

Obsah

1	Chemická vazba a její vlastnosti	3
1.1	Energetický popis vzniku a zániku kovalentní vazby	3
1.2	Základní vlastnosti kovalentní vazby	5
1.3	Tepelné zabarvení reakce a termodynamická stabilita	9
1.4	Heterolytické štěpení kovalentní vazby	11
1.5	Aktivační energie chemické reakce	13
1.6	Teorie rychlostní konstanty:	14
1.7	Srážková teorie	15
1.7.1	Aktivační energie	16
1.8	Eyringova teorie tranzitního stavu	19
1.9	Monomolekulární reakce	22
1.10	Energetický popis elementární reakce	24
1.11	Stupeň určující rychlost u vícestupňových reakcí a jeho změna	27
1.12	Popis reakčního mechanismu vícestupňové reakce	29
1.13	Bellův-Evansův-Polanyiho princip	33
1.14	Význam aktivačních parametrů	34
2	Experimentální studium kinetiky a termodynamiky reakcí	41
2.1	Reakce řídicí se kinetikou 1. řádu	42
2.2	Reakce probíhající za podmínek pseudoprvního řádu	44
2.3	Reakce řídicí se kinetikou 2. řádu	46
2.4	Vratné reakce	49
2.5	Paralelní (bočné) reakce	50
2.6	Následné (konsekutivní) reakce	54
2.7	Reakce s rychlou předřazenou rovnováhou	57
2.8	Reakce zahrnující reaktivní intermediáty	59
2.9	Reakce zahrnující více než dva reakční stupně	60
2.10	Koncentrační profily složitých reakcí	61
3	Formální popis dílčích dějů zahrnujících vznik a zánik chemické vazby iontovým mechanismem ...	63
3.1	Brønstedova acidita a bazicita	64
3.1.1	Brønstedova acidita a bazicita ve vodě	65
3.1.2	Měření pK_a ve vodném prostředí	67
3.2	Aciditní funkce	73
3.3	Acidita a měření pK_a v nevodném prostředí	78
3.4	Závislost acidity a bazicity na struktuře	84
3.5	Vliv acidity a bazicity na průběh reakcí – acidobazická katalýza	88
3.5.1	Experimentální rozlišení typu acidobazické katalýzy	90

3.5.2	Specifická katalýza	91
3.5.3	Obecná katalýza	93
3.5.4	<i>Brønstedův</i> katalytický zákon (<i>Brønstedův</i> vztah)	95
3.5.5	Rychlost protontransferu	99
3.6	Nukleofilní katalýza	100
3.7	Nukleofilita, nukleofugalita a vztahy <i>Brønstedova</i> typu	103
3.7.1	Škály nukleofility	107
3.7.2	Měkká a tvrdá nukleofilita/elektrofilita, resp. acidita/bazicita (teorie HSAB).....	112
4	Kinetický izotopový efekt	116
4.1	Primární kinetický izotopový efekt (PKIE).....	117
4.2	Sekundární kinetický izotopový efekt (SKIE)	121
4.2.1	Kombinace primárního a sekundárního kinetického efektu	123
4.3	Tunelový efekt	124
4.4	Izotopový efekt rozpouštědla (solventu).....	126
5	Vliv rozpouštědla (solventu) na průběh chemické reakce	129
5.1	Typy mezimolekulových interakcí	130
5.1.1	Nespecifické interakce	130
5.1.2	Specifické interakce	132
5.1.3	Solvatace a polarizace solutu	134
5.2	Semiempirický popis vlivu solventu na různé vlastnosti solutu	136
5.2.1	<i>Hildebrandtova</i> metoda.....	136
5.2.2	<i>Bornova</i> a <i>Kirwoodova</i> metoda	137
5.3	Empirický popis vlivu solventu na různé vlastnosti solutu	139
5.3.1	Jednparametrové metody	140
5.3.2	Víceparametrové metody	143
6	Lineární vztahy volných energií (LFER) popisující substituční a sterický efekt	146
6.1	<i>Hammettova</i> korelace	146
6.1.1	Vlastnosti a význam substituční konstanty (σ)	148
6.1.2	Vlastnosti a význam reakční konstanty (ρ)	148
6.1.3	Odchyly od platnosti <i>Hammettovy</i> korelace.....	153
6.1.4	Aplikace <i>Hammettovy</i> korelace na nebenzenoidní skelety	158
6.1.5	Separace polárních efektů	159
6.1.6	Definice substitučních konstant σ_I	160
6.1.7	Definice substitučních konstant σ_R a jejich exaltovaných hodnot.....	162
6.1.8	Význam a použití substitučních konstant σ_I^Y a σ_R^Y	162
6.2	Sterický efekt.....	164
6.2.1	Sterické napětí a sterická kontrola konformace	164

6.2.2	Sterické stínění reakčního centra	168
6.2.3	Sterická zábrana rezonance	170
7	Intramolekulární reakce	172
7.1	Cyklizační reakce.....	173
7.2	Anchimerní efekt (účast sousední skupiny).....	176
7.2.1	Skupiny a atomy s volným elektronovým párem	177
7.2.2	Přilehlé π -systémy	178
7.2.3	Intramolekulární acidobazická katalýza.....	180
8	Další řešené příklady	183
8.1	Chemická vazba, termodynamická stabilita a aktivacíní parametry	183
8.2	Reakční kinetika a rovnováha	185
8.3	Kinetický izotopový efekt	191
8.4	<i>Hammettova</i> korelace	192
8.5	Mechanistická studie.....	194