

1. Izoméria

- összegképlet: milyen és hány atomot tart. a vegyület
- izoméria: két vagy több vegy. azonos az összegképlete eltérő a szerkezet
 - kémiai-fizikai tul. eltérők
 - esetleg csak az optikai forgatóképességük
- térszerkezet: konstitúció(kapcs. sorrend) + konfiguráció + konformáció(atomok térbeli helyzete)
- konstitúció: (izo-bután $\leftrightarrow$ bután)
 - atomok kapcsolódási sorrendje tér el, nagy különbségek
 - tautoméria: mozgékony hidrogén és egy kettős kötésben tér el
 - spontán átalakulások, vegyületek tautomer egyensúlyi elegyként léteznek
 - oxo-anol tautoméria:
 - laktám-laktán t., gyűrű-lánc t. (félacetát tip. vegy. keletkezik)
(formális H átv. egy gyűrűbe zárt amid csoporton keresztül)
- sztereoizoméria:
 - összegképlet, konstitúció azonos, térbeli elrendezés különbözik
 - konformáció: egymással közvetlenül nem kapcsolódó atomok térbeli elhelyezkedése
 - konfiguráció: egy adott C-hez, vagy C-C-hez kapcsolódó atomok térbeli elhelyezkedése
 - két csoport:
 - enantiomerek: tükörképi viszony, de fedésbe nem hozhatók
 - diasztereomerek: nincs tükörképi viszony
 - C-atom körül ligandum elhelyezkedése: Fischer-projekció
 - C-C (2 szénatomos) ábrázoláshoz: Newman-projekció
- konformációs izom.:
atomok olyan térbeli elhelyezkedése, amely C-C kötés menti elfordítással sztereoizomereket eredményez
pl: butánra: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$: konformációs enantiomerek ...
ciklohexán: ...
- konfigurációs izoméria:
 - kötések közti rotációval nem, csak kötések felnyitásával, új kötésekkel alakíthatók egymásba
 - cisz-transz:
 - adott síkhoz képest két (eltérő) ligand helyzete eltérő
 - pl: but-2-én ...
 - Cahn-Ingold-Prelog szabály: kettős kötés pillératomjaihoz kapcs. ligandumokat rangsorolja
- királis molekulák:
 - saját tükörképével nem azonos ()
 - akirális (ha van felső tükrősíkja, amivel két azonos részre vágható)
 - fajtái: - axiális kiralitás: tengely körül gátolt a rotáció
 - planáris kiralitás: síkalkatú molekulák esetében, a sík valamelyik oldala kitüntetetté válik
 - helikális kiralitás: jobb-bal menet miatt
- diasztereomerek: eltérő fiz. kém. tul.
- enantiomerek: eltérő optikai aktivitás, minden más azonos
lineárisan polarizált fény síkját jobbra-balra forgatják
Dexter +, Laevis -
- racemát: ezek elegye optikailag inaktív
szétválasztásuk: rezolválás

.....

02. Lewis képletek, VB-módszer, stb.

- Lewis-elmélet:

- kovalens kötéssel a mol. a vegyértékelektronjuk megosztása révén nemesgáz konfigurációra törekednek

(s² -> dublet, s²p⁶ -> oktett szabály)

pl: Br-Br molekula

kötésrend lehet 2 v. 3

- kialakulhatnak elektronhiányos molekulák, pl: BrF₃, amik képesek datív kötést kialakítani, kölcsönözve a donor molekula magányos elektronpárját

- poláros kovalens kötések: H-F

ionos kötés alakul ki = nagyon poláros kovalens kötés határeset

- elektronaffinitás(EA): e- felvételével képződő anion keletkezésekor felszabadul

- ionizációs pot.(IP): kation képződéséhez kellő e- eltáv. kellő energiakül.

- dipólusmomentum: töltésszétfelválás mértéke

- dipólusos: kötései polárosak, és nem oltják ki egymást

- apoláros: azonos atomok, vagy polaripásvekt. kioltják egymást

- mezomer határszerkezetek:

- 1 mol. több Lewis képlete is lehet, vegyérték e- többféleképpen lokalizálhatjuk

- hipotetikus képletek, rezonáns határszerkezetek kombinációja írja le a valós molekulát

- tényleges szerk.: mindegyik határszerk. energiájánál alacsonyabb

- kötő és/vagy nemkötő elektronpárok hipotetikus mozgásával

- mezomer rendszerek

- mindegyik képlet Lewis képlet legyen

- párosított-párosítatlan e- száma meg kell egyezzen

...

- Molekulapálya elmélet(MO):

- minden pályán legfeljebb két, ellentétes spinű e- lehet

- azonos energiájú pályák a Hund szabály értelmében először párosítatlan e- valósul meg

- MO= egy kémiai kötés létrehozásában a molekulát felépítő valamennyi atompálya részt

vesz

- delokalizált kötések jönnek létre, diszkrét molekulaórák

- molekulapálya: az atompályát leíró fv.-k lin.komb.-jával írhatóak le (linear comb. of atomic orbitals LCAO)

- kötő és lazító pályák képződnek ...

- két atom táv. fv.-ben a pot. energia min. -> egyensúlyi kötéshossz, kötési energia

- kötő pályák létrejöhetnek: azonos előjelű pályák átlapolása nagyobb legyen, mint az

ellentétes előjelűeké

- molekula akkor stabilis: ha a kötőpályák valószínűsége nagyobb, mint a lazítópályáké

HOMO= legnagyobb energiájú betöltött pálya

LUMO= legkisebb en. BE NEM töltött pálya

- VB módszer: vegyértékkötés módszere

- kötések lokalizáltak

- hullámegyenlet a különféle határszerk. kanonikus formulák hullámfv.-jének súlyozott átlagaként számolható

nem pontos közelítések, kötések irányáról nem ad felvilágosítást

- Hibridizáció: (pályakeveredés)

- kötések kétatomos, kétcentrumos rendszerként leíró mat. módszer

- atompályák hullámfv.-t kombinálva új pályafv.-ket kapunk -> hibridpályák

- alkének: (olefinek, 1 db kettős kötés)
 - nyílt láncú, gyűrűs, telítetlen, egy vagy több kettős kötéssel
 - pl.: karotinoidok
 - cisz-transz izoméria, látható fény gerjeszti, színesek
 - sokkal nagyobb energia, mint az alkánokban
 - kiindulási a. különféle szerves vegyületek előállítására
 - addíciós reakciók, H-X addíció regioszelektivitása -> Markov szabály ...
 - HBR gyökös addíció (polimerizációs) reakció
 - etén: kőolaj, földgázból krakkolással, szintetikus vegyipar
 - buta-1,3-dién: szintetikus gumi
- alkinek:
 - acetilén: fontos vegyipari alapanyag CHCH
 - vinilezési reakció: acetilén addíciós reakció
 - műanyagipar, vinil-klorid
 - $\text{CHCH} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH-X}$ (klorid, éter, észter, ...)
 - hidrogénaddíció
 - dimerizációs, trimerizációs reakciók

...

03. Aromás vegyületek

- telítetlen gyűrűs szénvegyületek, C_6H_6 benzolból származtathatóak
- kőszénkátrányban sok van
- rendkívül stabilak, oxidációs, addíciós reakciókba nem vihetőek
- szubsztitúciós reakciókban jók (elektrofil szubszt. reakc.)
- fontos képviselők ...
- Benzol: legegyszerűbb monociklusos aromás szénvegyület
 - megfejténi: Kekuli áramló kötések elve: kettős kötések nem rögzítettek, és vált. a helyzetük
- Hülkel elmélete:
MO: HMO
 - I. egyetlen atommag körül mozgó e^- -ok (1S pálya)
 - II. C-C, C-H közötti szigmakötések
 - III. sp^2 hibridállapotú szénatomok 2p pályáján lévő e^- -ok π elektronrendszert alkotnak azaz: elkülönül a szigma, és a π elektronrendszer
- benzol gyűrűben lévő π -molekulapályákat betöltő elektron szextett nagyon stabil rendszert alkot a hat π -elektron teljesen egyenletesen oszlik el, gyűrűs konjugált rendszert alakul ki az ismert 1-es kötésnél hosszabb, a 2-ös kötésnél rövidebb ...
- mezomer határszerkezetként is értelmezhetjük ...
- aromás rendszer feltételei:
 - I. gyűrűt alkotó atomváz koplánáris (v. közel az) legyen
 - II. valamennyi gyűrűt alkotó atom rendelkezzen pz pályával
 - III. $4n+2$ e^- vegyen részt a delokalizációban
- antiaromás rendszer feltételei:
 - atomváz koplánáris, v. közel koplánáris legyen
 - $4n$ e^- részvétele
 - valamennyi gyűrűt alkotó atom rendelkezzen pz pályával
- aromás elektrofil szubsztitúció:
 - aromás rendszer képződik ...
 - π_1 komplex: megerőltetett irányból közelíti meg, még nem kötődik egyik szénatomhoz sem
 - szigma komplex: mozgékony elektrofil részecske a szextett egyik elektronpárjával szigma kötést létesít $\rightarrow$ megszűnik az aromás rendszer
 - π_2 komplex: rearomatizáció, szigma komplex protont ad le, szubsztitúció bezárul
- szubsztitúciós reakció irányítási szabályai:
 - gyűrűhöz kapcsolódó csoportok befolyásolják a szubsztitúciós képességet
 - szubszt. elektromos tul., térigénye eltérő hatást gyakorol az o, p, m izomerekhez vezető reakcióátmeneti állapotaira
 - elektronvonzó szubszt.: -II- nagyobb
- pl: ...
- heterociklusos vegy.: egy vagy több gyűrűs szénatomot oxigén, kén, nitrogén atomra cserélünk, természetes vegyületben gyakran előfordul
 - π elektronhiányos, π elektronfeleslegű heteroaromás vegy.
 - tirrol, furán, tiofén képes polimerizációra...
 - furán: 5-nitrofurfural antibakteriális szer
 - pirrol: klorofil, hem, bilirubin

04. Aciditás, bázicitás

- termodinamikai sajátság
- Bronsted-Lowry sav-bázis elmélet
 - savak: proton átadására képesek, proton donorok
 $A-H$ kötésük könnyen szakad
 - bázisok: proton felvételére képesek, proton akceptorok
nem kötő v. pít elektronpárral rend.
 $HA + B: \rightleftharpoons A: + BH$
sav + bázis $\rightleftharpoons$ konjugált bázis + konjugált sav
 - K_a , K_b disszociációs áll. jellemezhető:
 $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$
 $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$
 $pK_a = -\log K_a$
 $H_2O + B: \rightleftharpoons HO^- + BH^+$
 $K_b = \frac{[BH^+][HO^-]}{[B]}$
 $pK_b = -\log K_b$
sav, bázis annál erősebb, minél nagyobb K_a ill. K_b , minél kisebb a pK_a , pK_b
 - de egy K_b bázis jellemezhető a konjugált savjának K_a -jával is
 $BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B: + H_3O^+$
 $K_a = \frac{[H_3O^+][B]}{[BH^+]}$
 $K_a \cdot K_b = [H_3O^+][OH^-]$ vízion szorzat
- konj. bázis x bázis
 - víz sav esetén bázisként, bázis esetén savként viselkedik
 - aciditás-bázicitás függ a özegtől (akár az is, hogy savas-e vagybázikus)
 - valódi aciditás-bázicitás gáz fázisra érvényes
 - legtöbb pK_a adat vízben oldott elegyre van
 - szerves savak gyengék a szervetlenhez képest
- szerkezet befolyásolja az aciditást
 - Induktív effektus:
 - I- növeli az aciditást(csökken a bázicitás)
 O_2N-CH_2-COOH
 - I- elősegíti a savból a proton leadását + stabilizálja, delokalizálja a konjugált bázis negatív töltését
 - mezomer effektus
 - konjugációra képes szubsztát negatív töltés diszpergálása révén erősen növeli az aciditást
 - anilin és fenol aciditása jelentősen nő -M hatására
 - elektronegativitás hatása:
 - növekedésével nő a savasság is (balról jobbra halacódva)
 - VI, VII azonban fentről lefelé nő az aciditás (cökken az EN!) mivel egyre kisebb az e- sűrűség (atommag mérete nő)
 - hidrogénkötés hatása:
 - intramolekuláris H kötés stabilizálja a karboxilát csoportot így a sav erősségét növeli
 - hibridizáció hatása:
 - savi erősséget a hidrogént viselő aton hibridállapota is befolaásolja
 - konjugált bázis nemkötő e- párja annál stabilisabb minél nagyobb az elektron pályájának az s-hányada
 $3p \rightarrow 3p^2 \rightarrow 3p^3$: növekedik a bázicitás

- Lewis elmélet:
 - általánosabb sav-bázis elmélet
 - bázis: reaktív e- párral rendelkezik, elektronpár donorok, minden nemkötő e- párral v. pí kötéssel rendelkező molekula
 - sav: Lewis bázisokkal reagálni képesek, e- pár akceptorok
 - minden e- hiányos atomot savnak tekinthetjük pl: bór, aluminium
 - közben ők BL elméletben nem H donorok!!!
 - maga a H is sav!
 - e- pár akceptor-donor kölcsönhatás!
 - Lewis savak savi erőssége reagens függő!!!
 - valamennyi Lewis sav elektrofil <-> valamennyi Lewis bázis nukleofil
- Oláh-féle elmélet:
 - supersavak: protonsavak (HF) Lewis savakkal felerősíthetők
 - oleum ...
 - pH skála helyett H₀ aciditásf.
 - bázisok osztályozása az elektronpár állapota alapján
 - n-donor: H₂O:, :NH₃ /nemkötő e- pár
 - pí-donor: alkének, alkinek /pí kötés
 - szigma donor: H-F /szigma kötés
 - mágikus sav: fluorszulfosav ...

...

05. Kémiai reaktivitás, reakciómechanizmus

- kötési energia = kötés hasadásához kellő energia
- minél erősebb a kovalens kötés annál kevésbé reakcióképes a molekula
- reakciómechanizmus = egy szerves kémiai átalakulás részletekbe menő kémiai vonatkozású története

(elemi épések, sebesség, intermedierek, stb...)

- formális e⁻ vándorlás jelölése
- egy lépése-többlépéses reakciók
- kémiai reakciók savak kovalens aótesek szűnnek meg, alakulnak ki
 - heterolízis:
 - felnyíló kötés mminden e⁻ -ja egy fragmenste kerül
 - ionos fragmensek készülnek
 - konjugáció során ionos fragmentekből készül kov. kötés
 - homolízis:
 - felnyíló kötés egyike egyikhez, másika másikhoz kerül
 - gyökös jellegű fragmensek képződnek
 - kolligáció során két gyökös fragmentből képződik kov. kötés
 - reagens: reakcióban résztvevő centruma nem szénatom
 - szusztrát: aminek a szénatomján a reakció végbemegy
ha mindkét félnél a C-atomon játszódik le, akkor önkényes
- reagens a kötésben részt vehet, mint:
 - nukleofil:
 - ionos mechanizmus, nukleofil reagens e⁻ -ban gazdag, pl.: anion
 - elektrofil:
 - ionos mech., elektronhiányos reagensek, kationok
 - gyökös reakciók
- reagens mol. is tartalmazhat elektrofil/nukleofil centrumot
- átmeneti állapot:
 - potenciális energia vizsgálata reakció közben
 - potenciális energi - reakciókinetika diagram
 - potenciális energia: molekula teljes energiája a kinetikus energiákat figyelmen kívül

hagyva

- reakció koordináta: reakció előrehaladtát jól leíró szerk. változó pl.: a létesülő kötés hossza
 - kiindulás, termék, átmeneti áll., aktivált komplex, aktiválási energia
 - aktiválási energia: reakció elindulásához kell
 - aktivált komplex: fiktív szerkezet, rövid ideig van
 - intermediér, köztitermék keletkezik, minél kisebb a pot. en. annál stabilabb, valós,

izoálható!!

Minél nagyobb a kezdeti és a végtermék közti energiakül. a reakció annál lassabb
- akt. energia $\leftrightarrow$ reakciósebesség között kapcs (Arrhenius, Egyens. egyenlet)

- Hammond elv:

- erősen exoterm reakció az AK a kiindulás a.-ban, endoterm a termékhez hasonlít, ha pedig nagy energiájú intermediér képződik, akkor az AK-k hasonlítanak az intermediérhez
- termodinamikai-kinetikai kontroll
 - termod. szempontból kedvezőbb-e a termék, mint a kiind. anyag, végbemegy a reakció elfogadható sebességgel?
 - szelektivitás $\rightarrow$ többféle termék is képződhet: $A \rightarrow B$ vagy $A \rightarrow C$
 - I. stabilabb B termék, hosszabb reakcióidő, pot. gát legyőzése, termod. kontroll, termodinamikai egyensúly (B és C termod. stabilitás kül. hat. meg)
 - II. C-nél nagyobb reakciósebességet vennénk figyelembe, rövid reakcióidő, alacsonyabb hőmérséklet

- reaktivitás: egy-egy szubsztitútum cseréjével jelentősen változhat a reakció gyorsasága -> reaktivitás a szerk. függvénye
 - sebességi együttható, egyensúlyi áll. jellemzi
 - kémiai szerk.: szigma pí kötések, magányos e-, kötéspolaritás, geometria jellemzi
 - fontosak a szubsztituensek elektromos tulajdonságai + sztérikus hatások
 - induktív effektus ... mező effektus =elektromos effektus
 - nincs tisztán ionos, nincs tisztán kovalens kötés, hanem polarizáltak
 - pozitív-negatív "súlypont nem esik egybe", kötéspolarizáltság jelentősen bef. a kémiai tulajdonságokat -> polarizáltságot az atomok hozzák létre
 - induktív eff: szénhez C-nél nagyobb ... ato kapcsolódik
 - def: kötés valamely hatásra bekövetkező polarizálhatóságát
 - de a térefektus is ide tartozik(téren áthat <-> kötésen áthat)
 - +I: O-, COO-
 - I: NR3+, NO2
 - mezomer effektus:
 - pí elektronrendszer telítetlen kötés vagy aromás rendszer elektroneloszlását megváltoztatni képes
 - +M: elektronsűrűséget növeli
 - M: elektronsűrűséget csökkenti
 - sztérikus effektus:
 - szubsztituens térkitöltése, helyzete a reakciócentrumhoz képest
 - sztérikus gátlás: reagens hozzáférését gátolja a kiind. vegyületben a zsúfoltság
 - sztérikus gyorsítás
-

06. Nukleofil, elektrofil szubsztitúció

Kovalens kötésbe szerveződött mol. a vegyértékelektronok megosztása révén az atomok nemesség konfigurációja valósul meg => Lewis

- modern kötésemélet: hullámmechanika/kvantummechanika
Heisenberg, Schrödinger
- Schrödinger egyenlet az e- hullámtermészetéből kiindulva difegyenletek megoldása után hullámfv.-t kapunk ψ^2 -> arányos az e- előfordulási val.-séggel
- megoldásként s, p, d pályák, hullámfv. értéke +, -, 0
- még távol se nulla => olyan felületet tüntetünk fel, ahol 90%-os a valószínűség
- csomófelület: az fv előjelvált, energia kiszámolható
- három szabály:
 - felépítési elv: mindig a legalacsonyabb pálya tölt. be
 - Pauli-elv: egy pályán csak két ellentétes spinű e- lehet
 - Hund-szabály: azonos energiájú pályák először egyesével töltődnek be
- Schrödinger egyenlet -> molekulapályák alakja, energiája, egyszerű esetben -> többelektronos mol.-nál közelítő módszerek: molekulapálya elmélet, VB
- nukleofil: magot kedvelő, elektronban gazdag, anionok OH-, Cl-, COO- aminek a negatív töltéstart. atomja a nukleofil centruma
- elektrofil: elektronhiányos, kationok NO₂+, H₃O+, pozitív töltést viselő atom az elektrofil centrum
- semleges mol.: szintén rendelkezhetnek nukleofil, elektrofil centrummal, magányos e- pár
- ...
- kinetikai felv.:
 - molekularitás: AK-kialakulásában résztvevő molekulák száma pl: izomerizációban 1 a molekularitás
 - reakció rendűsége: kinetikai paraméter, reakció sebességének a koncentrációtól való függése (kísérleti úton állapítjuk meg)
 - csoportosítás molekularitás alapján:
 1. A -> B (izomerizáció) unimolekuláris
 2. A + B <-> C + D bimolekuláris
 3. trimol. nem gyakori, 3 mol. kéne egyszerre találkoznia
- termod. felv.:
 - ΔG° (standard szabadenergia vált.) negatív, exoterm, exergonikus
 - ΔG° pozitív endoterm, endergonikus reakció
- reakció feltételei:
 1. szabadenergia csökkenés -> termod. feltétel
 2. akt. energia leküzdése -> kinetikai felt.
- katalizátor: reakció kinetikáját befolyásolják
- elsőrendű kötések:
 - ionos
 - kovalens
 - 160-500 kJ/mol -> nagyon erős
- másodrendű kötések = intramolekuláris kölcsönhatások
 - önmagukba stabilis molekulák között játszódnak le
 - I. elektrosztatikus
 - II. diszperziós
 - 1. poláris
 - 2. apoláris
- Hidrogénkötés: (hidrogénhíd)
 - Hdonor és H akceptor kötött (O-H...OH)
 - H₂O a leggyakoribb donor, akceptor
 - savas H donor + Lewis bázis (magányos e- pár)
 - intramolekuláris: két kül. molekula között alakul ki
 - intermolekuláris: egy molekulán belül alakul ki
 - néhány kJ/mol - 40 kJ/mol, DNS-fehérjék szerkezetében

- dipól-dipól kölcsönhatás:
 - poláros molekulák egyenlőtlen e- eloszlásuk miatt permanens dipólusként hatnak egymásra
 - gyengébbek, mint a H-hidak
 - 4-8 kJ/mol
 - anyagi tul. befolyásolhatja (aceton magas forráspontja)
 - ionok és dipólusok közt is lehet olyan (ionos vegy. oldhatóak acetonban)
- van-der- waals
 - permanens dipólussal nem rendelkező molekulák ideiglenes dipólusá válhatnak az e-aszimmetrikus elrendeződése miatt
 - átmenetileg dipólussá váló molekulák még több dipólust indukálnak
 - stabilizálódik a töltetelődés, dipólus kölcsönhatás lép életbe
 - gyenge, különösen hosszú szénláncok esetében jelentős foszfolipid membránban az összetartást ők okozzák
 - kluszterek létrejötte
- gyenge kölcsönhatások, additív jelenségek miatt jelentőssé nőnek

07. KArbonsavak, acilezési reakciók

- karbonsavak = karboxil csoportot tartalmazó vegyületek
 - karboxil csoport hidroxil csoportjának cseréje, karboxil csoport oxigénjének a cseréje -> karbonsavszármazékkot kapunk
 - ...
 - rezonáns határszerkezetek jöhetnek létre
 - csoportosítás:
 - karboxilcsoportok száma szerint (mono, di, poli karboxilsavak)
 - karboxilcsoportok viszonylagos helyzete szerint
 - telített, telítetlen
 - egyenes, elágazó szénláncú
 - aromás nem aromás
 - pl:
 - HCCOH : hangyasav
 - CH_3COOH : ecetsav
 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$: vajsav
 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$: palmitinsav
 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$: sztearinsav
 - HOOC-COOH : oxálsav
 - acilcsoport: hidroxilcsoport elhagyásával
savmaradék: hidroxilcsoport H-nak eltávolításával
 - karbonsav halogenidek: acetil-klorid
 - karbonsavanhidridek
 - egyszerű savanhidrid
 - vegyes savanhidrid
 - karbonsavészterek: metilacetát
 - karbonsavamidok
 - karbonsavnitrilek
 - homológ ... alkotnak (hosszú részlánc)
 - kémiai tul: jellemző reakciók
 - sav-bázis, karboxilcsoport nukleofil reagensekkel végbemenő acilezési r.
 - karbonilcsoport-hoz alfa helyzetű szénatomon végbemenő reakciók
 - acilezési reakciók: (SnAc)
 - szerves molekula hidroxilcsoportját acilcsoporttal helyettesítjük
 - acilező szerek: acilcsoport bevitelére képes karbonsavszármazékok
 - acilezendő atom lehet: O, S, N, C
 - nukleofil reagensekkel addíciós-eliminációs reakcióba lépnek
 - fontos a plározott szénatom
 - ...
 - nukleofil acilszubsztitúció a reakció neve
 - mik befolyásolják?
 - I. X helyettesítő -I effektusa, minél nagyobb annál jobb acilező lesz
 - II. X csoport nemkötő elektronpája és karboxil csoport pi kötése közti delokalizáció, minél erősebb a +M annál inkább stabilizáló, rossz acilező lesz
 - maga az acilezés:
 - Z-H (+ acilező bázis) -> Z-COR
 - észterhidrolízis végbemehet ...
 - savkatalízissel (A), báziskatalízissel (B) is lejátszódhat
 - lehet mono-bimolekuláris
 - jelentős a bimolekuláris ..., és a monomolekuláris ...
 - karbonsavak annál könnyebben észteresíthetők, minél nagyobb a karbonsavkomponens
- aciditása
- minél zsúfoltabb az intermedier, annál nehezebben készül el a termék, sztérikus hatás

08. Oxovegyületek

(- karbonil csoport tart.)

- aldehidek (láncvégi oxocsop.)

- pl: formaldehid, acetaldehid

- ketonok (láncközi oxocsop.)

- pl: aceton (dimetil ketton)

...

- mezomer határszerkezetek

- ketonok stabilabbak, mint az aldehidek

- legtöbb jellegzetes illatú folyadék

- fokozott reakcióképesség, szerves szintézisek kiinduló vegyületei

- karbonilcsoport:

- addíció

- alfa szénatomon szubsztitúció

- addíciós-eliminációs

- oxidációs-redukciós

- nukleofil addíciós reakciók

- ...

- savkatalízissal növelhető a karbonilszénatom e- affinitása, nő a sebesség azomban nagyon savas közegben H-Na elveszti a nukleofilitását

- karbonihoz kapcsolódó elektronküldő csoportok rontják a nukleofilitást -> térkitöltést is! ...

- reakció vízzel ...

- kondenzációs reakciók:

- ...

- reakció primer aminokkal:

- ...

- fontos szerep a természetes anyagok bioszintézisében pl: transzaminálás

- alfa szénatomon végbemegő reakciók, enolát-anino reakciók

- karbonil polározottsága miatt az alfa szénatom a H lazul

- ... enolátion rezonáns határszerkezetei

- alfa hidrogén savasságánál tul. az oxovegyületek oxo-enol taut.

- Mannich reakció (amino-alkilezés)

- lazított H tart. vegyületek + aldehidek + aminok = Mannich

- ...

Élő szervezetben az alkanoidok heterocilusos alapváza gyakran ilyen reakcióban keletkezik

09. OH, NH₂ kémiai tulajdonságai

OH: hidroxil csoport

- szénhidrogének hidrogénjének hidroxilra való cseréjével
- példák:
 - enol alkohol
 - vinil alkohol
 - fenol
- kis szénatomszámúak ritkák, de származékaik gyakoriak a természetben
- hosszabb szénatomszámúak: viaszok, illóolajok
- bonyolult szerkezetű alkoholok szénhidrátokhoz kapcsolódva: glükózid
- fenolvegyületek pl a növények elfásodott szövete: lignin
- kémiai tul.-ik:
 - erősen pol. C-OH => sav, nemkötő e- pár => bázis
 - alkoholok, fenolok kitűnő O - nukleofil partnerek alkilezhetőek, acilezhetőek
 - hidroxilcsoport: nukleofil szubsztitúció, elimináció
 - > könnyen oxidálható
 - fenolok OH csop. elősegíti az S_N2 (aromás nukleofil szubsztitúció)
- alkoholok fenolok aviditása:
 - O elektronszívó hatása miatt a H lazított, savas jellegű
 - ...
 - fenolok víznél, alkoholoknál is erősebbek
 - > O nemkötő e- párja és a p_i rendszer kölcsönhatása
 - > orto-para irányítás
 - ...
- észterképzési reakciók (A_{DN})
 - O acilezés
 - ...
 - foszforsav észterei:
 - ...
 - szénhidrátok foszforsavas észterei az ún. cukorfoszfátok az anyagcsere folyamatokban nélkülözhetetlenek
 - nukleinsavak, nukleotid polifoszfát enzimek ...
- nukleofil szubsztitúciós reakciók:
 - ...
 - savas közegben mivel amúgy az OH rossz távozó csoport -> erős bázis
- oxidációs reakciók:
 - könnyen oxidálhatóak aldehidekké, ketonokká, karbonsavakká
 - pl.: etanol biológiai oxidációja
 - ...

NH₂: ammónium csoport, aminok

- természetben gyakran alifás és aromás aminok pl: fehérjék bomlásterméke
- bázicitás a rendűségtől függ, elektronküldő csoportok növelik az e- sűrűséget
- alkilcsoportok növelik a kölcsönhatást, de szterikusan gátolják az oldószert
- szekunder aminok a legjobbak, primer aminok a másodíké
- aromás aminok +M effektusa miatt gyenge bázisok
- reakció salétromsavval:
 - ...
- reakció oxovegyületekkel:
 - ...
- aromás aminok gyűrűreakciók
 - aminocsoport M⁺ effektusa miatt orto, para irányítás
 - ...
 - amino csoport-ra acil csoportot rakva csökkenthető az aktiváló hatás +

szterikus gátlás

- eliminációs reakciók:

- alfa, béta

- ...

- béta-eliminációs reakciók felbontása

- mono- bimolekuláris

- C-X, C-N kötés felszakadásának idelye szerint

- akkor ... egyidejűleg

- Grignard vegyületek széles körben alkalmazottak a szintetikus kémiában

- ...

- karbamidot ad

- elektrofilekkel kézséggel reagál

10. Halogénvegyületek

- szénhidrogének egy vagy több H atomját halogénre cserélve kapjuk
- csoportosításuk:
 - halogének száma szerint
 - dihalogének esetén a viszonylagos helyzet szerint
 - halogént viselő szénatom rendűsége szerint
 - szénhidrogénváz jellege szerint (alifás, aliciklusos, aromás)
- C-halogén kötés erősen polarizált, mivel a halogének C-X jelentős dipólusmomentum
 - függ a halogén minőségétől és a hibridizációs állapottól
- előállításuk sima addíciós reakcióval (vicinális dihalogénid)
- színtelen vegyületek, vízben nem, szerves oldószerben jól oldódik, jó oldószerek
- alifás halogénvegyületek jellemzői:
 - nukleofil szubsztitúció, halogénatom más atomra való cseréje
 - elimináció során HX vagy X₂ hasad ki
 - reakció fémekkel, fémorganikus vegy. képződése
 - redukció alkánokká
- aromás halogénvegy. jellemzői:
 - elektrofil szubsztitúció
 - reakció fémekkel
 - nukleofil szubsztitúció különleges körülmények mellett
- nukleofil szubsztitúció
 - ... halogént viselő C-atom + reagens nukleofil centruma
 - szubsztrát, reagens szerk.-től nagymértékben függ
 - monomolekuláris, bimolekuláris
- alifás monomolekuláris nukleofil szubsztitúció:
 - két lépésben, két lok. max, 1 ... -> karbokation
 1. karbénium ion képződik
 2. karbokation
 3. karbokation és nukleofil közti kötés
 - ...
 - stabil karbéniumion, gyenge nukleofilitású oldószer -> racemát képződik
- alifás bimolekuláris nukleofil szubsztitúció:
 - egy lépés, egy átmeneti állapot
 - C-X kötés fellazításával egyidejűleg alakul ki a C-Na kötés (de nemazonos mértékben feltétlenül)
- ...
- mu... hatása az Sn
 - alkil halogenidek
 - +I növeli a C-X kötés polarizáltságát, szterikus zsúfoltság
 - vinil-halogenidek:
 - p kötés + halogén + Meffektusa -> stabilizálja a kötést, rossz
 - allil halogenidek:
 - fokozott reaktivitású, átmeneti állapotot az e- küldő szubsztituens