

Reakciómechanizmusok

A kurzus részletes tematikája:

1. hét: A kémiai kötések leírására használt VB és LCAO-MO módszer ismétlő áttekintése. Homo- és heteronukleáris kötések, elektroneltolódási jelenségek (induktív és mezomer effektusok, konjugáció, hiperkonjugáció) leírása a VB és az MO módszer alapján. Szubsztituensek hatása a kötések/vegyületek/intermedierek energiaszintjére és elektronsűrűségére. Reaktív intermedierek és sajátosságai. A Hammond-posztulátum és alkalmazási lehetőségei. Részecskeközti kölcsönhatások, oldószeres és oldatok sajátosságai, oldószeres csoportosítása. Oldószerhatások a szerves kémiai reakciókban.

2. hét: A kémiai reakciók pertubációelméleti megközelítése, a Klopman–Salem-egyenlet és értelmezése. A sztereoelektronhatás fogalma, megnyilvánulásai, a Baldwin-szabályok. A legkisebb mozgás elve, felhasználásai kémiai reakciók értelmezésében.

3. hét: Szubsztitúció tetraéderes szénatomon. Az alifás nukleofil szubsztitúció. Nukleofilek és távozó csoportok jellemzése. A bimolekulás mechanizmus kinetikai és sztereokémiai jellegzetességei, sztereoelektron feltétele, ezek bizonyítása. Gyűrűzárás SN2 reakcióval.

A monomolekulás mechanizmus kinetikai és sztereokémiai jellegzetességei. Ionpárok hatása a sztereokémiára, szomszédcsoporthatás részvétel és következményei. A Walden ciklus.

A nukleofil, az oldószer, és a szubsztrátum szerkezetének hatása. Ambidens és α -effektusú nukleofilek.

4. hét: Eliminációk. Tipizálás: α - és β -elimináció, 1,n-eliminációk. β -Eliminációs reakciók mechanizmusai. Szün és anti elimináció. A bimolekulás mechanizmus kinetikai és sztereokémiai jellegzetességei, sztereoelektron feltétele, ezek bizonyítása. A monomolekulás mechanizmusok kinetikai és sztereokémiai jellegzetességei. A szubsztrátum, a támadó bázis és a távozó csoport hatása az eliminációs reakciókra; a kettős kötés orientációja. Oldószerhatások, szubsztitúció és elimináció aránya.

5. hét: Szubsztitúció trigonális szénatomon. Nukleofil szubsztitúció acil szénen. Karbonsavszármazékok reaktivitási sora és ennek értelmezése. Tetraéderes mechanizmus és bizonyítása. A nukleofil és a szubsztrátum szerkezetének hatása a reakciókra. Sztereoelektron feltételek (Bürgi-Dunitz trajektória és értelmezése, tetraéderes köztermék bomlása) és következményeik. Aktiválás és katalízis az acil nukleofil szubsztitúciókban. Gyűrűzárások acil szénen.

6. hét: Addíciók. Addíció szén-szén többszörös kötésekre. Cisz- és transz-addíciók, sztereospecifikus és -szelektív jelleg. Elektrofil addíciók ónium- és karbéniumion típusú közttermékeken át, sztereokémiai- és oldószereffektusok. Nukleofil addíció karbonilcsoportra. Reakciók összefoglalása, csoportosítása: heteroatomos, hidrid és fémorganikus nukleofilek addíciói. Nukleofil addíció szén-szén többszörös kötésekre. Előfeltételek, 1,2- és 1,4- addíció, a regioszelektivitás befolyásolása. Gyűrűzárás trigonális szénatomok reakcióival.

7. hét: Periciklusos reakciók fogalma, típusai és az értelmezésükre alkalmazott módszerek (korrelációs diagramok szerkesztése; az FMO módszer alkalmazása). Elektrociklusos reakciók. Cikloaddíciós reakciók: normál- és fordított elektronszükségletű reakciók; a regio- és a sztereoszelektivitás értelmezése. Lewis-sav katalízis; pozíció- és periszelektivitás.

8. hét: 1,3-Dipoláris cikloaddíció. Keletróp reakciók; szigmatróp átrendeződések. Oldószereffektusok periciklusos reakciókban.

9. hét: Periciklusos reakciók biológiai rendszerekben, alkalmazásuk biortogonális jelölésre.

10. hét: A periciklusos reakciók értelmezése az átmeneti állapot aromás jellege alapján. A periciklusos reakciók értelmezési módszereinek összevetése.

11. hét: A szabad gyökök fogalma, előállításuk módszerei. Kémiai iniciátorok. A szabad gyökök szerkezete és elemi reakcióik. Láncreakciók és nem láncmechanizmusú átalakítások. A szén gyökök termodinamikai és kinetikai stabilitása; a gyökcentrum szubsztituenseinek hatása.

12. hét: Szabad gyökök absztrakciós reakciói: termokémiai-, poláros-, sztereoelektron- és sztérikus effektusok. Szabad gyökök addíciós reakciói: termokémiai-, poláros-, sztereoelektron- és sztérikus effektusok.

13. hét: Szabad gyökök fragmentációja és átrendeződései. Gyökkeltés funkciós csoportok helyén. Gyökök szintetikus alkalmazása; a szelektivitási és a reaktivitási feltétel.

Gyökös és ionos reakciók összehasonlítása a szintézis szempontjából. A SET mechanizmus. Reakciók gyökös jellegének megállapítása.