

Obsah

	ÚVOD	9
1	CHEMICKÁ VAZBA	11
1.1	Atomové orbitály	11
1.1.1	Vlnové vlastnosti elektronu a vlnová rovnice	11
1.1.2	Pravděpodobnost výskytu elektronu	12
1.1.3	Kvantové stavy a tvary atomových orbitalů. Atom vodíku	12
1.1.4	Atomy s větším počtem elektronů	13
1.2	Chemická vazba	15
1.2.1	Kovalentní vazba	15
1.2.2	Dvouatomové molekuly s rozdílnými atomy	20
1.2.3	Molekuly s větším počtem atomů (lokalizované vazby – zjednodušený výklad).	21
1.3	Elektronová korelace u lokalizovaných vazeb. Hybridizace	23
1.4	Dvojná a trojná vazba	25
1.5	Energie vazby	28
1.6	Konjugované systémy	29
1.6.1	Lokalizované a delokalizované elektrony	29
1.6.2	Heterocyklické sloučeniny	33
1.7	Různé „typy vazeb“ uváděné v literatuře	34
1.8	Vodíková vazba	36
2	TERMODYNAMIKA A KINETIKA REAKCÍ	38
3	STEREOCHEMIE	44
3.1	Projekční vzorce	44
3.2	Optická izomerie	47
3.2.1	Enantiomery a optická aktivita	47
3.2.2	Strukturní znaky vedoucí k optické izomerii	48
3.2.3	Absolutní konfigurace a její označování	51
3.3	Konformace a geometrická izomerie necyklických sloučenin	53
3.3.1	Konformace	53
3.3.2	Geometrická izomerie necyklických sloučenin	55
3.4	Stereochemie cyklohexanu	57
3.5	Heterocyklické sloučeniny	60
4	KLASIFIKACE CHEMICKÝCH REAKCÍ	62
4.1	Vznik nebo štěpení vazby	63
4.2	Současný vznik a štěpení vazby	66
4.3	Rozdělení reakcí typu (54) a (56) (současný vznik a štěpení vazby) podle počtu přímo zúčastněných elektronů	67

4.4	Elektrofilní a nukleofilní činidla. Určování typu reakce	70
5	NUKLEOFILNÍ SUBSTITUČNÍ REAKCE NA NASYCENÝCH SYSTÉMECH. KARBENIOVÉ IONTY	76
5.1	Bimolekulární nukleofilní substituční reakce (reakce S_N2) na uhlíku	76
5.1.1	Vztah mezi rychlostí reakce a koncentrací nukleofilního činidla a substrátu. Molekularita reakce	78
5.1.2	Faktory ovlivňující rychlost reakcí S_N2	79
5.1.2.1	Vliv povahy odstupující skupiny (X) a nukleofilu (Y)	79
5.1.2.2	Sterické vlivy	81
5.1.2.3	Polární vlivy dalších skupin vázaných k centrálnímu atomu substrátu	81
5.1.2.4	Vliv rozpouštědla při reakcích S_N2	82
5.2	Monomolekulární substituční reakce S_N1	84
5.2.1	Vztahy mezi strukturou substrátu a rychlostí vzniku karbeniového iontu a jeho reaktivitou	86
5.2.2	Vliv povahy odstupující skupiny X na reaktivitu reakce S_N1	87
5.3	Iontové páry	88
5.4	Účast sousední skupiny a s tím související přesmyky	91
6	NUKLEOFILNÍ SUBSTITUČNÍ REAKCE NA VODÍKU. KYSELINY A BÁZE; KARBANIONTY	96
6.1	Obecné pojmy. Acidobazické reakce, jejichž rychlost je limitována difúzí	96
6.2	C-Kyseliny a karbanionty	100
6.3	Kvantitativní vyhodnocování síly kyselin	106
6.3.1	Aciditní funkce	110
7	ELIMINAČNÍ REAKCE	115
7.1	Monomolekulární eliminační reakce (reakce $E1$)	117
7.2	Monomolekulární eliminace přes konjugovanou bázi ($E1cB$)	118
7.3	Bimolekulární mechanismus eliminace ($E2$)	122
7.4	Pyrolytické <i>cis</i> -eliminace	127
8	ADIČNÍ REAKCE	129
8.1	Elektrofilní adice	129
8.1.1	Vliv struktury	131
8.1.2	Vliv prostředí a činidel na složení produktu	133
8.1.2.1	Reakce s tzv. Brönstedovými kyselinami (HX)	133
8.1.2.2	Reakce s jinými elektrofilními činidly	134
8.1.3	Struktura karbeniového iontu a jeho vliv na strukturu produktů	134
8.1.4	Reakce olefinů s karbeniovými ionty	137
8.1.5	Reakce karbenů s dvojnou vazbou	137
8.2	Nukleofilní adice	138
8.2.1	Vliv struktury nukleofilu na reaktivitu vzniklého aduktu	141
8.2.2	Reakce acetonu s hydroxylaminem	143
8.2.3	Adiční reakce, při nichž je nukleofilem karbanion (aldolizace)	144
8.2.4	Adiční reakce, při nichž je nukleofilem silně aktivovaná dvojná vazba	146
8.2.5	Adice organokovových činidel na polarizované dvojně vazby	147

8.2.6	Redukce polarizované vazby $C \equiv X$	148
8.3	Cykloadiční reakce	149
8.3.1	Dielsovy–Alderovy reakce	149
8.3.2	1,2-Cykloadiční reakce dienů	150
8.3.3	Stereochemie cykloadičních reakcí. Pravidla zachování orbitalové symetrie	150
9	NUKLEOFILNÍ SUBSTITUCE NA NENASYCENÝCH SYSTÉMECH	159
10	AROMATICKÉ ELEKTROFILNÍ SUBSTITUCE	167
10.1	Vliv struktury aromatického uhlovodíku na orientaci a rychlost elektrofilní substituce	169
10.2	Vliv substituentu na reaktivitu a orientaci při elektrofilní substituci	170
10.3	Elektrofilní substituce heterocyklů	171
10.3.1	Šestičlenné heteroaromatické sloučeniny (cykly se sudým počtem atomů)	171
10.3.2	Pětičlenné heteroaromatické sloučeniny (cykly s lichým počtem atomů)	172
10.4	Kvantitativní vyhodnocování vlivu substituentů na rychlostní a rovnovážné konstanty reakcí	174
10.4.1	Hammettova rovnice	175
10.4.2	Vliv volného elektronového páru a elektronové mezery v reakčním centru na hodnoty konstant σ	178
10.4.3	Význam konstant σ a ρ	182
10.4.4	Hodnota konstant ρ komplexních reakcí	185
10.5	Speciální případy elektrofilní aromatické substituce	186
10.5.1	Nitrace	186
10.5.2	Azokopulační reakce	187
10.5.3	Friedelovy–Craftsovy reakce	189
10.5.3.1	Alkylace	189
10.5.3.2	Acylace	191
11	AROMATICKÉ NUKLEOFILNÍ SUBSTITUCE	194
11.1	Monomolekulární nukleofilní substituce (S_N1)	195
11.2	Bimolekulární nukleofilní substituce	196
11.2.1	Vliv substituentů na rychlost nukleofilní aromatické substituce	197
11.2.2	Vliv odstupující skupiny na rychlost nukleofilní aromatické substituce	198
11.2.3	Nukleofilní substituce na dusíkatých heteroaromátech	199
11.3	Eliminačně–adiční mechanismus nukleofilní aromatické substituce (arynový mechanismus)	200
12	RADIKÁLOVÉ REAKCE	203
12.1	Volné radikály	203
12.2	Některé experimentální metody sledování radikálových reakcí	204
12.3	Vznik a zánik radikálů	206
12.3.1	Iniciační reakce	206
12.3.2	Terminační reakce	210

12.4	Stabilita a reaktivita radikálů	212
12.4.1	Štěpení radikálů	212
12.4.2	Přesmyky radikálů	213
12.4.3	Reaktivita radikálů (stabilita nepárového elektronu)	215
12.5	Stereochemie radikálů	216
12.6	Reakce radikálu s neradikálovou molekulou	216
12.6.1	Radikálové substituce	218
12.6.2	Radikálové adiční reakce	223
12.6.3	Radikálová aromatická substituce	227
12.6.4	Kinetické rovnice radikálových reakcí	229
	<i>Literatura</i>	230
	<i>Rejstřík</i>	231