

Obsah

Předmluva k českému vydání	11
Předmluva	12
1. Úvod	15
1.1. Vymezení pojmu	15
1.2. Z historie	15
1.3. Optická a geometrická isomerie	18
Literatura	20
2. Optická isomerie	21
2.1. Polarimetrie	21
2.2. Molekulární chiralita	23
2.3. Molekulové modely	27
a) Valenční modely	27
b) Kalotové modely	31
c) Otázky použitelnosti modelů	34
Literatura	35
3. Optická isomerie, způsobená asymetrickými atomy uhlíku	37
3.1. Sloučeniny s jedním asymetrickým uhlíkem	37
3.2. Sloučeniny se dvěma nebo více nestejnými asymetrickými uhlíky	40
3.3. Látky obsahující stejné asymetrické atomy uhlíku	47
3.4. Sloučeniny s asymetrickými atomy uhlíku v rozvětvených řetězcích	50
Literatura	51
4. Racemické modifikace	53
4.1. Podstata racemických modifikací	53
4.2. Tvorba racemických modifikací	54
a) Mísením	54
b) Synthesou	54
c) Racemisací	55
i. Termickou racemisací	56
ii. Tvorbou aniontu	57

iii. Tvorbou kationtu	58
iv. Prostřednictvím vratné tvorby stabilních opticky neaktivních meziproduktů ..	59
v. Waldenovým zvratem	60
d) Chemickou přeměnou	60
e) Epimerisace, mutarotace a asymetrická přeměna	62
i. Epimerisace	62
ii. Mutarotace a asymetrická přeměna prvního druhu	63
4.3. Vlastnosti racemických modifikací	66
a) Racemické směsi	66
b) Racemické sloučeniny	67
c) Racemické tuhé roztoky	68
4.4. Štěpení racemických modifikací na antipody	69
a) Štěpení mechanickým oddělením krystalů	70
b) Štěpení přes diastereoisomery. Asymetrické přeměny druhého druhu	71
i. Kyseliny	75
ii. Base	77
iii. Aminokyseliny	77
iv. Alkoholy	78
v. Aldehydy a ketony	79
vi. Různé	80
Štěpení prostřednictvím molekulárních komplexů	81
Štěpení na antipody pomocí chromatografie	84
Jiné metody fyzikálního dělení	85
Asymetrické přeměny druhého druhu	85
c) Štěpení ekvilibrační asymetrickou přeměnou	86
d) Štěpení kinetickou asymetrickou přeměnou	87
i. Kinetická metoda štěpení	88
ii. Asymetrická syntéza	91
iii. Asymetrický rozklad (destrukce)	97
e) Biochemické asymetrické přeměny	98
f) Absolutní asymetrická syntéza	101
g) Asymetrické syntézy u symetrických sloučenin	104
4.5. Kritéria optické čistoty	106
Literatura	108
5. Konfigurace	113
5.1. Definice	113
5.2. Notace	114
5.3. Absolutní konfigurace	121
5.4. Relativní konfigurace	123
a) Chemická přeměna, při níž nedochází k vazebné změně na asymetrickém atomu	124
b) Chemická korelace za použití diastereoisomerů	125
c) Metoda quasi-racematů	132
d) Metoda optického porovnávání	135
e) Určení konfigurace asymetrickou syntézou	139
f) Chemické přeměny na asymetrickém centru, probíhající stericky známým způsobem	140

i. Nukleofilní substituce	142
ii. Intramolekulární přesmyky na nasyceném uhlíku	144
5.5. Synthesa opticky aktivních látek	146
Literatura	147
6. Konformace a reaktivita necyklických sloučenin	150
6.1. Význam pojmu konformace	150
6.2. Konformace a fyzikální vlastnosti	154
a) Dipólové momenty	154
b) Infračervená a Ramanova spektra	156
c) Mikrovlnná spektra	161
d) NMR spektra	162
e) Difrakce elektronů a paprsků X	163
6.3. Vliv konformace na stabilitu a reaktivitu	165
a) Rozdíly ve stabilitě diastereoisomerů	165
b) Relativní reaktivita diastereoisomerů	167
i. Iontová eliminace	167
ii. Intramolekulární přesmyky	171
iii. Účast sousední skupiny	173
iv. Molekulární eliminace	177
c) Vztah konformace k reaktivitě u individuálních látek. Curtinův-Hammettův princip	177
6.4. Optická isomerie způsobená omezenou rotací („atropoisomerie“)	183
a) Difenyllová isomerie	183
b) Isomerie u polyfenylů	192
c) Konfigurace opticky aktivních difenylů	194
d) Jiné typy asymetrie způsobené omezenou rotací	200
e) Vliv atropoisomerie na fyzikální vlastnosti	203
Literatura	205
7. Některé aspekty stereochemie cyklických systémů	209
7.1. Stereoisomerie kruhů	209
a) Počet a druh stereoisomerů	209
b) Určování konfigurace	212
7.2. Stabilita kruhů	217
a) Jako funkce velikosti kruhu	217
b) Jako funkce povahy kruhu	219
c) Jako funkce substituentů na kruhu	224
7.3. Snadnost tvorby kruhu	226
a) Jako funkce velikosti kruhu	226
b) Jako funkce povahy a stupně substituce atomů kruhu	229
Literatura	230
8. Skutečný tvar šestičlenných kruhů a jeho vztah k vlastnostem a reaktivitě	234
8.1. Tvar šestičlenných kruhů	234
8.2. Monosubstituované cyklohexany	240

8.3. Disubstituované cyklohexany	242
8.4. Fysikální vlastnosti substituovaných cyklohexanů	247
8.5. Konformace a reaktivita cyklohexanových sloučenin	250
8.6. Kvantitativní studium mobilních systémů	265
8.6a. Energetický rozdíl mezi axiálním a ekvatoriálním substituentem	268
8.7. Konformační efekty v nenasycených šestičlenných kruzích	275
8.8. Šestičlenné heterocyklické kruhy	282
Literatura	282
9. Tvar kruhů jiných než šestičlenných	287
9.1. Pětičlenné kruhy	287
9.2. Kruhy větší než šestičlenné	290
9.3. Konformační efekty ve středních kruzích, Transanulární efekty	293
9.4. Pojem I-pnutí	303
Literatura	307
10. Kondensované a můstkové cyklické systémy	310
10.1. Vymezení pojmu	310
10.2. Kondensované systémy	310
a) Bicyklické systémy	310
b) Polycyklické systémy	323
10.3. Můstkové systémy	335
a) Výskyt a příprava	335
b) Stereochemická omezení, Bredtovo pravidlo	345
c) Některé další reakce norbornanového systému	347
Literatura	351
11. Stereochemie allenů a příbuzných látek	356
11.1. Enanciomerie allenů, alkylidencykloalkanů a spiranů	356
11.2. Konfigurační nomenklatura	360
11.3. Korelace axiálně chirálních látek s látkami, které mají střed chiralitý	362
Literatura	365
12. Geometrická isomerie a stereochemie olefinů	367
12.1. Povaha geometrické isomerie	367
12.2. Určování konfigurace geometrických isomerů	370
12.3. Fysikální vlastnosti geometrických isomerů	374
a) Dipólové momenty	374
b) Body tání, body varu, hustoty a indexy lomu	375
c) Síla kyselin	377
d) Ultrafialová spektra	378
e) Infračervená a Ramanova spektra	382
f) Spektra jaderné magnetické resonance	384
g) Rentgenová a elektronová difrakce	384

12.4. Relativní stability a vzájemná přeměna geometrických isomerů	385
a) Relativní stability isomerů <i>cis-trans</i>	385
b) Vzájemná přeměna geometrických isomerů	389
12.5. Stereochemie adičních reakcí acetylenů a jejich retrogrese	393
12.6. Stereochemie adičních reakcí olefinů	396
a) Hydrogenace	396
b) Elektrofilní adice	401
c) Molekulární adice	403
d) Radikálové adice	407
e) Adice karbenů a methylenů	411
f) Nukleofilní adice	412
12.7. Stereochemie nukleofilní substituce olefinických halogenidů	413
Literatura	416
13. Stereochemie trojvazného uhlíku	422
13.1. Úvod	422
13.2. Karboniové ionty	422
13.3. Radikály	430
13.4. Karbanionty	434
13.5. Stereochemie hydrogenolysy	442
13.6. Stereochemie radiolysy	445
Literatura	445
14. Optická otáčivost, optická rotační disperse a cirkulární dichroismus	449
14.1. Vztah mezi otáčivostí a konfigurací	449
a) Atomová asymetrie	452
b) Konformační asymetrie	454
c) Nasycené cyklické sloučeniny	457
d) Endocyklické olefiny	460
e) Závěr	463
14.2. Optická rotační disperse a cirkulární dichroismus	464
a) Podstata jevu a názvosloví	464
b) Hladké křivky	471
c) Rotační disperse ketonů	473
i. Struktura	474
ii. Konfigurace	477
iii. Konformace	478
iv. Nenasycené ketony a diketony	479
d) Pravidlo axiálního halogenketonu	479
e) Oktantové pravidlo	484
i. Konfigurace	486
ii. Konformace	486
f) Absolutní konfigurace	487
g) Tvorba ketalů	490
h) Jiné chromofory	491
Literatura	491

15. Stereoselektivní syntéza a stericky řízená polymerisace	495
15.1. Stereoselektivní syntéza	495
15.2. Stericky řízená polymerisace	506
Literatura	513
Slovníček	515
Rejstřík	519