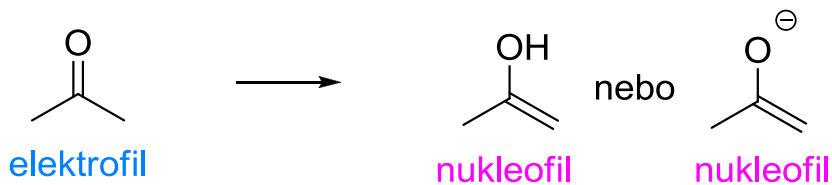


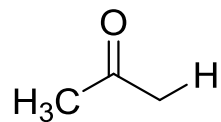


4. Enoly a enoláty



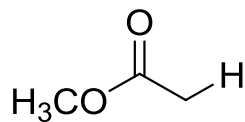


Tvorba enolátů deprotonací karbonylových sloučenin



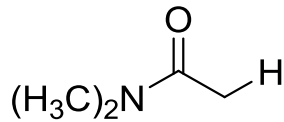
keton

pKa ~ 20



ester

pKa ~ 25



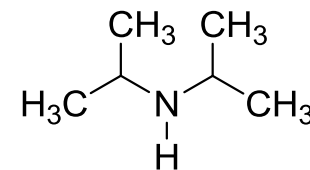
amid

pKa ~ 30

HOH pKa ~ 16

CH₃OH pKa ~ 16

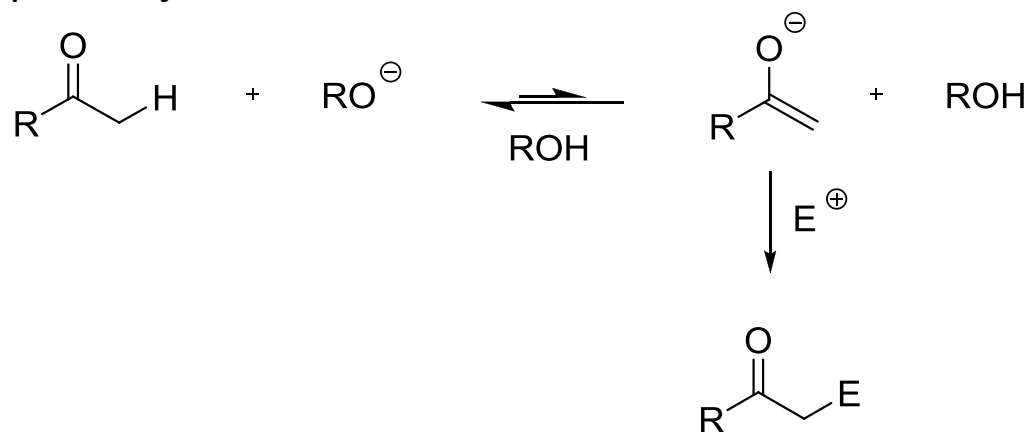
tBuOH pKa ~ 19



pKa ~ 36

Reversibilní tvorba enolátu

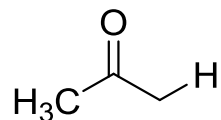
Deprotonace pomocí NaOH nebo NaOCH₃ vede k rovnovážné směsi ve které výchozí karbonylová sloučenina převažuje.



Množství enolátu vytvořené za těchto podmínek je typicky relativně mále. Následující reakce enolátu ovšem umožní postupnou přeměnu výchozí karbonylové sloučeniny (Le Châtelierův princip).

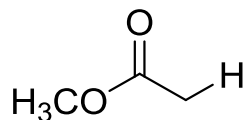


Tvorba enolátů deprotonací karbonylových sloučenin



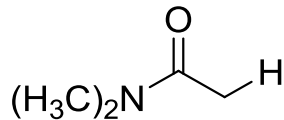
keton

pKa ~ 20



ester

pKa ~ 25



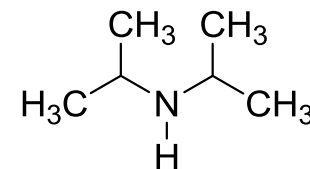
amid

pKa ~ 30

HOH pKa ~ 16

CH₃OH pKa ~ 16

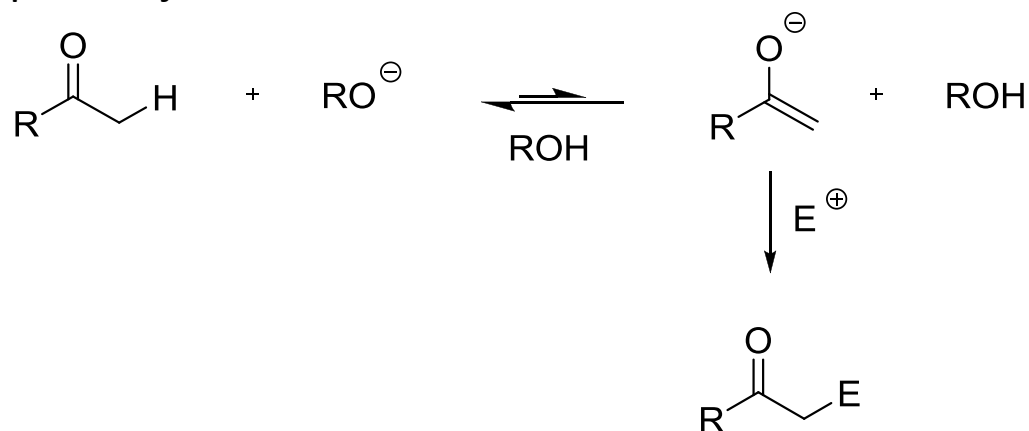
tBuOH pKa ~ 19



pKa ~ 36

Reversibilní tvorba enolátu

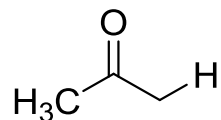
Deprotonace pomocí NaOH nebo NaOCH₃ vede k rovnovážné směsi ve které výchozí karbonylová sloučenina převažuje.



I zdánlivě malá koncentrace enolu/enolátu může udělat spoustu chemie !

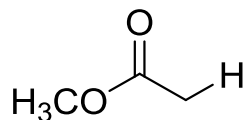


Tvorba enolátů deprotonací karbonylových sloučenin



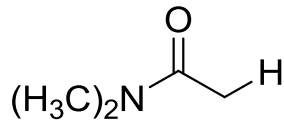
keton

pKa ~ 20



ester

pKa ~ 25



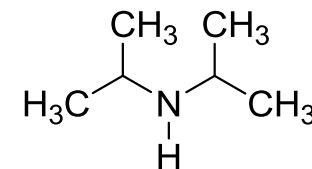
amid

pKa ~ 30

HOH pKa ~ 16

CH₃OH pKa ~ 16

tBuOH pKa ~ 19



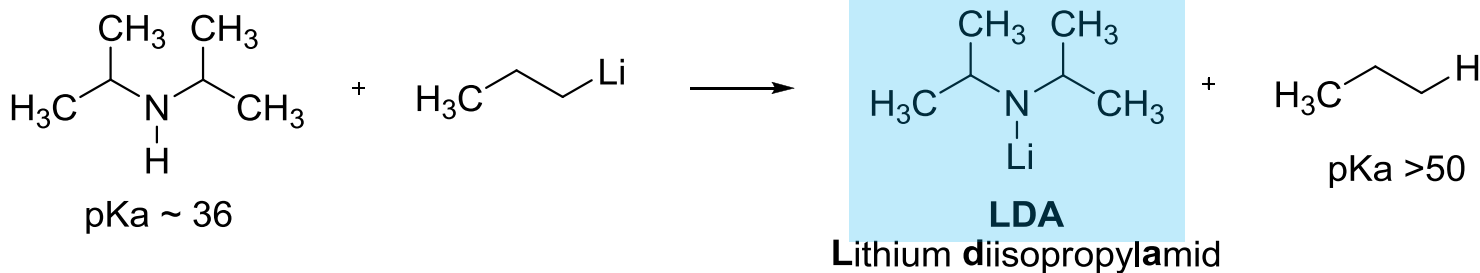
pKa ~ 36

Ireversibilní tvorba enolátu

Deprotonace pomocí silné báze v aprotickém rozpouštědle umožňuje kompletní přeměnu karbonylové sloučeniny na enolát ("nevratná" deprotonace).

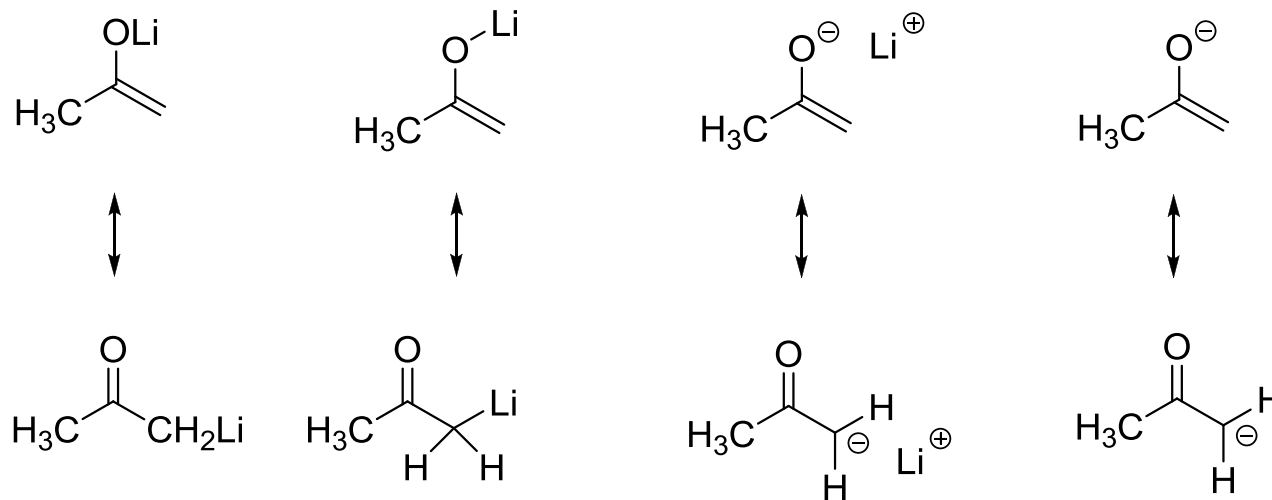


LDA je běžně používaná silná báze:

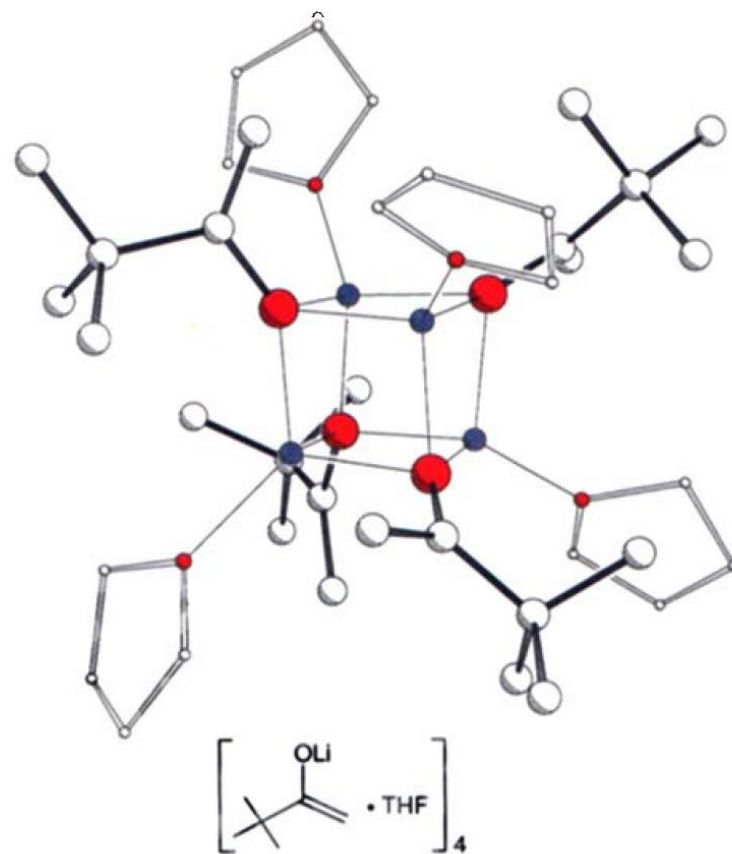
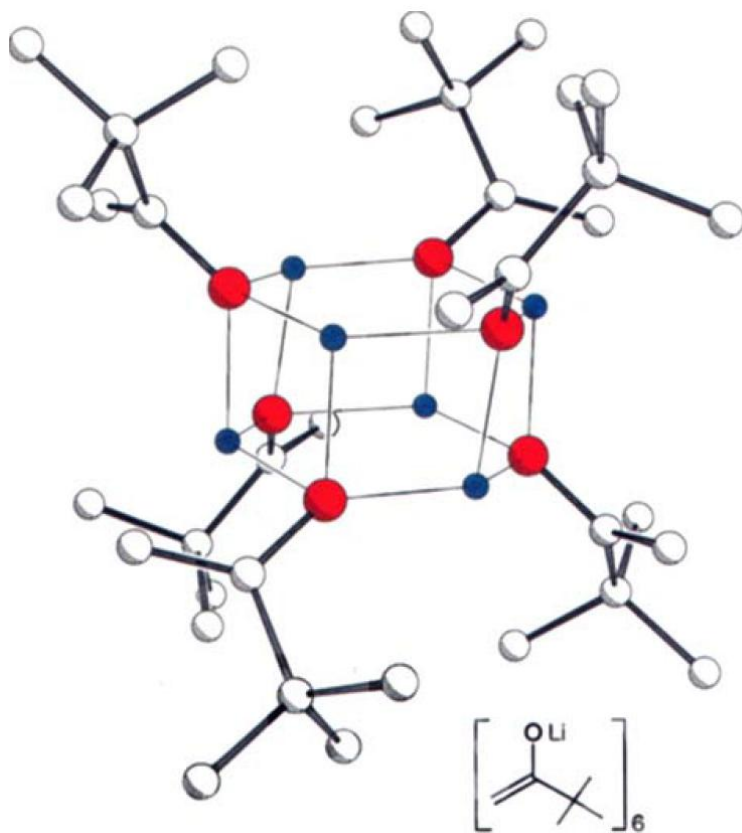
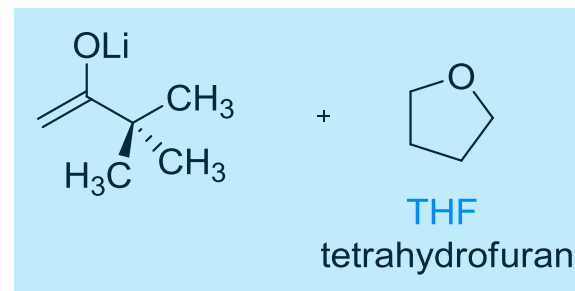
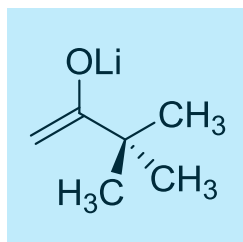


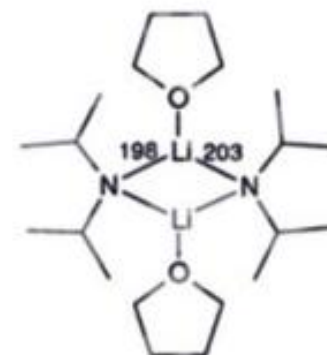
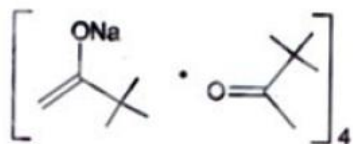
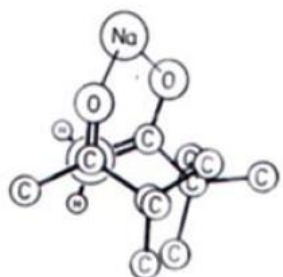
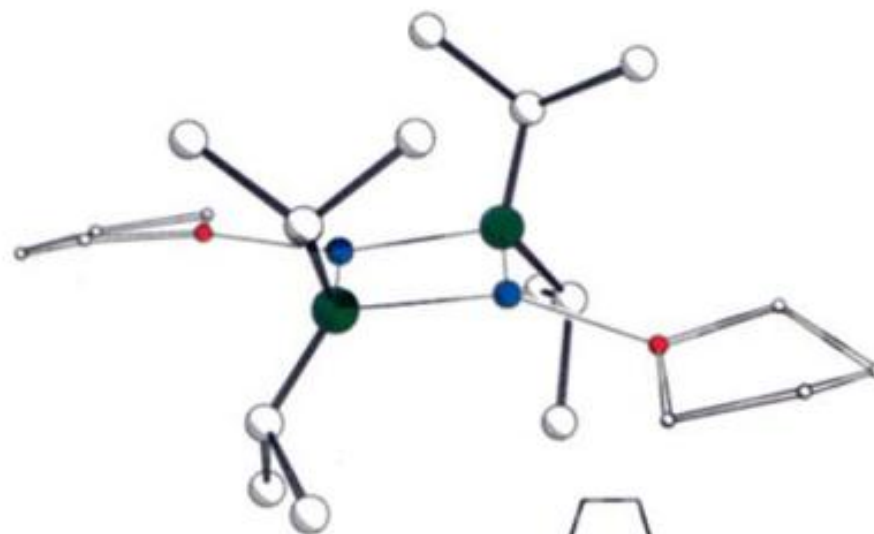
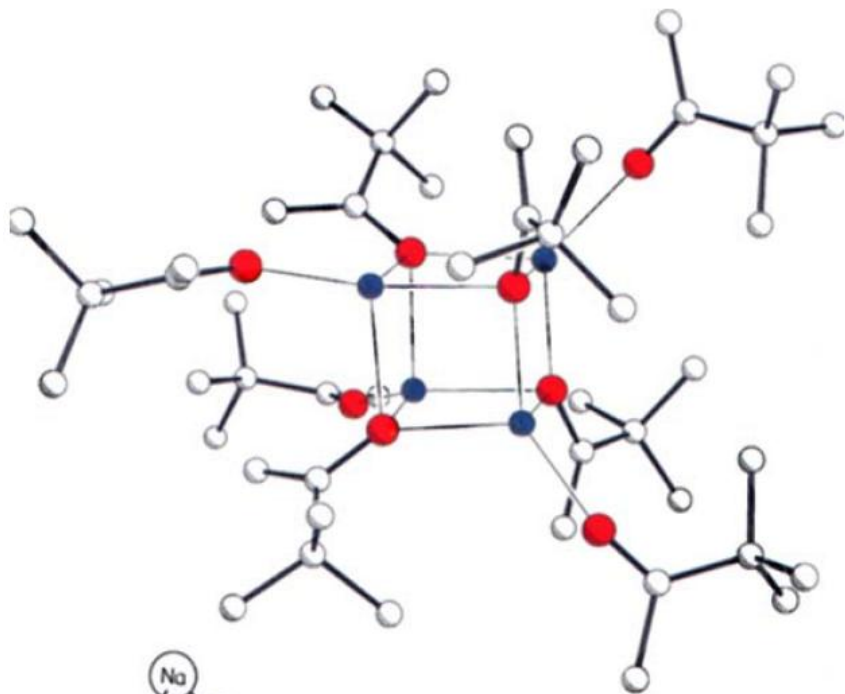
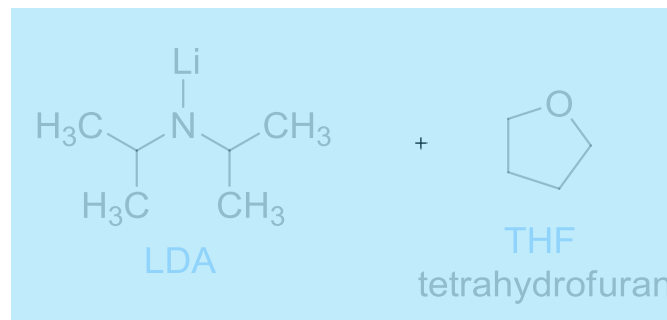
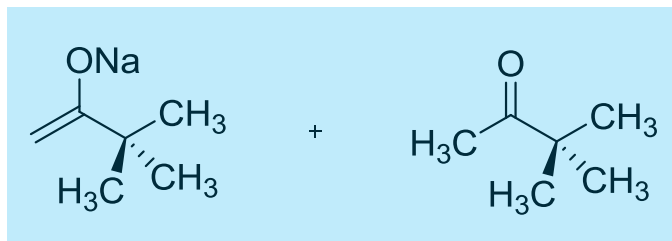


- Je mnoho způsobů jak zakreslit strukturní vzorec enolátu ... (v rámci OCH II ekvivalentní)



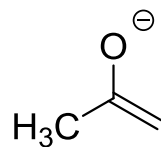
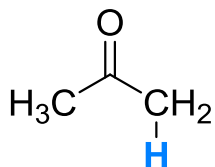
... a reálná struktura enolátů může být složitější





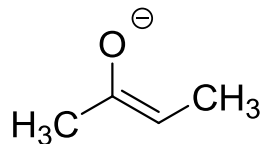
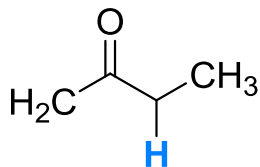


- Rychlost deprotonace je citlivá na sterické efekty

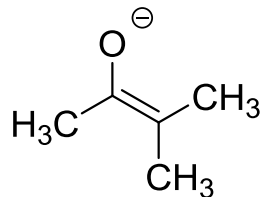
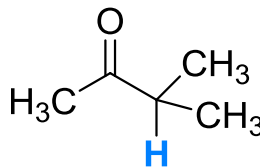


rel. rychlost ($\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{D}_2\text{O}$)

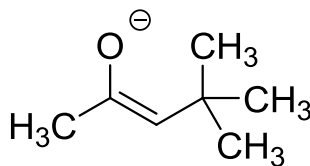
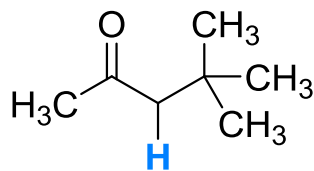
100 (reference)



42



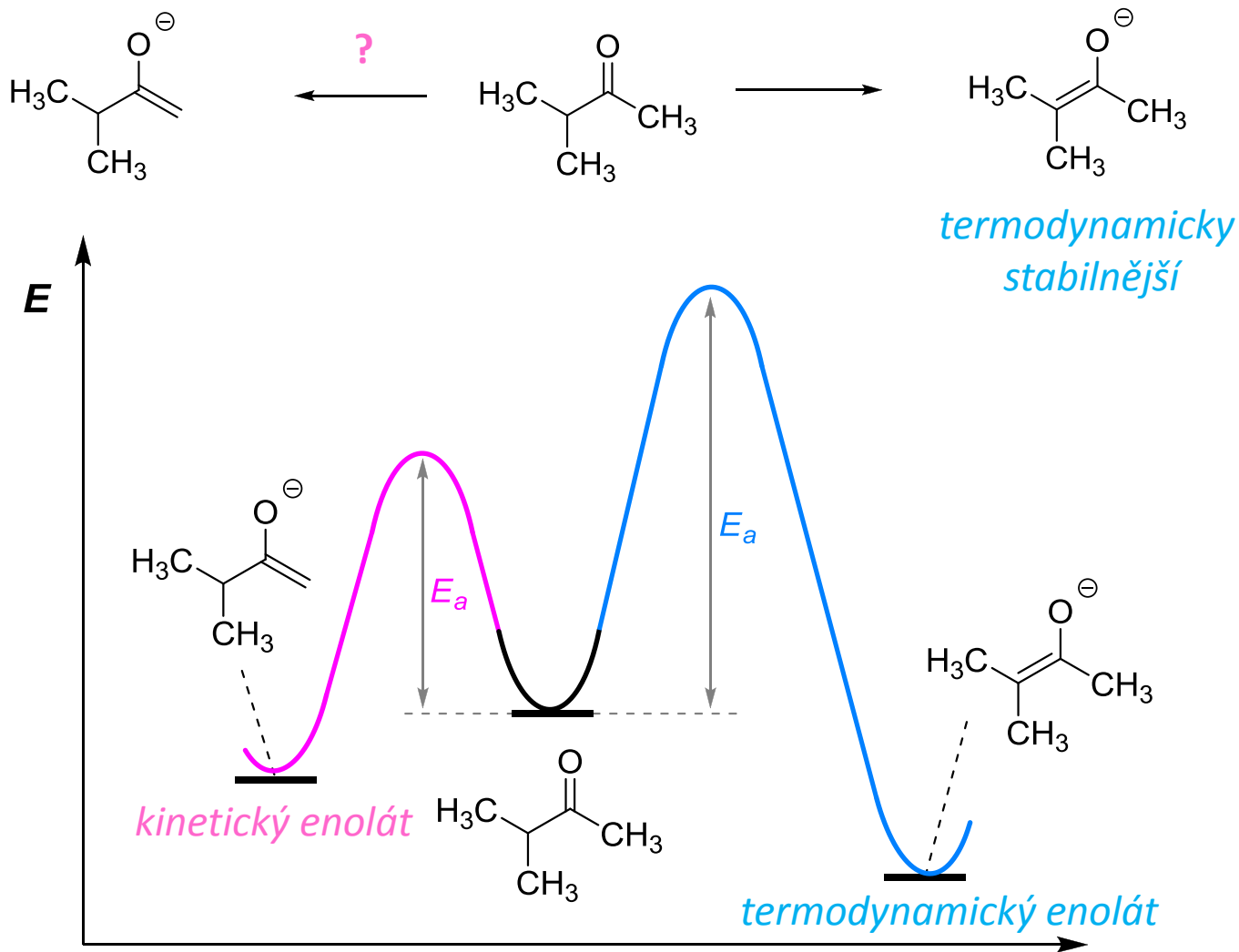
<0.1



0.5



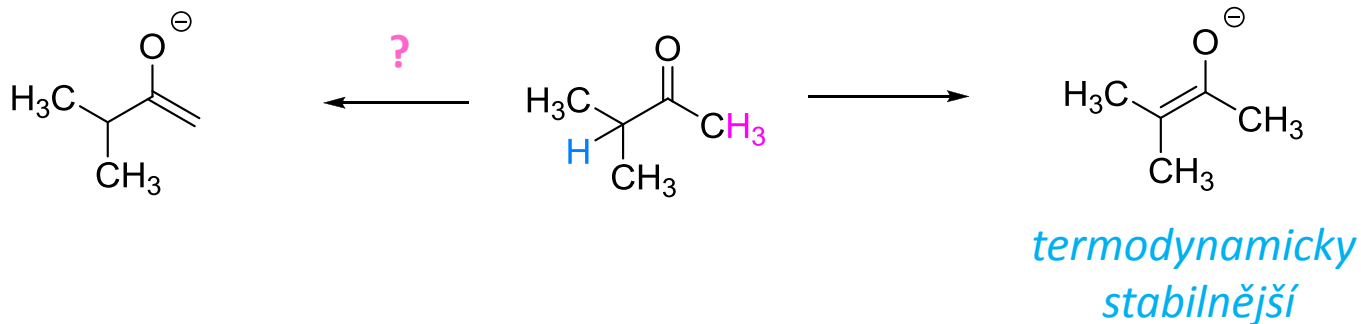
- Regioselektivita enolizace : tvorba kinetického enolátu



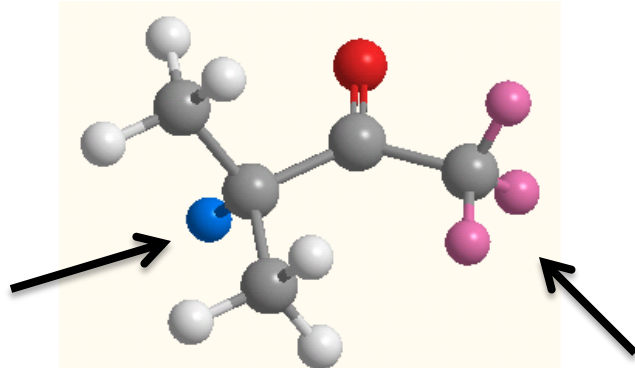
Kinetický enolát se tvoří rychleji ($E_a < E_a$)



- Regioselektivita enolizace : tvorba kinetického enolátu



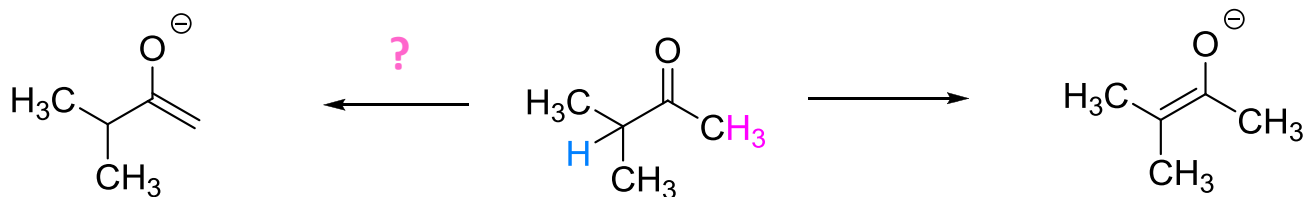
méně dostupný vodík
(sterický bráněné)



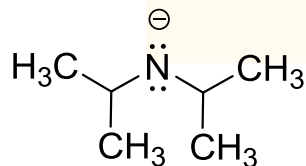
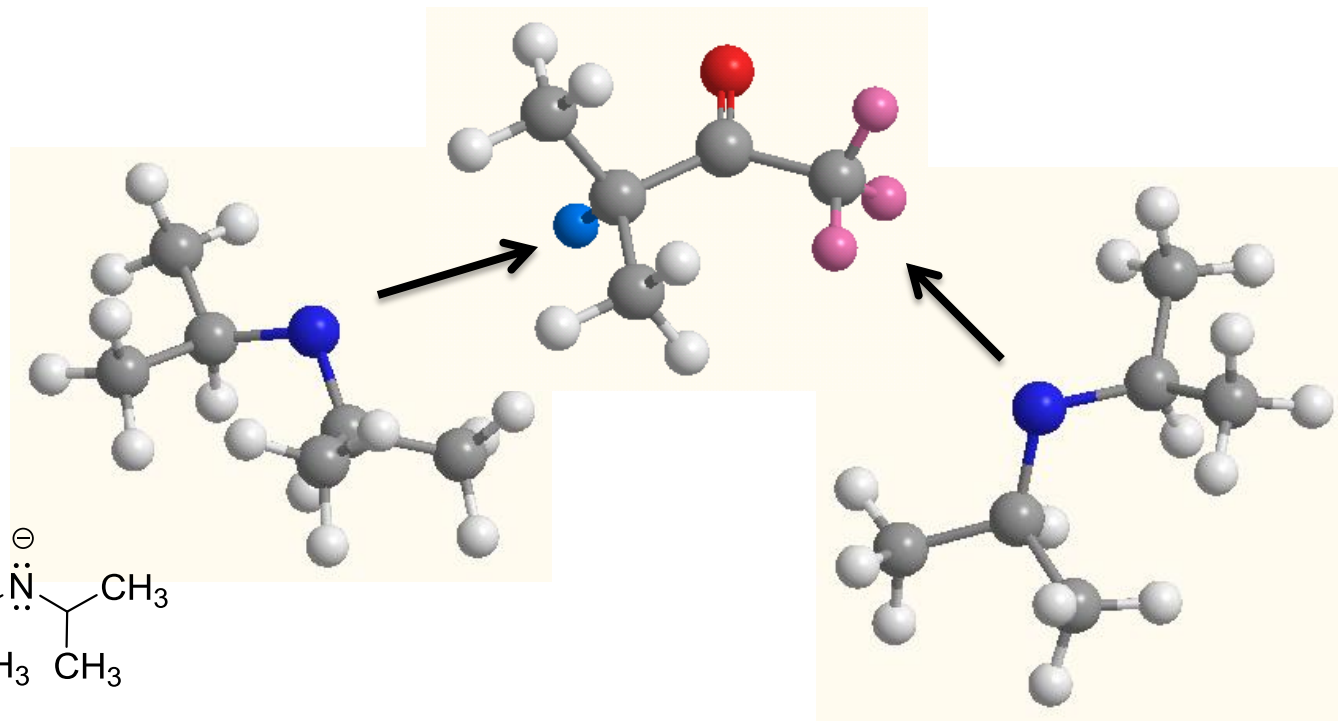
stericky dostupnější vodíky
(+ statistický argument)



- Regioselektivita enolizace : tvorba kinetického enolátu

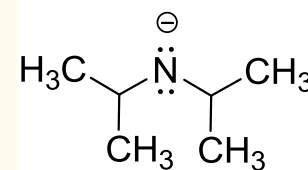


*termodynamicky
stabilnější*



LDA

Lithium diisopropylamid

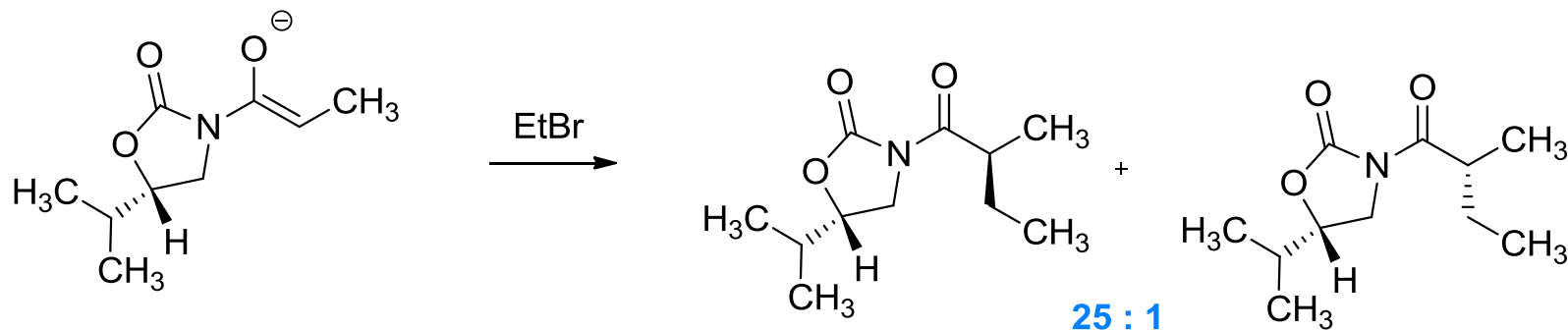
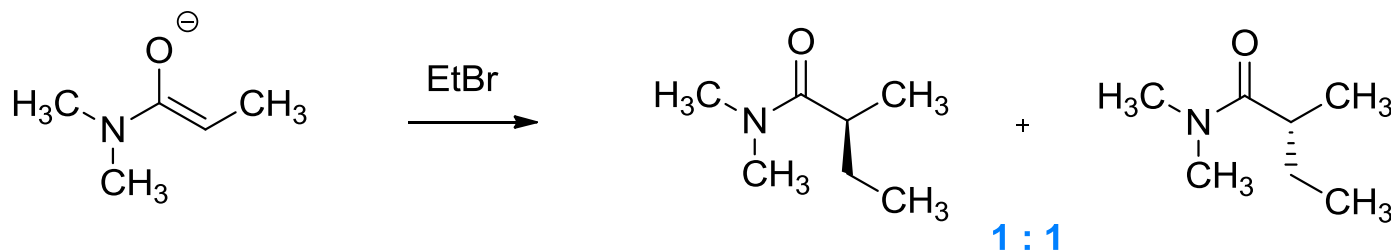


LDA

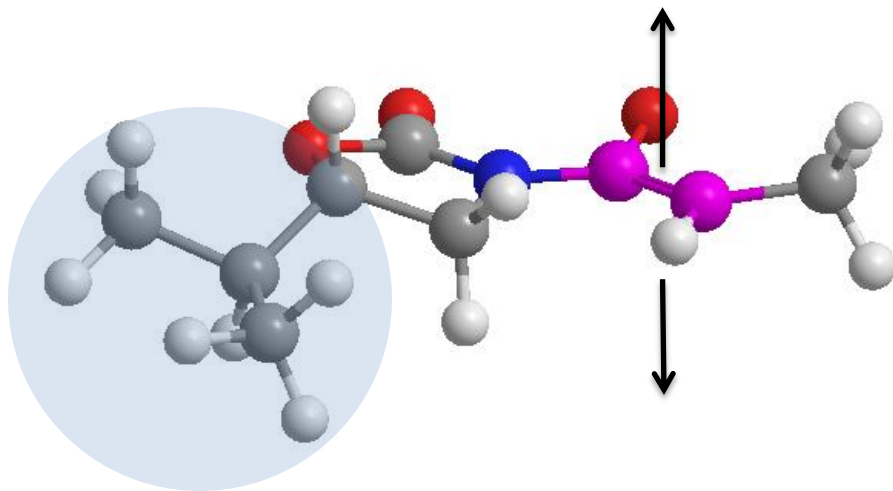
Lithium diisopropylamid



■ Stereoselektivní alkylace



anti vůči objemnému isopropyl substituentu



Přítomné stereocentrum ovlivňuje tvorbu nového stereocentra:
diastereoselektivita