

Obsah

1. Typy reakcí, reakčních komponent a jejich rozřídění	6
1.1. Formální kritérium pro klasifikaci reakcí	6
1.2. Typy reakčních komponent a způsob jejich vzniku jako další kritérium pro klasifikaci reakcí	6
1.2.1. Činidla vznikající přesunem elektronového páru	6
1.2.1.1. Nukleofilní činidla a jejich reaktivita	7
1.2.1.2. Elektrofilní činidla a jejich reaktivita	9
1.2.2. Činidla vznikající rozpojením vazebného elektronového páru	11
1.3. Rozřídění reakcí na základě jejich molekularity	12
1.4. Způsoby označení reakcí po jejich klasifikaci	13
1.4.1. Příklady, kdy je možno typ reakce z velké části klasifikovat na základě spekulace:	13
1.4.2. Příklady, kdy bez znalosti mechanismu nelze reakci jednoznačně klasifikovat	14
1.5. Nejčastější další způsoby označování organických reakcí	14
1.5.1. Kondenzace	15
1.5.2. Hydrolytické reakce	15
1.5.3. Štěpné reakce	16
1.5.4. Přesmyky	17
1.5.5. Redukce	20
1.5.6. Oxidace	21
1.6. Přehled nejdůležitějších metod sloužících k objasnění reakčního mechanismu	22
1.6.1. Volba vhodných reakčních komponent	23
1.6.2. Volba vhodného reakčního uspořádání	24
1.6.3. Izolace nebo důkaz meziprojektu	26
1.6.4. Metoda zkřížených reakcí	28
1.6.5. Použití značených sloučenin	29
1.7. Literatura	30
2. Mechanismus a syntetické využití nejdůležitějších organických reakcí	31
2.1. Adiční reakce	31
2.1.1. Elektrofilní adice (A_E)	31
2.1.1.1. Mechanismus A_E	31
2.1.1.1.1. Tranzitní stavy u A_E	31
2.1.1.1.2. Stereochemie A_E	34
2.1.1.1.3. Markovnikovo pravidlo	35
2.1.1.1.4. A_E na konjugované systémy	38
2.1.1.2. Syntetické využití A_E	41
2.1.1.2.1. A_E vedoucí k halogenderivátům	41
2.1.1.2.2. A_E vedoucí ke kyslíkatým derivátům	47
2.1.1.2.3. A_E vedoucí k sírným sloučeninám	50
2.1.1.2.4. A_E vedoucí k dusíkatým derivátům	53
2.1.1.2.5. Jiné A_E činidel odvozených od homologů atomu dusíku	54
2.1.1.2.6. Hydroborace	54
2.1.1.2.7. Alkoxymerkurace alkenů	55
2.1.1.2.8. A_E karbeniového iontu	56

2.1.2. Adice nukleofilní (A_N)	60
2.1.2.1. A_N na karbonylové sloučeniny	62
2.1.2.1.1. A_N na karbonylovou skupinu aldehydů a ketonů a jejich syntetické využití	63
2.1.2.1.1.1. A_N silných nukleofilů	64
2.1.2.1.1.2. A_N slabých nukleofilů	68
2.1.2.1.1.3. Aldolizace a aldolové kondenzace	93
2.1.2.1.1.4. A_N ylidů a příbuzných sloučenin	114
2.1.2.1.1.5. A_N na iminoderiváty aldehydů a ketonů	118
2.1.2.1.1.6. Acyloinová kondenzace	125
2.1.2.1.1.7. A_N založené na cyklickém přesunu hydridového iontu	127
2.1.2.1.2. A_N na karbonylovou skupinu karboxylových kyselin a jejich funkčních derivátů	135
2.1.2.1.2.1. A_N silných nukleofilů na karboxylové kyseliny a jejich estery	136
2.1.2.1.2.3. A_N karbaniontů vzniklých deprotonizací C-H kyselin na karbonylovou skupinu esterů	159
2.1.2.1.2.4. A_N karbaniontů na karbonylovou skupinu acylhalogenidů	167
2.1.2.1.2.5. A_N karbaniontů na karbonylovou skupinu anhydridů	170
2.1.2.1.3. A_N na karbonylovou skupinu funkčních derivátů kys. uhličitě	171
2.1.2.1.4. A_N na oxid uhelnatý	176
2.1.2.1.4.1. A_N kyslíkatých nukleofilů	177
2.1.2.1.4.2. A_N dusíkatých nukleofilů	177
2.1.2.1.4.3. A_N karbaniontů	177
2.1.2.2. A_N na trojnou vazbu nitrilů	178
2.1.2.2.1. A_N vedoucí ke karboxylovým kyselinám a jejich funkčním derivátům	178
2.1.2.2.1.1. A_N halogenvodíků	179
2.1.2.2.1.2. A_N vody	180
2.1.2.2.1.3. A_N H_2O_2	181
2.1.2.2.1.4. A_N H_2S	182
2.1.2.2.1.5. A_N alkoholů	182
2.1.2.2.1.6. A_N dusíkatých nukleofilů	184
2.1.2.2.2. A_N hydridového iontu	185
2.1.2.2.3. A_N karbaniontů na vazbu $R-C\equiv N$	186
2.1.2.2.3.1. Reakce nitrilů s organokovy	186
2.1.2.2.3.2. Bazicky katalyzované A_N C-H kyselin na nitrilovou skupinu	186
2.1.2.3. A_N na kumulované systémy	188
2.1.2.3.1. A_N na CO_2	189
2.1.2.3.1.1. A_N O-nukleofilů	189
2.1.2.3.1.2. A_N N-nukleofilů	189
2.1.2.3.1.3. A_N C-nukleofilů	189
2.1.2.3.2. A_N na CS_2	191
2.1.2.3.2.1. A_N O-nukleofilů	191
2.1.2.3.2.2. A_N N-nukleofilů	192
2.1.2.3.2.3. A_N organokovů	193
2.1.2.3.3. A_N na kumulovaný systém isokyanátů	193
2.1.2.3.4. A_N na kumulovaný systém isothiokyanátů	194
2.1.2.3.5. A_N na kumulovaný systém karbodiimidů	194
2.1.2.3.5.1. Přehled nejdůležitějších A_N na karbodiimidy	195

2.1.2.3.5.2. Využití karbodimidů v organické syntéze	195
2.1.2.3.6. A_N na kumulovaný systém ketenů	197
2.1.2.3.6.1. Přehled nejdůležitějších A_N na keteny	198
2.1.2.3.6.2. Příklady některých syntéz s využitím reaktivity ketenů	199
2.1.2.4. A_N na systémy, u nichž je karbonylová nebo nitrilová skupina konjugovaná s násobnou vazbou mezi atomy C	200
2.1.2.4.1. A_N silných nukleofilů	201
2.1.2.4.2. Kyselí katalyzované A_N	202
2.1.2.4.3. Bazicky katalyzované A_N slabých nukleofilů	203
2.1.2.4.4. Michaelova adice a příbuzné reakce	203
2.1.2.4.4.1. Kynoethylace	205
2.1.2.4.4.2. Michaelova adice malonesterů na estery kys. akrylové	205
2.1.2.4.4.3. Michaelova adice na nitroalkeny	206
2.1.2.4.4.4. Michaelova adice na acetylenické komponenty	206
2.1.2.4.4.5. Příklady syntéz, u kterých je Michaelova adice důležitou dílčí reakcí	206
2.1.2.5. A_N na chinoidní systémy	208
2.1.2.5.1. A_N na karbonylové skupině	208
2.1.2.5.2. A_N na dvojnou vazbu konjugovanou s karbonylem	209
2.1.2.6. A_N na izolovanou násobnou vazbu mezi atomy C	212
2.1.2.6.1. A_N na trojnou vazbu alkynů	213
2.1.2.6.2. A_N na dvojnou vazbu alkenů	213
2.1.2.7. A_N na vazbu N=O	215
2.1.2.7.1. A_N na dvojnou vazbu nitrososlučenin	216
2.1.2.7.1.1. A_N dusíkatých nukleofilů	216
2.1.2.7.1.2. A_N organokovů	217
2.1.2.7.1.3. A_N karbaniontů vzniklých z C-H kyselin účinkem bazí	218
2.1.2.7.2. A_N na dvojnou vazbu alkylnitritů	221
2.1.2.7.2.1. A_N organokovových činidel	221
2.1.2.7.2.2. A_N karbaniontů vzniklých deprotonizací C-H kyselin	221
2.1.2.7.2.3. A_N dusíkatých nukleofilů na π vazbu nitritů	223
2.1.2.7.3. A_N na dvojnou vazbu nitrosločenin	223
2.1.2.7.3.1. A_N organokovů, např. Grignardových činidel	224
2.1.2.7.3.2. A_N dusíkatých nukleofilů na nitrosločeniny	224
2.1.2.7.4. A_N na dvojnou vazbu alkylnitrátů	225
2.1.2.7.4.1. A_N karbaniontů	225
2.1.2.7.4.2. A_N dusíkatých nukleofilů	226
2.1.2.7.5. A_N na oxidy dusíku	226
2.1.2.7.5.1. A_N Grignardových sloučenin na oxid dusnatý	226
2.1.2.7.5.2. A_N Grignardových sloučenin na oxid dusičitý	227
2.1.2.8. A_N na násobnou vazbu mezi atomy dusíku	227
2.1.2.8.1. A_N na násobnou vazbu diazosločenin	227
2.1.2.8.1.1. A_N organokovů	227
2.1.2.8.1.2. A_N kyanidů	228
2.1.2.8.2. A_N na násobnou vazbu azidů	228

2.1.2.8.2.1. A _N organokovů	229
2.1.2.8.2.2. A _N nukleofilů vzniklých deprotonizací C-H kyselin	229
2.1.2.9. A _N na vazbu S=O	230
2.1.2.9.1. A _N Grignardových činidel na SO ₂	231
2.1.2.9.2. A _N Grignardových činidel na sulfoxidy	231
2.1.2.10. Pseudobazicita	231
2.1.2.10.1. Pseudobazicita u imoniových solí	232
2.1.2.10.1.1. Imoniový kationt není součástí cyklu	232
2.1.2.10.1.2. Imoniový kationt je součástí heterocyklu	233
2.1.2.10.2. Pseudobazicita u oxoniových solí	234
2.1.2.10.3. Pseudobazicita karbeniových solí	235
2.1.3. Radikálové adice (A_R)	236
2.1.3.1. Obecná charakteristika A _R	236
2.1.3.1.1. Radikálová činidla a jejich vznik	236
2.1.3.1.1.1. Tvorba radikálů homolytickým štěpením kovalentní vazby (bývá označována jako iniciace)	236
2.1.3.1.1.2. Tvorba radikálů redoxními reakcemi	236
2.1.3.1.1.3. Reakční komponenty s radikálovou povahou	237
2.1.3.1.2. Faktory ovlivňující průběh A _R	238
2.1.3.1.2.1. A _R málo reaktivních radikálů	238
2.1.3.1.2.2. A _R reaktivních radikálů	238
2.1.3.2. Některé důležitější A _R	240
2.1.3.2.1. A _R na vazbu C=C	240
2.1.3.2.1.1. A _R halogenů	240
2.1.3.2.1.2. A _R bromovodíku	241
2.1.3.2.1.3. A _R molekulárního kyslíku	242
2.1.3.2.1.4. A _R dusíkatých radikálů	242
2.1.3.2.1.5. A _R C-radikálů	243
2.1.3.2.1.6. A _R alkalických kovů	246
2.1.3.2.2. A _R na vazbu C≡C	246
2.1.3.2.3. A _R na aromatické systémy	247
2.1.3.2.3.1. A _R halogenů	247
2.1.3.2.3.2. A _R alkalických kovů	248
2.1.3.2.3.2. A _R na karbonylovou skupinu	248
2.1.3.2.4.1. A _R na karbonylovou skupinu aldehydů a ketonů	249
2.1.3.2.4.2. A _R na karbonylovou skupinu esterů karboxylových kyselin	251
2.1.3.2.4.3. A _R na chinoidní systémy	253
2.1.3.2.4.4. A _R na násobnou vazbu oxidu uhelnatého	254
2.1.4. Adice cyklické (A_C)	255
2.1.4.1. Typy cykloadičních reakcí, jejich obecná charakteristika a nejčastější způsoby jejich roztřídění.	255
2.1.4.1.1. Podle elektronových interakcí vedoucích ke vzniku a zániku vazeb	255
2.1.4.1.1.1. Pericyklické reakce	255
2.1.4.1.1.2. Cyklické adice probíhající nesoučinným mechanismem	257
2.1.4.1.2. Roztřídění A _C podle velikosti tranzitního cyklického stavu	257

2.1.4.1.3. Roztřídění A_C podle následné přeměny tranzitního cyklu	258
2.1.4.1.3.1. A_C , u nichž cyklický tranzitní stav přechází na stabilní cyklický produkt	258
2.1.4.1.3.2. A_C , u nichž cyklický tranzitní stav přechází na nestabilní cyklický produkt	258
2.1.4.1.3.3. A_C , u nichž cyklický tranzitní stav přechází na necyklický produkt	258
2.1.4.2. Některé důležitější cyklické adice	259
2.1.4.2.1. A_C s trojčlenným cyklem	259
2.1.4.2.1.1. A_C karbenů	259
2.1.4.2.1.2. A_C nitrenů na násobné vazby	263
2.1.4.2.1.3. A_C vedoucí k tvorbě oxiranového cyklu	265
2.1.4.2.2. A_C se čtyřčlenným tranzitním cyklem	266
2.1.4.2.2.1. Elektrocyklizace	266
2.1.4.2.2.2. Cykloadice [2+2]	267
2.1.4.2.3. Cykloadice s pětičlenným tranzitním cyklem	272
2.1.4.2.3.1. Intramolekulární adice	272
2.1.4.2.3.2. Cykloadice [4+1]	276
2.1.4.2.3.3. Cykloadice [3+2]	277
2.1.4.2.3.3.1. 1,3-dipolární cykloadice	278
2.1.4.2.3.3.2. A_C některých dalších tříatomových komponent	284
2.1.4.2.3.3.3. Příklady některých A_C , které lze k cykloadicím [3+2] zařadit spíše jen formálně	285
2.1.4.2.4. Cykloadice s šestičlenným tranzitním cyklem	286
2.1.4.2.4.1. Intramolekulární cykloadice	286
2.1.4.2.4.2. Cykloadice [5+1]	290
2.1.4.2.4.3. Cykloadice [4+2]	291
2.1.4.2.4.4. Cykloadice [3+3]	307
2.1.4.2.4.5. Cykloadice [2+2+2]	308
2.1.4.2.4.6. Cykloadice [6x1]	309
2.1.4.2.5. Cykloadice se sedmičlenným tranzitním stavem	310
2.1.4.2.6. Cykloadice s osmičlenným tranzitním stavem	312
2.1.4.2.7. Cykloadice probíhající za spoluúčasti 10 a více π elektronů	313
2.1.5. Literatura	315
2.1.5.1. Učebnice obsahující mimo jiné i tematiku adičních reakcí	315
2.1.5.2. Komentáře obsahující tematiku adičních reakcí	315
2.1.5.3. Přehledné referáty	316