

OBSAH

	str.
Úvod	3
1. Substituce	7
1.1 Nukleofilní alifatické substituce na sp^3 hybridizovaném uhlíku	7
1.1.1 Substituční reakce etherů	8
1.1.2 Hydrolýza vinyl etherů, acetalů a orthoesterů	9
1.1.3 Substituční reakce glykosidů	12
1.1.4 Substituční reakce na sp^3 uhlíku katalyzované enzymy	16
1.1.5 Glykogenese, výstavba cukrů, škrob, celulóza	17
1.1.6 Metabolismus cizích sloučenin v organismu metylací	21
1.1.7 Konjugace nukleofilů s kyselinou glukuronovou (metabolismus cizích látek v organismu)	22
1.1.8 Syntéza kyselin merkapturových	24
1.2 Nukleofilní substituce na sp^2 hybridizovaném uhlíku	25
1.2.1 Hydrolýza esterů	25
1.2.2 Nukleofilní katalýza při hydrolýze esterů	31
1.2.3 Alkoholýza a aminolýza esterů	32
1.2.4 Hydrolýza amidů	35
1.2.5 Intramolekulární katalýza při hydrolýze esterů a amidů	37
1.2.6 Acylace kyslíkatých a dusíkatých nukleofilních skupin	42
1.2.7 Syntéza thioesterů, esterů a amidů katalyzované enzymy	45
1.2.7.1 Konjugace karboxylových kyselin s glycínem	45
1.2.8 Chymotrypsin, hydrolytický systém	46
1.2.9 Lysozym, hydrolytický enzym	50
1.2.10 Stereoelektronická kontrola hydrolytických reakcí	52
1.3 Nukleofilní substituce na atomu fosforu	65
1.3.1 Hydrolýza esterů kyseliny fosforečné	65
1.3.2 Mechanismus nukleofilní substituce na atomu fosforu	67
1.3.3 Přenos fosfátových skupin. Enzymatická katalýza	69
1.4 Nukleofilní aromatická substituce	73
1.5 Elektrofilní aromatická substituce	77
1.5.1 Halogenace	81
1.5.2 Nitrace	83
1.5.3 Sulfonace	83
1.5.4 Alkylace, acylace	84
1.5.5 Protonace a výměna vodíku	87
1.5.6 Thalace, merkurace	89
1.5.7 Elektrofilní substituce skupin jiných než vodík	90
2. Adice	91
2.1 Elektrofilní adice na C-C násobné vazby	91
2.1.1 Karbonylační reakce	94
2.1.2 Cykloadiční a elektrocyklické reakce	96
2.1.3 Metathese (disproporcionace olefinů)	98
2.1.4 Enzymaticky katalyzované adice na C=C dvojnou vazbu	99
2.2 Adice na násobné vazby uhlík - heteroatom	101
2.2.1 Kyselá a bazická katalýza	102
2.2.2 Adičně eliminační reakce aldehydů a ketonů	106
2.2.2.1 Adice částic s nukleofilním uhlíkem na karbonylovou skupinu	108

	str.
2.2.2.2 Aldolizační reakce katalyzované aminy	111
2.2.2.3 Smíšená aldolizace, další adiční reakce karbaniontů	113
2.2.2.4 Mechanismus kysele katalyzované aldolizace	117
2.2.2.5 Aldolizační reakce katalyzované enzymy	118
2.2.2.6 Mutarotace glukosy. Mutarotasa	120
2.2.2.7 Kyselina mevalová	121
2.3 Adice. Oligomerizace a polymerizace	122
2.3.1 Oligomerizace	122
2.3.2 Polymerizace	126
3. Eliminace	131
3.1 Mechanismus E_2 , E_1 , E_{1cB}	131
3.2 Orientace při eliminačních reakcích	134
3.3 Stereochemie E_2 eliminačních reakcí	137
3.4 Poměr substituce a eliminace	140
3.5 Dehydratace alkoholů	141
3.6 Eliminace bez štěpení vazby C-H	143
3.7 Geminální eliminace	144
3.8 Dekarboxylace	145
3.9 Dekarboxylace katalyzovaná enzymy	149
4. Přesmyky	153
4.1 Wagnerův-Meerweinův přesmyk a podobné reakce	153
4.2 Pinakolový přesmyk	157
4.3 Kysele katalyzovaný přesmyk aldehydů a ketonů	157
4.4 Claisenovy přesmyky	158
4.5 Přesmyk alkylaromátů	161
4.6 Dienofenolový přesmyk	163
4.7 Friesův přesmyk	164
4.8 Přesmyk alkylaryletherů	165
4.9 Přesmyk N-substituovaných aminoaromatických sloučenin	166
4.9.1 Fischerova syntéza indolu	167
4.9.2 Benzidinový přesmyk	169
4.9.3 Bambergerův přesmyk	173
4.9.4 Ortonův přesmyk	174
4.9.5 Přesmyk N-nitroaromatických aminů	175
4.9.6 Fischerův-Heppův přesmyk	175
4.9.7 Hoffmanova-Martiova reakce	176
4.10 Přesmyk aromatických azoxysloučenin. Wallachův přesmyk	177
4.11 Přesmyk arylsulfonamidů	180
4.12 Hofmannův přesmyk (odbourávání)	181
4.13 Schmidtova reakce (odbourávání)	182
4.14 Benzilový přesmyk	182
4.15 Beckmannův přesmyk	183
4.16 Přesmyky katalyzované enzymy	186
4.16.1 Izomerizace D-glukosy	186
4.16.2 Izomerizace citrátu	187
4.16.3 Izomerizace glukoso-1-fosfátu a 3-fosfoglycerátu	187
5. Oxidace - redukce	189
5.1 Oxidace sloučeninami chromu	189

	str.
5.2	Oxidace katalyzované kovy a komplexy kovů 191
5.2.1	Wackerův proces 191
5.2.2	Oxidace kumenu 192
5.2.3	Oxidace acetaldehydu 192
5.2.4	Oxidace cyklohexanu 193
5.2.5	Oxidace toluenu a xylenu 194
5.2.6	Oxidace propenu 195
5.3	Oxido-redukční reakce katalyzované enzymy 196
5.3.1	Nikotinamiddinukleotid (NAD^+) a nikotinamiddinukleotidfosfát 196
5.3.2	Flaviny. Flavinadenindinukleotid (FAD) a flavinmononukleotid (FMN) 201
5.3.3	Hydroxylace cytochromem P-450 207
5.4	Hydrogenace. Homogenní katalýza 209
6.	Katalýza fázovým přenosem 213
6.1	Substituční reakce 215
6.1.1	Substituce C a N nukleofily 215
6.1.2	Syntéza etherů 216
6.1.3	Estery alkylací 218
6.1.4	Nitrily, acylkyanidy 219
6.1.5	Další substituční reakce, katalyzované fázovým přenosem 219
6.2	Adice karbenů 220
6.3	Oxidace, redukce 224
6.4	Reakce ylidů 225
7	Příklady pro seminární cvičení (studium primárních zdrojů (v literatuře) 228

