

# Obsah

## I. Statická stereochemie

A. Prostorová stavba molekul organických látek . . . . .	13
Základní geometrické představy o chemické vazbě . . . . .	13
Délka vazby . . . . .	13
Valenční úhel . . . . .	13
Geometrická isomerie . . . . .	16
Geometrická isomerie na dvojně vazbě mezi dvěma atomy uhlíku . . . . .	16
Geometrická isomerie cyklických sloučenin . . . . .	17
Isomerie sloučenin s kumulovanými dvojnými vaz- bami . . . . .	19
Trojná vazba . . . . .	20
Geometrická isomerie na násobných vazbách mezi neuhlíkovými atomy . . . . .	20
Optická isomerie . . . . .	22
Základní představa . . . . .	22
Asymetrický uhlíkový atom . . . . .	24
Neuhlíkové asymetrické atomy . . . . .	32
Prvky symetrie vylučující optickou isomerii . . . . .	35
Optická isomerie u allenových derivátů . . . . .	37
Atropoisomerie . . . . .	38
Jiné druhy chiralit . . . . .	43
Chemické vzorce a molekulové modely . . . . .	44
Stereochemické názvosloví . . . . .	54
Štěpení racemátů na optické antipody . . . . .	64
B. Stanovení absolutní konfigurace . . . . .	72
Chemické postupy pro určení absolutní konfigurace . . . . .	72
Korelace . . . . .	72
Určení relativní konfigurace . . . . .	79
Metody založené na měření optické otáčivosti . . . . .	82
Fyzikální základy stáčení roviny polarizovaného světla . . . . .	83
Empirické zákonitosti mezi otáčivostí a strukturou . . . . .	86

Aplikace rotační disperze . . . . .	90
Oktantové pravidlo . . . . .	93
Jiné fyzikální metody vhodné pro určování konfigurace . . . . .	97
Studium Roentgenovými paprsky . . . . .	97
Kvazi-racemáty . . . . .	98
C. Konformační rozbor . . . . .	101
Konformace alifatických sloučenin . . . . .	102
Konformace cyklických sloučenin . . . . .	106
Konformace polycyklických sloučenin . . . . .	119
Stabilita vaničkové formy cyklohexanu . . . . .	125
Konformace částečně nenasyceného cyklohexanového kruhu . . . . .	127
Konformace jiných kruhů než šestičlenných . . . . .	128
Konformační vlivy působící na chemické vlastnosti . . . . .	134
Epimerizační reakce . . . . .	134
Reaktivita skupin v axiálních a ekvatoriálních polohách . . . . .	135
Tvorba nových asymetrických atomů . . . . .	139
Vliv konformace na tvorbu cyklických sloučenin . . . . .	140
Konformační vlivy působící na fyzikální vlastnosti . . . . .	142
Konformace makromolekul . . . . .	144

## II. Dynamická stereochemie

D. Stereochemický průběh substitučních reakcí . . . . .	149
Obecné poznámky k jejich mechanismu . . . . .	149
Substituční reakce u cyklických sloučenin . . . . .	160
Nukleofilní substituční reakce probíhající za spoluúčasti sousedních skupin . . . . .	162
Halogen jako sousední skupina . . . . .	164
Sousední skupiny obsahující atomy síry, kyslíku a dusíku . . . . .	166
Vliv sousední karboxylové skupiny . . . . .	168
Vliv sousední esterové a amidové skupiny . . . . .	170
Vliv sousední fenylové skupiny . . . . .	172
Vliv sousední dvojně vazby . . . . .	174
Vliv sousedního atomu vodíku a uhlovodíkového zbytku . . . . .	175
Stereochemický průběh molekulárních přesmyků . . . . .	175
Intramolekulární nukleofilní substituce . . . . .	179
Substituce na aromatickém jádru . . . . .	181
E. Stereochemický průběh eliminačních reakcí . . . . .	183
Obecné poznámky k mechanismu . . . . .	183

Vzájemná souvislost substitučních a eliminačních reakcí . . . . .	186
Orientace při eliminačních reakcích . . . . .	187
Dehydratace a dehydrohalogenace . . . . .	189
Dehalogenace . . . . .	194
Stereochemický průběh štěpení kvarterních amoniových zásad . . . . .	197
<i>cis</i> -Eliminace . . . . .	201
Pyrolytický rozklad esterů . . . . .	201
Pyrolytický rozklad amin-N-oxidů . . . . .	205
Jiné příklady <i>cis</i> -eliminací . . . . .	206
F. Stereochemický průběh adičních reakcí . . . . .	208
Obecné poznámky k mechanismu . . . . .	208
Iontové adiční reakce na dvojnou a trojnou vazbu mezi atomy uhlíku . . . . .	211
<i>trans</i> -Adice halogenů, kyseliny chlorné a bromné . . . . .	211
<i>trans</i> -Adice halogenvodíků a vody . . . . .	213
<i>cis</i> -Adice . . . . .	215
Radikálové adiční reakce na dvojnou a trojnou vazbu mezi atomy uhlíku . . . . .	222
Katalytická hydrogenace . . . . .	222
Radikálová adice sloučenin obsahujících v molekule brom . . . . .	223
Radikálová adice sloučenin obsahujících v molekule síru . . . . .	224
Sterický průběh adičních reakcí na karbonylové skupině . . . . .	226
G. Asymetrické reakce vedoucí k opticky aktivním sloučeninám . . . . .	231
Charakteristické znaky asymetrických reakcí . . . . .	231
Asymetrické reakce podmíněné přítomností asymetrického centra v molekule reagující látky . . . . .	235
Asymetrická reakce Reformatského . . . . .	243
Asymetrické adice na dvojnou vazbu mezi dvěma atomy uhlíku . . . . .	243
Asymetrické reakce podmíněné přítomností asymetrického atomu v molekule činidla . . . . .	245
Asymetrické reakce podmíněné účastí opticky aktivního katalyzátoru . . . . .	251
Asymetrické reakce podmíněné opticky aktivním rozpouštědlem . . . . .	253
Seznam doporučené literatury . . . . .	256

