

OBSAH

1.	PROSTOROVÁ STAVBA ORGANICKÝCH MOLEKUL	13
1.1	Chemická vazba	13
1.1.1	Energie vazby	13
1.1.2	Délka vazby	15
1.2	Valenční úhly	19
1.3	Efektivní objem atomů a skupin atomů	20
1.4	Van der Waalsovy poloměry	22
2.	FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ KOVALENTNÍ VAZBU	24
2.1	Polarita vazby	24
2.2	Indukční efekt	28
2.2.1	Přenos indukčního efektu	31
2.2.2	Hammettova rovnice	33
2.3	Konjugační efekt	35
2.3.1	Konjugace	36
2.3.2	Mezomerie	40
2.3.3	Efekty v nenasycených systémech	42
2.3.4	Hyperkonjugace	45
2.4	Sterický efekt	46
3.	ZPŮSOBY URČOVÁNÍ REAKČNÍHO MECHANISMU	48
3.1	Izolace a důkaz meziproductů	49
3.2	Volba vhodných reakčních komponent	52
3.3	Studium reakčních podmínek	55
3.4	Metoda „zkřížených“ reakcí	57
3.5	Kinetické studium reakce	59
3.6	Využití izotopů	63
3.6.1	Radioaktivní izotopy	64
3.6.2	Stabilní izotopy	65
3.6.3	Izotopové efekty	68
3.6.3.1	Hmotnostní diskriminace	68
3.6.3.2	Stereodiskriminace	70
3.6.4	Sekundární izotopový efekt	71
4.	FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ PRŮBĚH ORGANICKÝCH REAKCÍ	72
4.1	Teorie tranzitního stavu	72

4.2	Curtinův-Hammettův princip	76
4.3	Princip mikroskopické reverzibility	78
4.4	Reakce řízené kineticky a termodynamicky	79
4.5	Vliv rozpouštědla na průběh organických reakcí	81
4.5.1	Empirické vztahy zahrnující polaritu rozpouštědla	83
4.5.1.1	Hammettova rovnice a vliv rozpouštědla	83
5.	SUBSTITUČNÍ REAKCE	84
5.1	Nukleofilní substituční reakce na nasycených systémech	85
5.1.1	Monomolekulární a bimolekulární mechanismus	87
5.1.2	Kinetika substitučních reakcí	89
5.1.3	Sterický průběh monomolekulárních reakcí	90
5.1.4	Sterický průběh bimolekulárních reakcí	91
5.1.5	Substituční reakce u cyklických sloučenin	92
5.1.6	Faktory ovlivňující průběh substitučních reakcí	98
5.1.6.1	Struktura atakované molekuly	98
5.1.6.2	Vliv rozpouštědla	101
5.1.6.3	Vliv substituované skupiny X	103
5.1.6.4	Vliv nukleofilní částice Y	105
5.1.6.5	Vliv solí	107
5.1.7	Příklady substitučních reakcí	108
5.1.8	Substituční reakce probíhající za spoluúčasti sousedních skupin	116
5.1.8.1	Halogen jako sousední skupina	117
5.1.8.2	Sousední skupiny obsahující atomy síry, kyslíku a dusíku	118
5.1.8.3	Vliv sousední alkoxy skupiny	123
5.1.8.4	Vliv sousední karboxylové skupiny	124
5.1.8.5	Vliv sousední esterové a amidové skupiny	125
5.1.8.6	Vliv sousední fenylové skupiny	127
5.1.8.7	Vliv sousední dvojně vazby	128
5.1.8.8	Vliv sousedního atomu vodíku a uhlovodíkového zbytku	129
5.1.9	Intramolekulární substituční reakce	129
5.2	Elektrofilní substituční reakce na nasycených systémech	131
5.2.1	Mechanismus elektrofilní substituce na nasyceném atomu uhlíku	131
5.2.2	Organokovové sloučeniny	132
5.2.3	Výměna vodíku za kov	134
5.2.4	Halogenace aldehydů, ketonů, kyselin a nitrolátek	136
5.2.5	Bazicky katalyzovaná výměna vodíku za deuterium	138
5.2.6	Sterický průběh elektrofilních substitučních reakcí na nasyceném uhlíku	140
5.3	Elektrofilní substituce na nenasyčených systémech	143
5.4	Elektrofilní aromtická substituce	145
5.4.1	Aromatické sloučeniny	145
5.4.1.1	Aromatické monocyklické sloučeniny	145
5.4.1.2	Aromatické heterocyklické sloučeniny	148
5.4.1.3	Nealternující aromatické uhlovodíky	149
5.4.2	Vliv substituentů aromatické sloučeniny na směr a snadnost substituce	153
5.4.2.1	Vliv iontů, dipolárních substituentů	154
5.4.2.2	Orientující účinek formálně neutrálních skupin	155
5.4.2.3	Vliv substituentů na poměr substituce do polohy <i>ortho</i> a <i>para</i>	157
5.4.3	Substituční reakce u polycyklických uhlovodíků	158

5.4.4	Mechanismus elektrofilní substituce	160
5.4.5	Elektrofilní substituce u heterocyklických sloučenin	162
5.4.5.1	Šestičlenné heterocyklické sloučeniny s jedním heteroatomem	162
5.4.5.2	Šestičlenné heterocyklické sloučeniny s více heteroatomy	163
5.4.5.3	Pětičlenné heterocyklické sloučeniny s jedním heteroatomem	163
5.4.5.4	Pětičlenné heterocyklické sloučeniny s více heteroatomy	164
5.4.6	Nitrace	164
5.4.7	Halogenace	171
5.4.8	Sulfonace	173
5.4.9	Friedelova-Craftsova alkylace a acylace	176
5.4.10	Gattermannova-Kochova reakce	180
5.4.11	Gattermannova-Hoeschova reakce	180
5.4.12	Vilsmaierova-Haackova reakce	181
5.4.13	Chlormethylace	181
5.4.14	Mannichova reakce v aromatické řadě	182
5.4.15	Méně obvyklé typy aromatické elektrofilní substituce	182
5.4.15.1	Výměna vodíku za deuterium či tritium	182
5.5	Aromatická nukleofilní substituce	183
5.5.1	Monomolekulární nukleofilní aromatická substituce	183
5.5.2	Bimolekulární nukleofilní aromatická substituce	185
5.5.2.1	Faktory, které ovlivňují aromatickou nukleofilní substituci	188
5.5.3	Nukleofilní substituce u heterocyklických sloučenin	194
5.5.3.1	Reakce oniových solí aromatických heterocyklických sloučenin s nukleofilními činidly	196
5.5.4	Substituční reakce probíhající přes stadium arinu	201
5.6	Substituční reakce probíhající radikálovým mechanismem	204
5.6.1	Úvod	204
5.6.1.1	Sterická stavba volných radikálů	207
5.6.2	Alifatická radikálová substituce	207
5.6.2.1	Halogenace	207
5.6.2.2	Nitrace	211
5.6.2.3	Autooxidace	211
5.6.2.4	Desulfurace Raneyovým niklem	212
5.6.3	Aromatická radikálová substituce	213
5.6.3.1	Rozklad diazolátek	213
5.6.4	Heteroaromatická radikálová substituce	216
6.	ELIMINAČNÍ REAKCE	217
6.1	Heterolytické eliminační reakce	217
6.1.1	Mechanismus a kinetika eliminací E_1	217
6.1.1.1	Vzájemná souvislost mezi monomolekulárními substitučními a eliminačními reakcemi	219
6.1.1.2	Stereochemie monomolekulárních eliminačních reakcí	220
6.1.2	Mechanismus a kinetika eliminací E_2	222
6.1.2.1	Vztahy mezi bimolekulární eliminací a substitucí	225
6.1.2.2	Stereochemie bimolekulární eliminace	228
6.1.3	Eliminace probíhající karbaniontovým mechanismem	233
6.1.4	Orientace při β -eliminačních reakcích	236
6.1.4.1	Hofmannovo pravidlo	237
6.1.4.2	Zajcevovo pravidlo	239

6.1.4.3	Novější výklad orientačních pravidel	241
6.1.4.4	Sterická teorie orientace při eliminačních reakcích	242
6.1.5	Příklady eliminačních reakcí, při nichž vzniká dvojná vazba mezi atomy uhlíku	246
6.1.5.1	Bazicky katalyzované eliminační reakce	246
6.1.5.2	Kysele katalyzovaná dehydratace alkoholů	251
6.1.5.3	Dehalogenace a přibuzné reakce	252
6.1.6	Vznik trojné vazby mezi dvěma atomy uhlíku	255
6.1.7	Eliminace, při nichž vznikají násobné vazby mezi uhlíkem a jinými atomy	257
6.1.7.1	Eliminace vedoucí ke vzniku karbonylové skupiny	257
6.1.7.2	Vznik dvojně a trojně vazby mezi uhlíkem a dusíkem	259
6.1.8	Reakce, při nichž eliminované skupiny nejsou na sousedních atomech.	261
6.1.8.1	α -Eliminace	261
6.1.8.2	α' , β -Eliminace	266
6.1.8.3	Transanulární eliminace	267
6.1.9	Ostatní eliminace	269
6.1.10	Štěpné heterocyklické eliminační reakce	270
6.1.10. 1	Olefinotvorné štěpné reakce	271
6.1.10.2	Štěpné reakce vedoucí k iminům a nitrilům	276
6.1.10.3	Štěpení za vzniku karbonylové skupiny	277
6.1.10.4	Štěpné reakce na α -uhlíku	279
6.2	Pyrolytické <i>syn</i> -eliminace	280
6.2.1	Pyrolýza esterů	280
6.2.2	Pyrolýza xanthátů	283
6.2.3	Pyrolýza amin-N-oxidů	284
6.2.4	Pyrolýza sulfoxidů	285
6.2.5	Pyrolýza halogenderivátů	286
6.2.6	Ostatní pyrolytické <i>syn</i> -eliminace	287
7.	ADIČNÍ REAKCE	288
7.1	Iontové adiční reakce na násobných vazbách mezi atomy uhlíku	288
7.1.1	Elektrofilní adice na vazbách $C=C$	290
7.1.1.1	Orientace při adičních reakcích na vazby $C=C$	291
7.1.1.2	Sterický průběh adičních reakcí na vazby $C=C$	293
7.1.1.3	Kysele katalyzovaná hydratace olefinů	293
7.1.1.4	Adice halogenovodíků	295
7.1.1.5	Adice halogenů, kyseliny chlorné a kyseliny bromné	299
7.1.1.6	Adice dusíkatých činidel	304
7.1.1.7	Adice sulfenylhalogenidů	305
7.1.1.8	Adice karboniových iontů	305
7.1.1.9	Adice acylových iontů	306
7.1.2	Nukleofilní adice na vazbách $C=C$	307
7.1.3	Adiční reakce na vazbách $C\equiv C$	308
7.1.3.1	Adice vody	308
7.1.3.2	Adice alkoholů a kyselin	309
7.1.3.3	Adice halogenovodíků	309
7.1.3.4	Adice halogenů	310
7.1.3.5	Sterický průběh adičních reakcí na trojnou vazbu	310
7.1.4	Adiční reakce na konjugovaném systému dvojných vazeb	311
7.1.5	Adiční reakce na kumulovaném systému dvojných vazeb	314

7.1.6	<i>cis</i> -Adice na olefiny	315
7.1.6.1	Hydroxylace dvojn� vazby	315
7.1.6.2	Epoxidace dvojn� vazby	317
7.1.6.3	Hydroborace olefinů	319
7.1.7	Cykloadi�n� reakce	320
7.1.7.1	Adice karben�	321
7.1.7.2	Adice dihalogenkarben�	323
7.1.8	Dielsova-Alderova reakce	326
7.1.9	1,3-Dipol�rn� adice	332
7.2	Radik�lov� adicn� reakce na násobných vazbách mezi atomy uhlíku	336
7.2.1	Katalytick� hydrogenace	336
7.2.2	Průběh radikálových reakcí	337
7.2.3	Orientace při homolytick�ch reakcích	339
7.2.4	Adice bromovodíku	339
7.2.5	Adice halogenů	342
7.2.6	Adice sloučenin obsahujících s�ru	343
7.2.7	Adice kysli�nku dusi�t�ho	344
7.2.8	Adice polyhalogenmethanu	344
7.2.9	Adice aldehydů	346
7.3	Nukleofilní adicn� reakce na polárních vazbách	346
7.3.1	Adicn� reakce na karbonylov� skupině	346
7.3.1.1	Faktory, které ovlivn�j� reaktivitu karbonylov� skupiny	347
7.3.1.2	Kysel� a bazick� katal�za při adici na karbonylovou skupinu	350
7.3.1.3	Adice vody a alkoholů	352
7.3.1.4	Adice halogenovodíků	354
7.3.1.5	Adice sirovodíku, merkaptanů a kyselého siřičitanu sodného	355
7.3.1.6	Reakce s dusíkatými sloučeninami	355
7.3.1.7	Vznik kyanhydrin�	356
7.3.1.8	Redukce kovy	357
7.3.1.9	Wolfova-Ki�znerova redukce	359
7.3.1.10	Redukce komplexními hydridy	360
7.3.1.11	Meerweinova-Ponndorfova-Verleyova redukce a Oppenauerova oxidace	366
7.3.1.12	Redukce Grignardovými �inidly	367
7.3.1.13	Cannizzarova reakce	368
7.3.1.14	Ti��enkov� reakce	369
7.3.1.15	Reakce karbonylov� skupiny s karbanionty	370
7.3.1.16	Reakce organokovových činidel s karbonylovou skupinou	370
7.3.1.17	Aldolizace	371
7.3.1.18	Reakce esterů s karbanionty	375
7.3.1.19	Perkinova reakce	377
7.3.1.20	Ivanovova reakce	378
7.3.1.21	Benzoinov� kondenzace	378
7.3.1.22	Acyloinov� kondenzace	380
7.3.2	Adicn� reakce na α,β -nenасыen� aldehydy, ketony, nitrily a deriváty kyselin	380
7.3.2.1	Adice kyselého siřičitanu sodného a kyanovodíku	381
7.3.2.2	Michaelova adice	381
7.3.2.3	Kyanoethylace	383
7.3.2.4	Adice organokovových činidel	383
7.3.2.5	Redukce komplexními hydridy	384

7.3.2.6	Adice vody, alkoholů a dusíkatých činidel	384
7.3.3	Reakce karboxylových kyselin a jejich derivátů	385
7.3.3.1	Esterifikace a hydrolyza esterů, probíhající za štěpení vazby acyl—kyslík	387
7.3.3.2	Esterifikace a hydrolyza esterů, probíhající za štěpení vazby alkyl—kyslík	390
7.3.3.3	Vznik a hydrolyza amidů	392
7.3.4	Adiční reakce na vazbě $C=N$	393
7.4	Reakce enaminů	395
7.4.1	Reakce elektrofilních činidel s dvojnou vazbou enaminů	396
7.4.2	Reakce solí enaminů s nukleofilními činidly	398
7.5	Adiční reakce na nitrilové skupině $C\equiv N$	400
8.	MOLEKULÁRNÍ PŘESMYKY	402
8.1	Přesmyky v nasycených systémech	402
8.1.1	Nukleofilní přesmyky	402
8.1.1.1	Wagnerovy-Meerweinovy přesmyky	403
8.1.1.2	Retropinakolinový přesmyk	404
8.1.1.3	Izomerace uhlovodíků	407
8.1.1.4	Děmjanovův přesmyk	408
8.1.1.5	Pinakolinový přesmyk	408
8.1.1.6	Izomerace aldehydů a ketonů	414
8.1.1.7	Izomerace epoxidů	416
8.1.1.8	Přesmyk Favorského	418
8.1.1.9	Přesmyk α -aminoketonů	422
8.1.1.10	Beckmannův přesmyk	422
8.1.1.11	Reakce azoimidů s karbonylovými sloučeninami (Schmidtova reakce)	428
8.1.1.12	Reakce diazometanu s karbonylovými sloučeninami	430
8.1.1.13	Wolffův přesmyk	433
8.1.1.14	Bayerova-Villigerova reakce	435
8.1.1.15	Hofmannovo odbourání amidů kyselin	438
8.1.1.16	Lossenovo odbourání hydroxamových kyselin	442
8.1.1.17	Curtiovo odbourání azidů kyselin	442
8.1.1.18	Schmidtovo odbourání kyselin	443
8.1.1.19	Benzilový přesmyk	444
8.1.2	Elektrofilní přesmyky	445
8.1.2.1	Stevensův přesmyk	445
8.1.2.2	Sommeletův přesmyk	447
8.1.2.3	Wittigův přesmyk	448
8.1.3	Radikálové přesmyky	448
8.1.3.1	Wielandův přesmyk	450
8.2	Přesmyky v nenasycených systémech	451
8.2.1	Allylový přesmyk	451
8.2.1.1	Substituce a izomerace allylových halogenidů	453
8.2.1.2	Substituce a izomerace allylových alkoholů	454
8.2.1.3	Izomerace allyletherů	456
8.2.2	Claisenův přesmyk	457
8.2.3	Tiffeneauův přesmyk	459
8.3	Přesmyky v aromatických systémech	460
8.3.1	Nukleofilní přesmyky	460
8.3.1.1	Bambergerův přesmyk	460

8.3.2	Elektrofilní přesmyky	461
8.3.2.1	Ortonův přesmyk	462
8.3.2.2	Fischerův-Heppův přesmyk	463
8.3.2.3	Přesmyk diazoaminosloučenin	463
8.3.2.4	Hofmannův-Martiův přesmyk	464
8.3.2.5	Přesmyky N-arylamidů	464
8.3.2.6	Friesův přesmyk	465
8.3.2.7	Přesmyk při Reinerově-Tiemannově reakci	466
8.3.3	Intramolekulární přesmyky	467
8.3.3.1	Přesmyk nitroanilinů	468
8.3.3.2	Přesmyky arylsulfamových kyselin	468
8.3.3.3	Přesmyky aromatických hydrazinů a azoxysloučenin	469
8.3.3.4	Benzinový přesmyk	469
	Doporučená literatura	472
	Rejstřík	474