

SPIS TREŚCI

CZĘŚĆ I	13
1. Struktura i mechanizm	13
1.1. Reakcja von Richtera	14
1.2. Reaktywne produkty pośrednie	17
1.3. Korelacje stereochemiczne	21
1.4. Literatura uzupełniająca	23
2. Badania kinetyczne	24
2.1. Równania kinetyczne	24
2.1.1. Rząd reakcji	24
2.1.2. Równania kinetyczne w postaci całkowitej	25
2.2. Kinetyka reakcji złożonych	27
2.2.1. Reakcje następcze	27
2.2.2. Reakcje konkurencyjne	30
2.2.3. Reakcje łańcuchowe	32
2.2.4. Dane z analizy reakcji odwrotnych	33
2.2.5. Autokataliza	34
2.3. Teoria absolutnych szybkości reakcji	35
2.3.1. Równanie Arrheniusa	35
2.3.2. Teoria zderzeń	35
2.3.3. Teoria stanu przejściowego (kompleksu aktywnego)	36
2.4. Kinetyczne efekty izotopowe	40
2.4.1. Pierwotne kinetyczne efekty izotopowe	40
2.4.2. Wtórne kinetyczne efekty izotopowe	45
2.5. Literatura uzupełniająca	46
3. Liniowa zależność energii Gibbsa	48
3.1. Równanie Hammetta	48
3.1.1. Wartości σ i ρ	51
3.1.2. Nieliniowe wykresy Hammetta	52
3.2. Efekty polarne i mezomeryczne	58
3.2.1. Rozszerzone podejście Hammetta	60
3.2.2. Wieloparametrowe równania efektów podstawnikowych	61
3.2.3. Interpretacja parametrów polarnych i mezomerycznych	64

3.2.4. Równanie Dewara-Grisdale'a	65
3.2.5. Teoretyczne badania efektów podstawnikowych	66
3.3. Efekty steryczne: równania Tafta	67
3.4. Liniowa zależność energii Gibbsa i badania stanu przejściowego	69
3.5. Tablice stałych podstawnikowych	72
3.6. Literatura uzupełniająca	74
4. Kwasy i zasady	76
4.1. Roztwory rozcieńczone	76
4.1.1. Moc kwasów i zasad	76
4.1.2. Wyrównujący wpływ rozpuszczalnika	78
4.1.3. Bufory	79
4.2. Kataliza kwasowa i zasadowa	79
4.2.1. Specyficzna kataliza kwasowa lub zasadowa	80
4.2.2. Ogólna kataliza kwasowa lub zasadowa	81
4.2.3. Relacje Brønsteda	84
4.3. Funkcje kwasowości	88
4.3.1. Skala H_0	88
4.3.2. Inne funkcje kwasowości	91
4.3.3. Związki między funkcjami kwasowości	93
4.3.4. Funkcje kwasowości a szybkości reakcji	96
4.3.5. Środowiska silnie zasadowe	97
4.4. Literatura uzupełniająca	98
5. Środowisko reakcji	99
5.1. Solwatacja	99
5.1.1. Siły międzycząsteczkowe	99
5.1.2. Solwatacja jonów	100
5.1.3. Solwatacja cząsteczek obojętnych elektrycznie	102
5.1.4. Termodynamika solwatacji	102
5.1.5. Wpływ solwatacji na szybkość reakcji	104
5.2. Empiryczne korelacje efektów rozpuszczalnikowych	107
5.3. Efekty izotopowe rozpuszczalnika	113
5.4. Efekty kinetyczne elektrolitów	115
5.5. Literatura uzupełniająca	117
6. Metody orbitali cząsteczkowych	119
6.1. Teoria zaburzeń	119
6.1.1. Oddziaływania dwóch orbitali	119
6.1.2. Dwucentrowe wiązania zlokalizowane	121
6.1.3. Sprzężenie i delokalizacja	123
6.2. Węglowodory przemienne	125
6.2.1. Tworzenie par orbitali	125
6.2.2. Właściwości węglowodorów przemiannych	127
6.3. Układy heteroatomowe	132
6.4. Teoria zaburzeń a reaktywność	133
6.4.1. Graniczne orbitale cząsteczkowe i efekty kulombowskie	133
6.4.2. Miękkie i twarde kwasy i zasady	136
6.4.3. Efekty stereoelektronowe	138
6.5. Literatura uzupełniająca	140

CZĘŚĆ II	141
7. Substytucja nukleofilowa w układach alifatycznych	141
7.1. Mechanizmy S_N1 i S_N2	141
7.1.1. Kryteria mechanizmu S_N2	141
7.1.2. Kryteria mechanizmu S_N1	143
7.2. Pary jonowe	145
7.3. Rozgraniczenie mechanizmów	149
7.3.1. Solwoliza substratów alkilowych	149
7.3.2. Reakcje pierwszorzędowych pochodnych benzytowych	153
7.3.3. Czy istnieje granica między mechanizmami S_N1 i S_N2 ?	156
7.4. Wpływ efektów strukturalnych i rozpuszczalnikowych na mechanizm	157
7.4.1. Struktura substratu	157
7.4.2. Rola grupy opuszczającej (nukleofuga)	159
7.4.3. Rola nukleofila	161
7.5. Inne mechanizmy S_N	164
7.5.1. Mechanizm S_Ni	164
7.5.2. Przegrupowanie allylowe S_N'	164
7.5.3. Udział grup sąsiadujących	165
7.6. Literatura uzupełniająca	171
8. Reakcje eliminacji	172
8.1. Problem zmienności mechanizmów E1-E2-E1cB	172
8.1.1. Charakterystyka mechanizmów E1 i E2	173
8.1.2. Charakterystyka mechanizmu E1cB	173
8.1.3. Zmienny stan przejściowy w mechanizmie E2	175
8.2. Stereochemia	178
8.2.1. Stereochemia eliminacji E2	178
8.2.2. Stereochemia mechanizmów E1 i E1cB	181
8.3. Struktura produktów	182
8.3.1. Położenia wiązania etylenowego	182
8.3.2. Orientacja geometryczna	184
8.4. Równowaga między eliminacją a substytucją	185
8.5. Mechanizm E2C	186
8.6. Eliminacje pirolityczne	188
8.7. Literatura uzupełniająca	190
9. Addycja (przyłączenie) do wiązań podwójnych węgiel-węgiel	191
9.1. Addycja elektrofilowa	191
9.1.1. Addycja bromu	191
9.1.2. Addycja chloru	196
9.1.3. Addycja chlorowodoru i bromowodoru	197
9.1.4. Orientacja: reguła Markownikowa	198
9.2. Addycja rodnikowa	199
9.3. Addycja nukleofilowa	201
9.4. Borowodorowanie	202
9.5. Literatura uzupełniająca	204
10. Substytucja elektrofilowa w układach aromatycznych	206
10.1. Nitrowanie	206
10.1.1. Natura czynnika elektrofilowego	206
10.1.2. Kompleks (kation) Whelanda	208
10.1.3. Kierunek ataku i reaktywność	208

10.1.4. Selektywność a natura stanu przejściowego	210
10.1.5. Kontrola zderzeniowa (kontrola mikroskopowo-dyfuzyjna)	213
10.1.6. Nitrowanie w bezwodniku octowym	216
10.1.7. Nitrowanie poprzez nitrozowanie	218
10.1.8. Mechanizm <i>ipso</i> nitrowania oraz addycji–eliminacji	218
10.2. Inne reakcje substytucji elektrofilowej	222
10.2.1. Fluorowcowanie	222
10.2.2. Sulfonowanie	224
10.2.3. Reakcje Friedla–Craftsa	225
10.2.4. Reakcje sprzęgania soli diazoniowych	227
10.3. Udziały substytucji w położeniach <i>orto</i> i <i>para</i>	229
10.4. Reaktywność aromatycznych substratów policyklicznych	231
10.5. Literatura uzupełniająca	234
11. Addycja do grupy karbonylowej i reakcje pokrewne	235
11.1. Prosta addycja	235
11.2. Addycja poprzedzająca substytucję: acetale	237
11.2.1. Hydroliza acetalu do hemiacetalu: specyficzna kataliza kwasowa	237
11.2.2. Hydroliza acetalu do hemiacetalu: ogólna kataliza kwasowa	239
11.2.3. Hydroliza hemiacetali	242
11.3. Addycja poprzedzająca eliminację: iminy	243
11.3.1. Profil reakcji: szybkość a pH; etap limitujący szybkość	244
11.3.2. Kataliza	245
11.4. Reakcja (kondensacja) aldolowa	248
11.5. Literatura uzupełniająca	251
12. Hydroliza estrów kwasów karboksylowych	252
12.1. Klasyfikacja Ingolda	252
12.1.1. Mechanizmy $A_{AC}2$	253
12.1.2. Mechanizmy reakcji A_L	256
12.1.3. Mechanizm $A_{AC}1$	258
12.1.4. Mechanizm nie objęty klasyfikacją Ingolda: $E1cB$	259
12.2. Kataliza	260
12.2.1. Reakcje w roztworach silnie kwasowych	260
12.2.2. Ogólna kataliza zasadowa i nukleofilowa; hydroliza w środowisku obojętnym	264
12.2.3. Kataliza wewnątrzcząsteczkowa	268
12.3. Literatura uzupełniająca	270
13. Substytucja nukleofilowa w układach aromatycznych	272
13.1. Mechanizm Meisenheimera	272
13.1.1. Kinetyka a kataliza zasadowa	273
13.1.2. Efekty grup opuszczających	275
13.1.3. Grupy aktywujące	277
13.1.4. Nukleofilowość	278
13.2. Mechanizm S_N1	279
13.2.1. Wymiana grupy diazoniowej według mechanizmu S_N1	280
13.2.2. Mechanizmy pokrewne i konkurujące	281
13.3. Mechanizm arynowy	282
13.3.1. Efekty grup opuszczających	283
13.3.2. Wpływ podstawników na tworzenie arynow	284
13.3.3. Wpływ podstawników w reakcjach addycji do arynow	284
13.4. Mechanizmy rodnikowe	286
13.4.1. Reakcja Sandmeyera	286

13.4.2. Mechanizm $S_{RN}1$	287
13.5. Literatura uzupełniająca	288
14. Przegrupowania cząsteczkowe	290
14.1. Przegrupowania między- i wewnątrzcząsteczkowe	290
14.1.1. Procesy międzycząsteczkowe: przegrupowanie Ortona	291
14.1.2. Procesy wewnątrzcząsteczkowe: przegrupowanie benzydynowe	292
14.1.3. Procesy pericykliczne: przegrupowanie Claisena	296
14.2. Przegrupowania uzgodnione i nieuzgodnione: przesunięcia 1,2	298
14.2.1. Przegrupowanie pinakolinowe i reakcje pokrewne	298
14.2.2. Przegrupowanie Beckmanna	303
14.2.3. Przegrupowanie „nitrenowe”	304
14.3. Spór o nieklasyczne jony karboniowe	307
14.3.1. Nieklasyczne produkty pośrednie i udział σ	307
14.3.2. Układ 2-norbornylowy	308
14.3.3. Migracje grupy metylowej i wodoru	312
14.4. Literatura uzupełniająca	314
15. Substytucja rodnikowa w układach alifatycznych	316
15.1. Charakterystyka reakcji rodnikowych	316
15.2. Reakcje S_H2	318
15.3. Kinetyka fluorowcowania związków alifatycznych	319
15.4. Reakcje oderwania wodoru	320
15.4.1. Struktura substratu	320
15.4.2. Wpływ atakującego rodnika	321
15.4.3. Oddziaływania polarne między rodnikiem a substratem	322
15.4.4. Efekty rozpuszczalnikowe	325
15.5. Literatura uzupełniająca	325
16. Reakcje pericykliczne	326
16.1. Reakcje cykliczne uzgodnione i nieuzgodnione	326
16.2. Zachowanie symetrii orbitali	331
16.2.1. Reakcje elektrocykliczne	331
16.2.2. Procesy cykloaddycji i cykloeliminacji	336
16.2.3. Przegrupowania sigmatropowe	342
16.3. Zastosowania metody orbitali granicznych: cykloaddycje	344
16.3.1. Reguły Woodwarda-Hoffmanna	344
16.3.2. Dalsze aspekty stereochemiczne	346
16.3.3. Reaktywność substratów w reakcjach Dielsa-Aldera	347
16.3.4. Regioselektywność w reakcjach Dielsa-Aldera i innych cykloaddycjach	348
16.4. Aromatyczny kompleks aktywny	350
16.4.1. Reakcje pericykliczne w stanie podstawowym	351
16.4.2. Reguła Evansa w reakcjach fotochemicznych	353
16.5. Inne reakcje pericykliczne	354
16.5.1. Izomery walencyjne benzeny	354
16.5.2. Cykloaddycje $[2+2]$ kumulenów	355
16.5.3. Addycja enowa i fragmentacja retroenowa	356
16.6. Literatura uzupełniająca	358
Literatura przeglądowa i źródłowa	360
Skorowidz	377