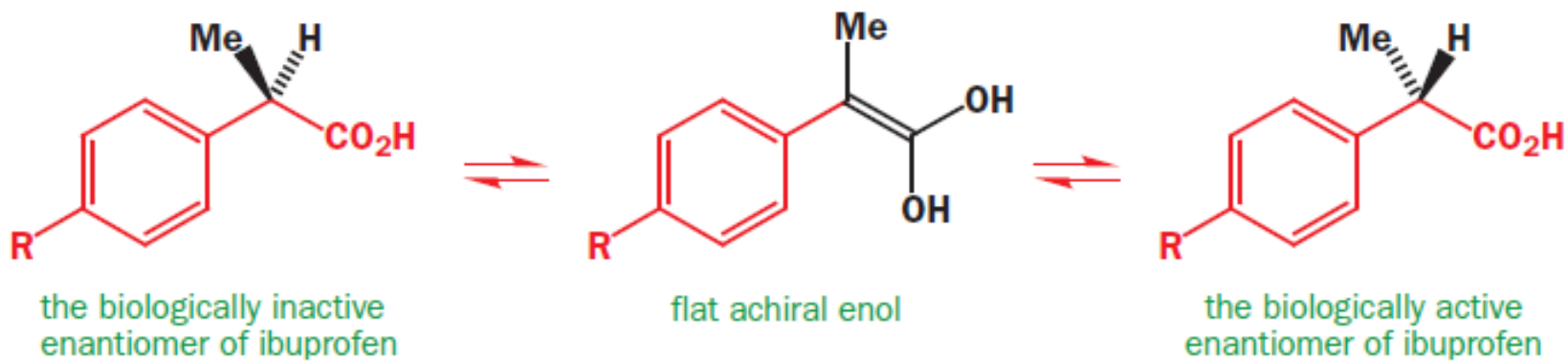
enolization



enol form of diethyl malonate stabilized by an intramolecular hydrogen bond

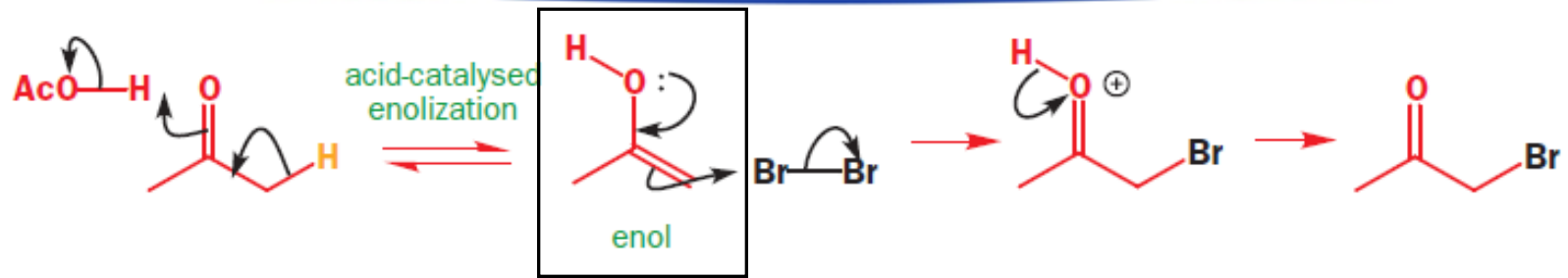


az enolizáció egyik érdekes következménye lehet a racemizáció

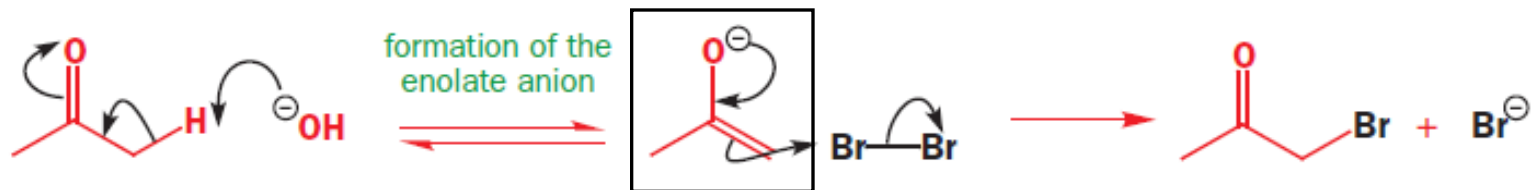


# reakciók

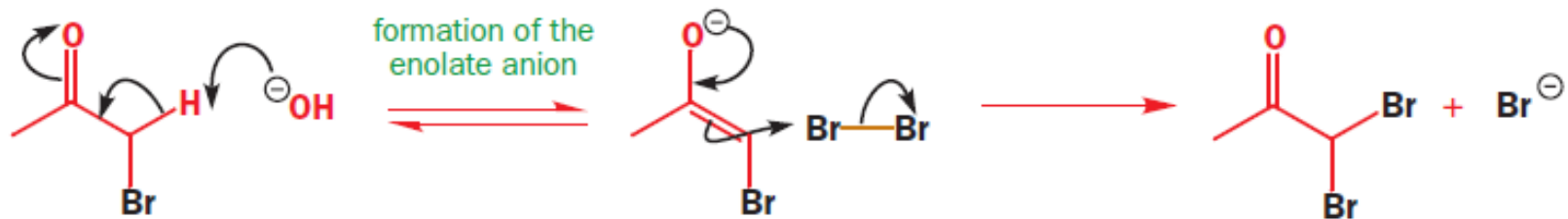
## savkatalizálta halogénezés



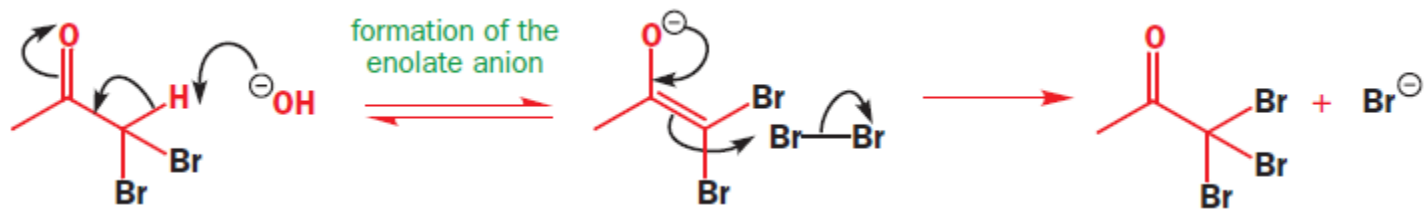
halogénezés bázikus közegben – sztöchiometrikus mennyiségű bázis szükséges



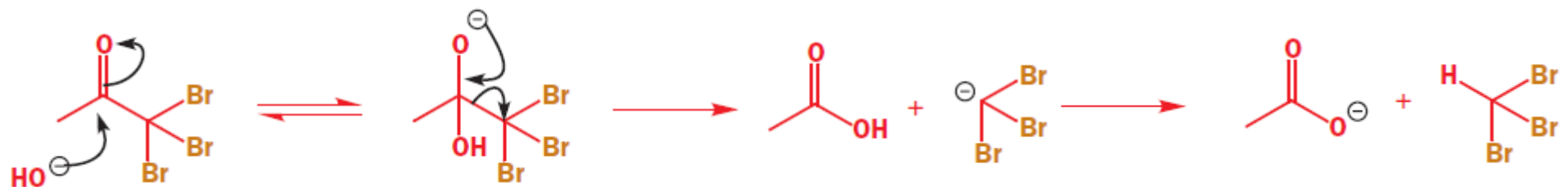
de



sőt

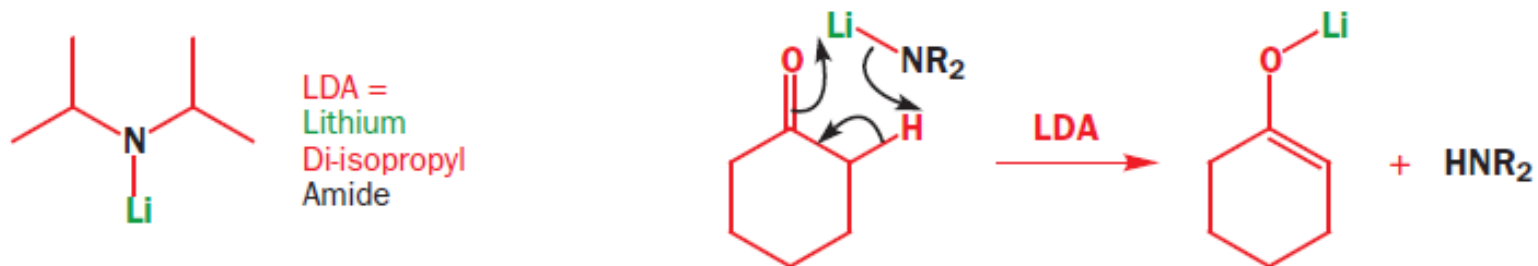


ráadásul



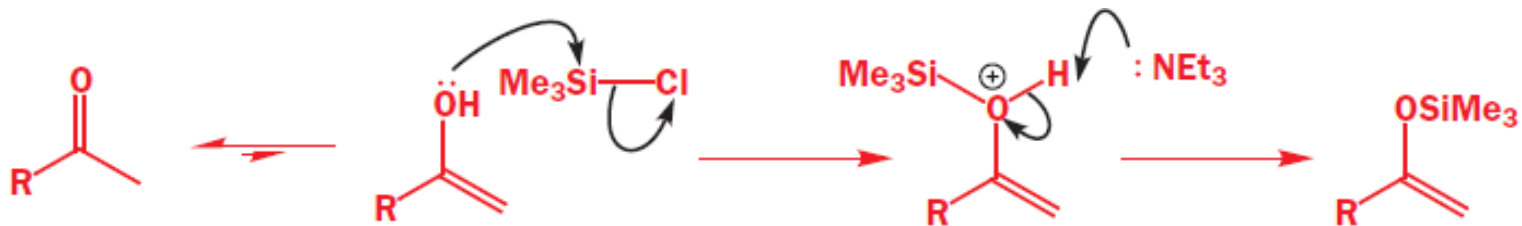
# enol ekvivalensek készítése

## lítium-enolát

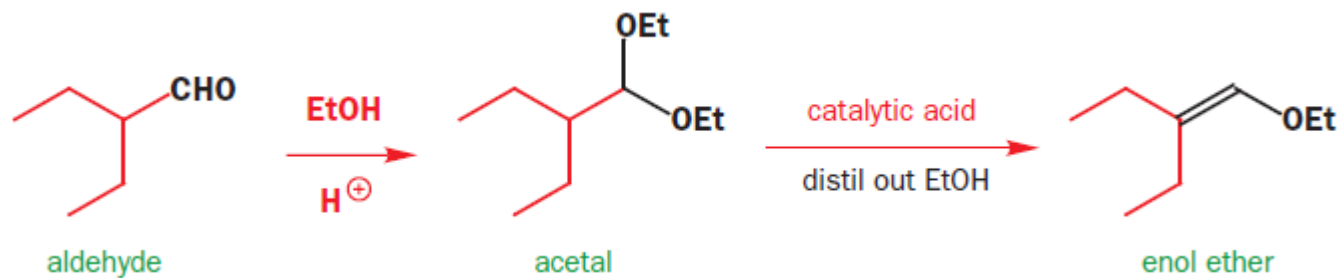


nukleofil addíció nem történhet, mert túl nagy térkitöltésű az anion

## szilil-enoléter

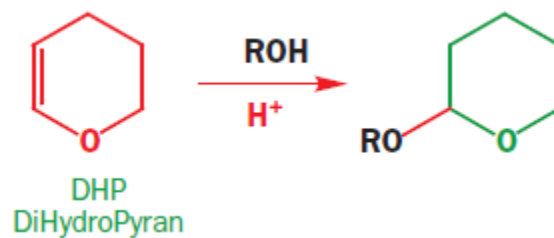


## enoléter

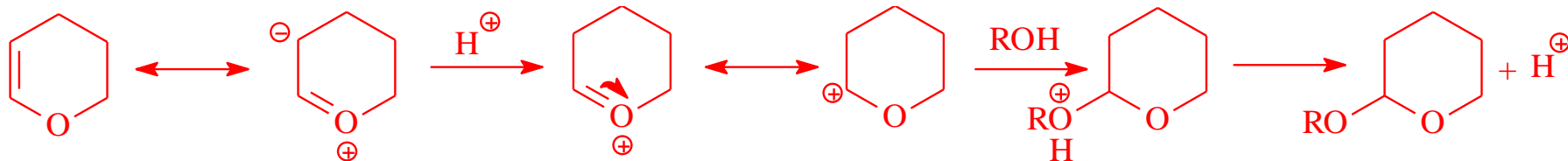


## enol ekvivalensek reakciói

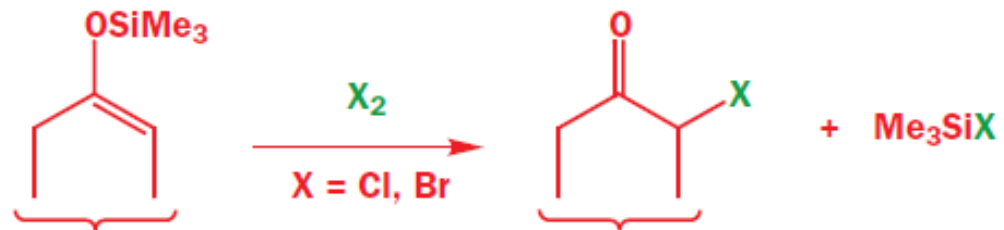
alkoholízis (hidrolízis, ha R=H)



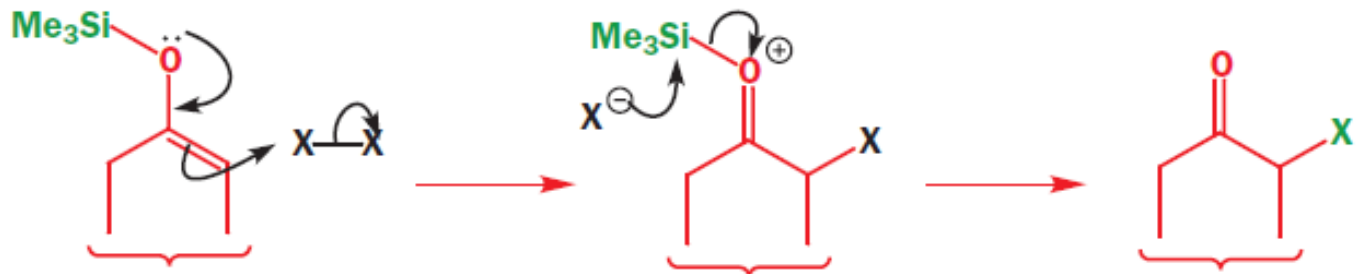
## mechanizmus



# halogénezés



## mechanizmus



# KÖSZÖNÖM A FIGYELMET!

**SZÉCHENYI**  2020



MAGYARORSZÁG  
KORMÁNYA

Európai Unió  
Európai Szociális  
Alap



**BEFEKTETÉS A JÖVŐBE**