



## **CHEM-A1230 – Orgaanisen kemian perusteet**

Prof. Juha Siitonen  
Aalto-yliopisto  
Kevätlukukausi 2022

# *Kurssikello*

1.

Molekyylin rakenne

2.

Additio karbonyyliin

3.

Substituutio karbonyyliin

4.

**Enolaatti nukleofiilinä**

## **Yksikkö 4.2:**

Enolaatti nukleofiilinä

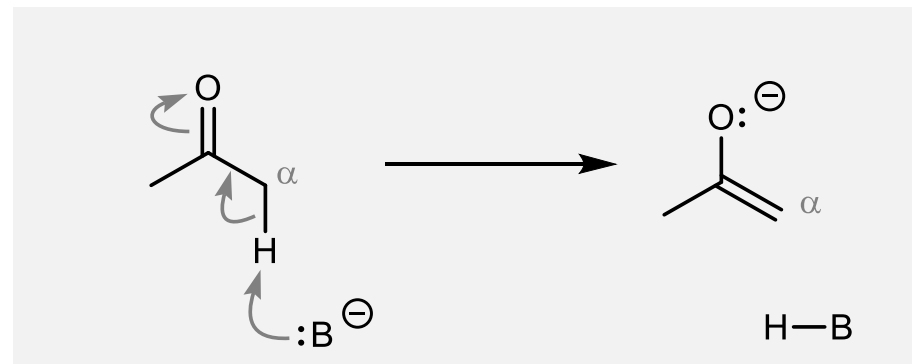
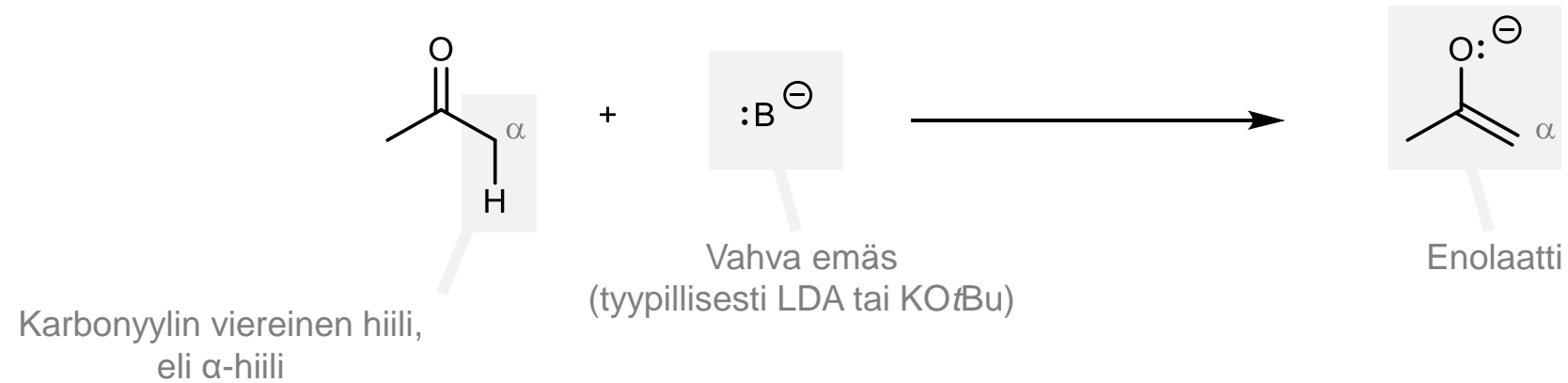
Clayden kappale 20  
Harjoitustehtäväpaketti 8

Näytös 1:

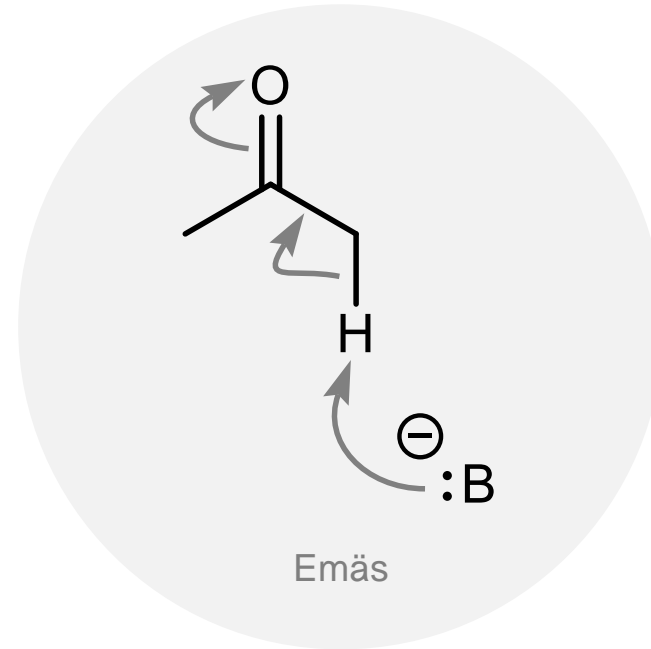
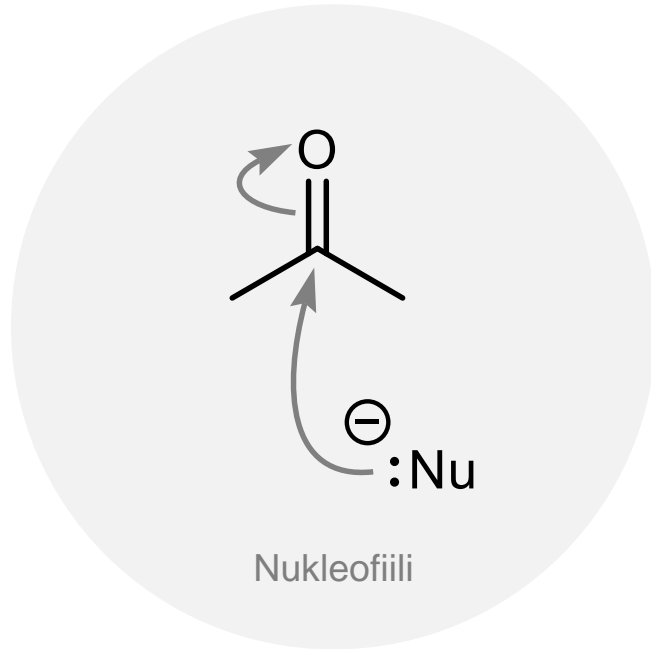
**Vielä yksi asia karbonyyleistä...**

## Enolaatinmuodostus: Karbonyyliyhdisteen deprotonointi

- Nukleofiilit hyökkää karbonyylin hiileen, mutta jos nukleofiili on **vahva emäs**, voi tapahtua enolaatinmuodostus!
- Emäs deprotonoi  $\alpha$ -aseman ja elektronit voidaan puskea karbonyylin läpi hapelle:

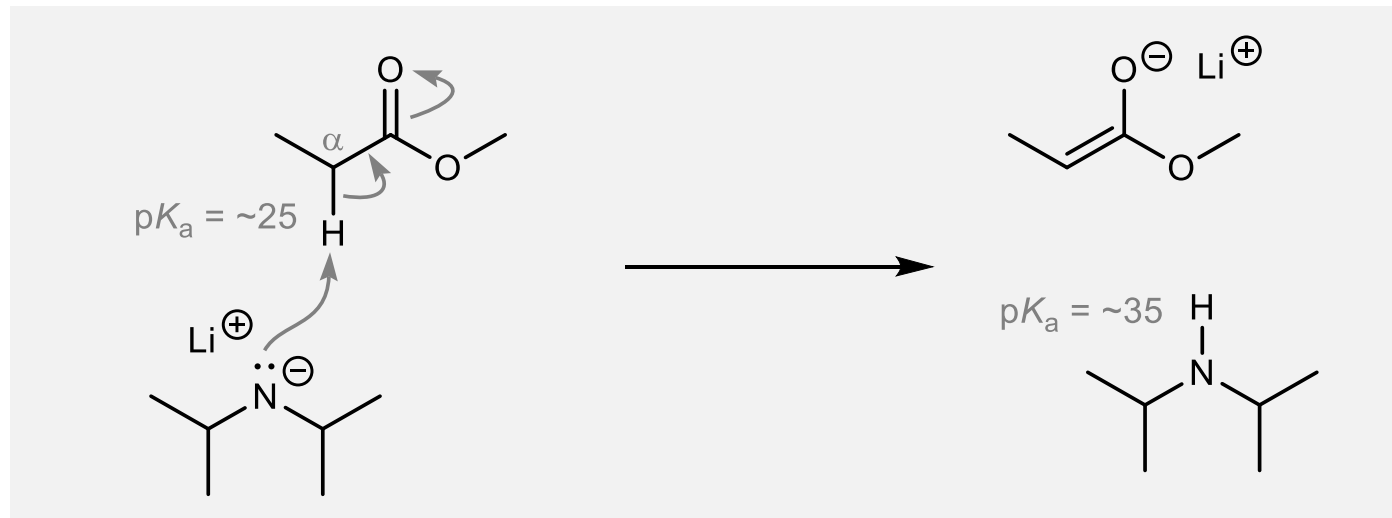
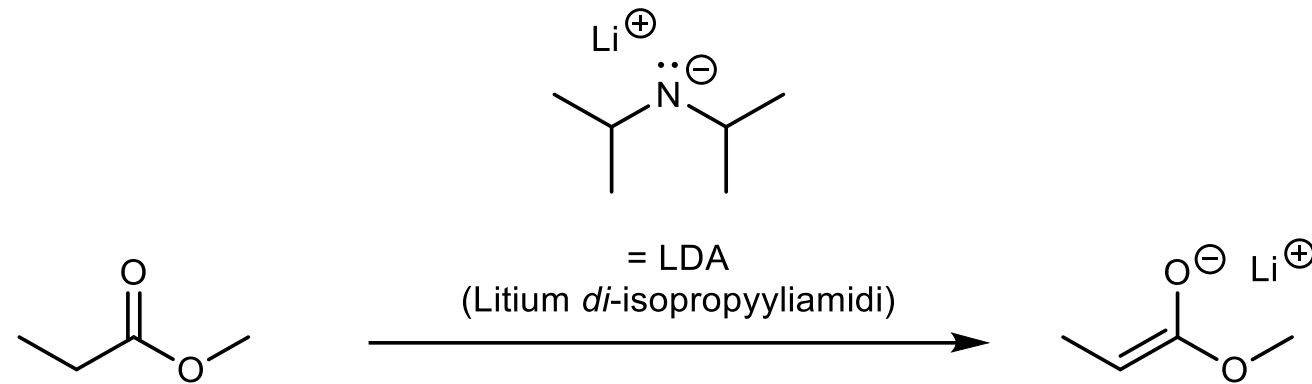


## *Uusi tapa reagoida: Emäkset deprotonoi*

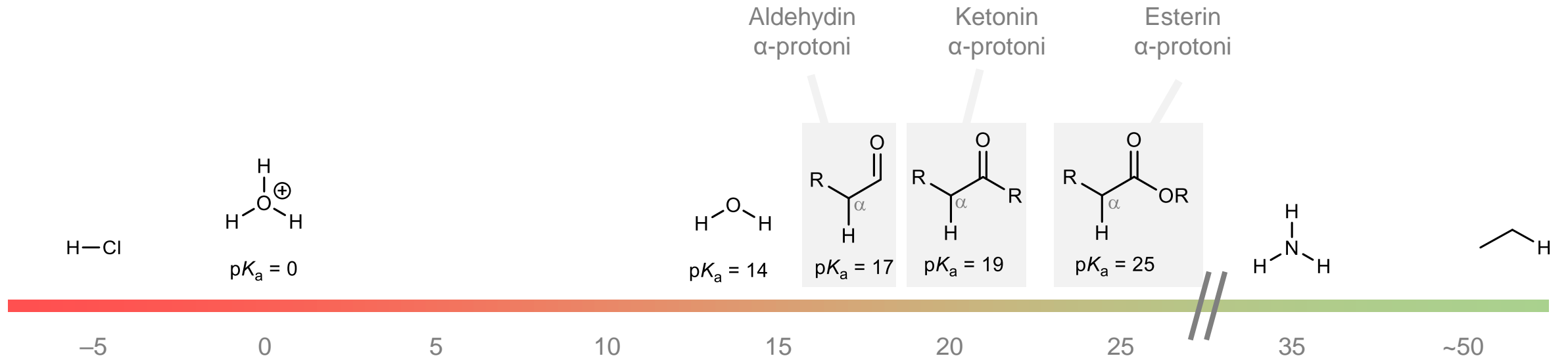


# Muodostetaan enolaatteja!

- **Esimerkki 1:** Muodostetaan enolaatti. Aloitetaan etsimällä  $\alpha$ -protoni.



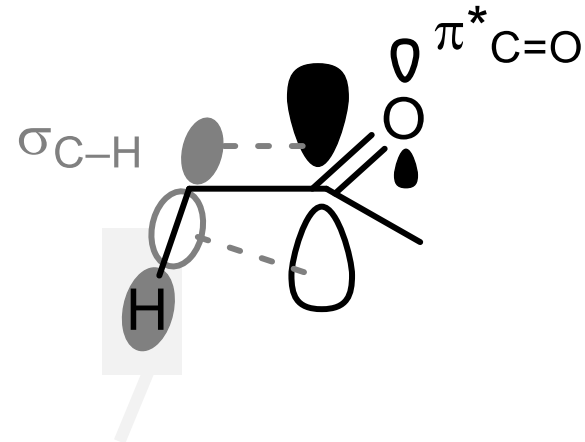
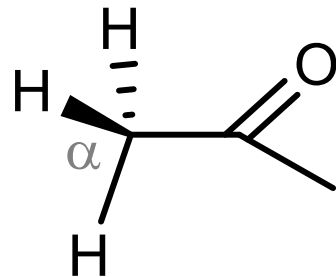
# Happamuus: Riippuu karbonyyliyhdisteestä





## Miksi $\alpha$ -protoni on hapan?

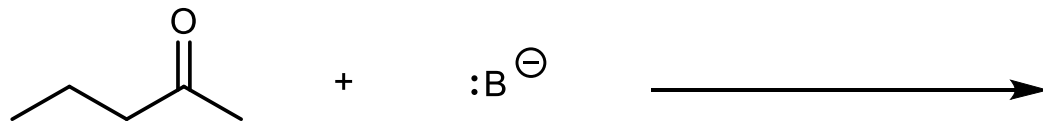
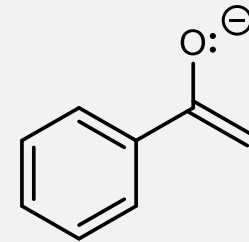
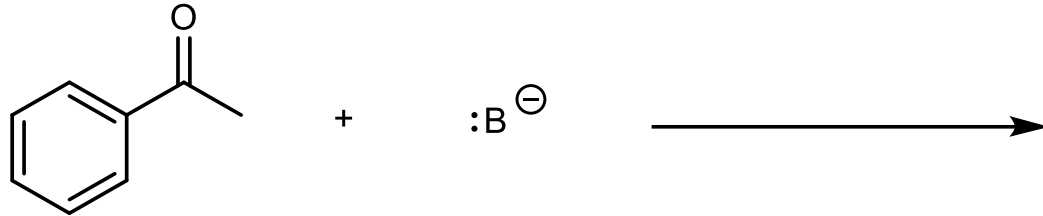
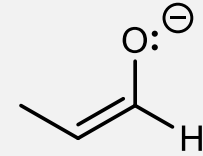
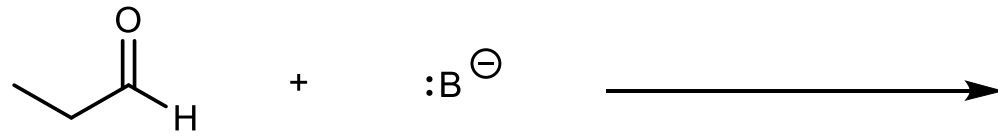
- Koska karbonyylissä on  $\pi^*_{\text{C=O}}$  akseptoriorbitaali!
- $\pi^*_{\text{C=O}}$  vuorovaikuttaa  $\alpha$ -asemassa olevan  $\sigma_{\text{C-H}}$  sidoksen kanssa (imee e-tiheyttä)  $\rightarrow$  sidos heikkenee ja vety happamoituu.



Höllentynyt sidos, valmis  
poimittavaksi emäksellä

# Harjoitellaan!

- **Tehtävä 1:** Muodostetaan seuraavista yhdisteistä enolaattit. [Vihje: Tunnista  $\alpha$ -protoni]

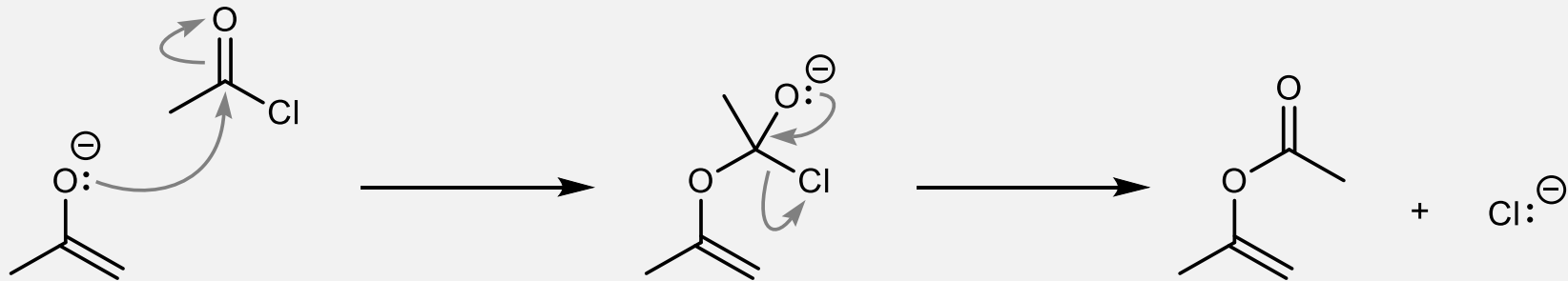
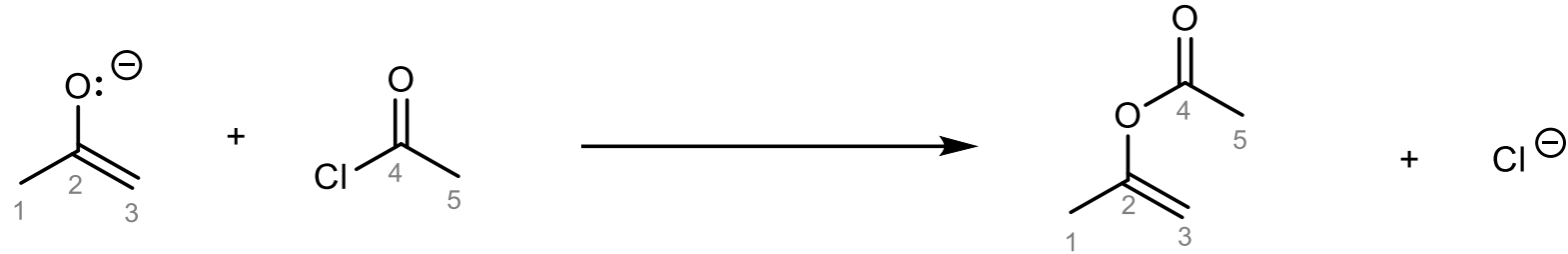


Näytös 2:

**Mitä enolaatit osaa tehdä?**

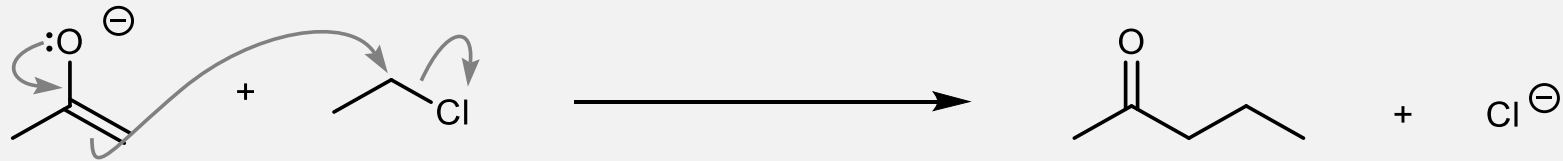
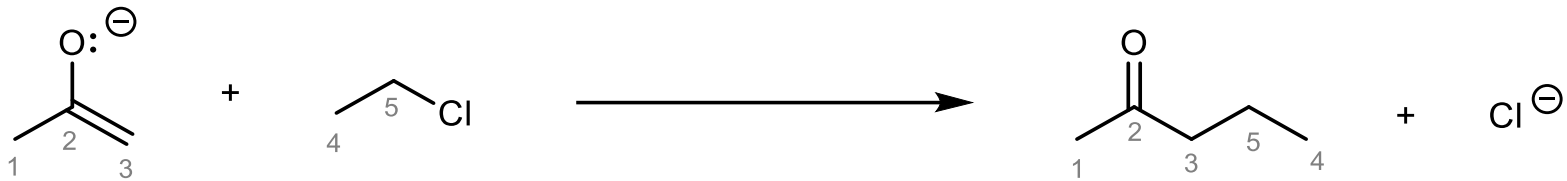
## *Enolaatti = Nukleofiili hapesta*

- **Esimerkki 3:** Esitetään kaarinuolimekanismi seuraavalle reaktiolle.

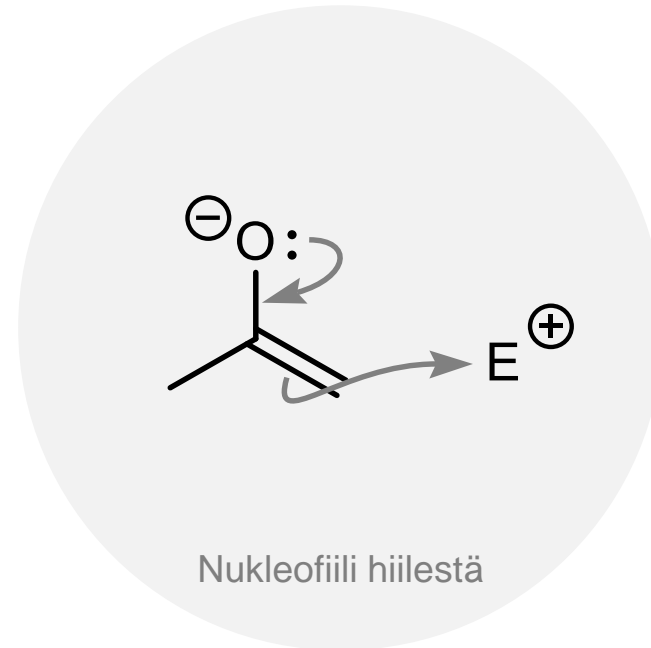
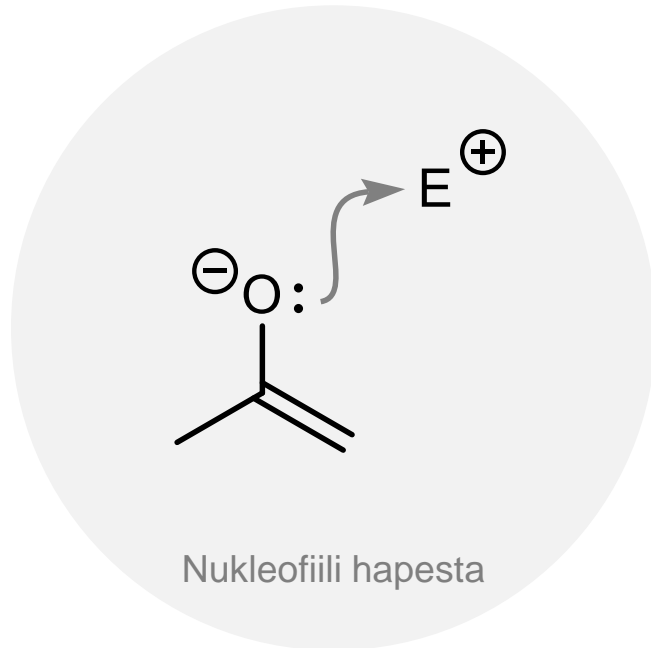


## Enolaatti = Nukleofiili hiilestä

- **Esimerkki 4:** Esitetään kaarinuolimekanismi seuraavalle reaktiolle. Huomaa, että tässä lähtöaineena on sama enolaatti kuin äsken, se vain reagoi eri tavalla.



*Enolaatin reaktiot: **Nukleofiili jolla voi hyökätä O:sta tai C:stä***

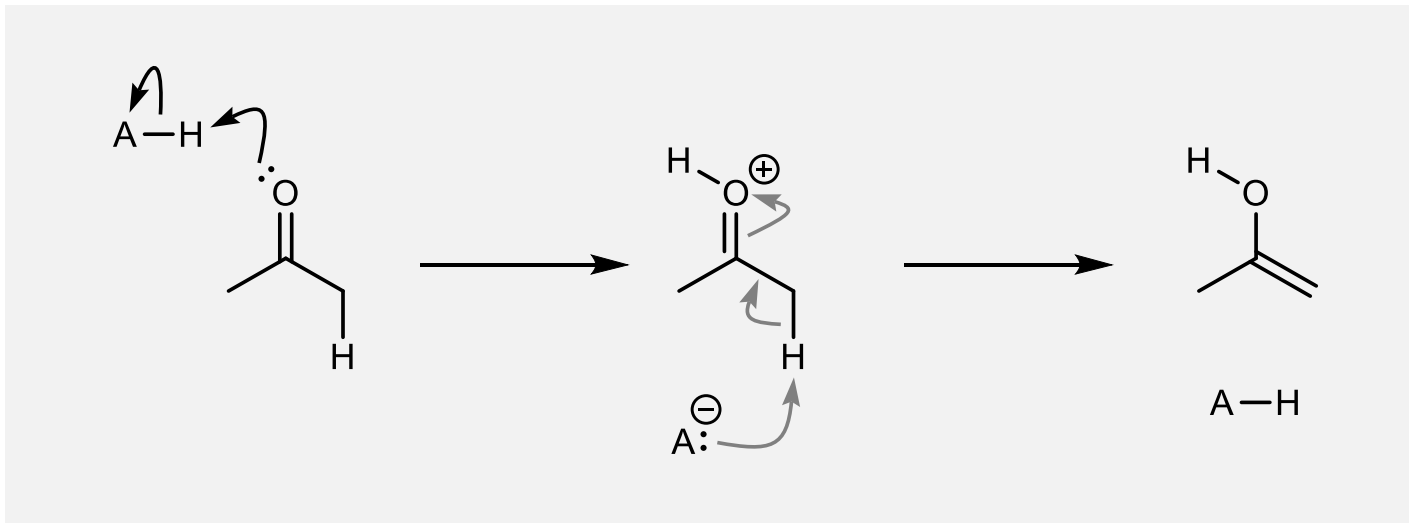
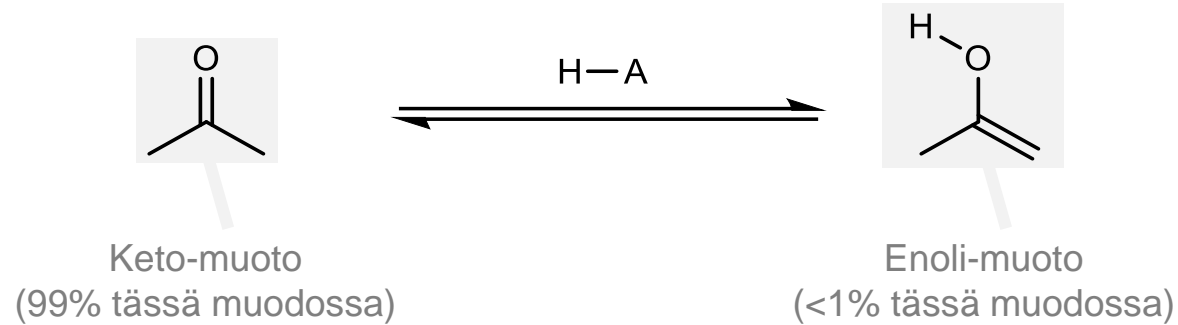


Näytös 3:

**Happokin voi johtaa enolisaatioon**

## Hapossa syntyy enoleja (ei enolaatteja)

- **Esimerkki 2:** Piirretään kaarinuolimekanismi, joka selittää seuraavan reaktion:



IUPAC: [Tautomerism](#)

Isomerism of the general form:



where the isomers (called tautomers) are readily interconvertible; the atoms connecting the groups X, Y, Z are typically any of C, H, O or S, and G is a group which becomes an electrofuge or nucleofuge during isomerization. The commonest case, when the electrofuge is  $H^+$ , is also known as 'prototropy'.