

Przemysław Mastalerz

Chemia organiczna

W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat w literaturze światowej pojawiła się wiele nowych podręczników chemii organicznej na poziomie akademickim, ale nie było wśród nich podręcznika polskiego. Nasi studenci mieli w tym zakresie trudności z korzystaniem z literatury oryginalnej, tłumaczonej na język polski, jednakże ich nakłady zostały szybko wyczerpane. W tej sytuacji studenci odczuwali dotkliwie brak książki do nauki chemii organicznej, przedmiot podstawowego nie tylko na studiach chemicznych, lecz także farmaceutycznych i biologicznych. Z tego powodu chętnie pojawiał się w sprzedaży podręcznik chemii organicznej. Inną przyczyną był zanęty napływ podręczników odwołań do wszystkich opublikowanych dotychczas, oryginalnych i tłumaczonych, a więc i polskiej literatury. Obecnie w podręcznikach akademickich, oprócz ogólnego wprowadzenia do wykładu na pierwszy plan mechanizmów reakcji organicznych, podano również strukturalną, a jednocześnie nową wagę mającą podać ostateczny obraz struktury budowy cząsteczek. Wobec konieczności utrzymania rozmiarów podręcznika w rozsądnych granicach, konieczne stało się pominięcie części opisowych części materiału, szczególnie w zakresie przykładów, metod otrzymywania i zastosowań praktycznych.

W podręczniku, który obecnie oddaje pod krytykę Czytelników, oprócz ogólnego wprowadzenia do mechanizmów reakcji i metod spektroskopowych z jednoczesnym uwzględnieniem znaczącej części merytorycznego materiału opisowego. Można mieć tylko nadzieję, że przedstawienie różnych aspektów chemii organicznej, łącznie z jej rolą w wykładach, przyczyni się do lepszego zrozumienia i przyswojenia materiału. Mimo skrócenia materiału, dzięki czemu w tabelkach, książka nie powinna być zbyt gruba, a jednocześnie, jak każda z poprzednich, powinna być ciekawa i wartościowa. Wskazujemy na to, że jest to podręcznik, który może być używany przez studentów i wykładowców.

Pracownicy materialu składowali się na współpracę chemików, w tym także i tych, którzy nie byli chemikami. Państwowe Wydawnictwo Naukowe • Warszawa 1986

PW

Spis treści

Przedmowa 5

1 Teorie, metody i problemy chemii organicznej 7

- 1.1. Chemia organiczna jako chemia związków węgla 8
- 1.2. Teoria strukturalna 9
- 1.3. Chemiczne dowody budowy związków organicznych 13
- 1.4. Budowa przestrzenna związków organicznych 16
- 1.5. Izomeria związków organicznych 19
- 1.6. Budowa elektronowa związków organicznych 29
- 1.7. Fizyczne metody ustalania budowy związków organicznych 38
- 1.8. Zadania 55

2 Łańcuchowe węglowodory nasycone (alkany) 57

- 2.1. Budowa i nomenklatura alkanów 57
- 2.2. Budowa przestrzenna alkanów 65
- 2.3. Budowa a właściwości fizyczne alkanów 72
- 2.4. Ogólna charakterystyka właściwości chemicznych alkanów 76
- 2.5. Utlenianie alkanów 78
- 2.6. Halogenowanie alkanów 81
- 2.7. Wolne rodniki alkilowe 89
- 2.8. Piroлиза alkanów 95
- 2.9. Występowanie alkanów w przyrodzie 97
- 2.10. Otrzymywanie alkanów 98
- 2.11. Analiza alkanów 101
- 2.12. Zadania 106

3 Pierścieniowe węglowodory nasycone (cykloalkany) 108

- 3.1. Budowa i nomenklatura cykloalkanów 108
- 3.2. Budowa przestrzenna cykloalkanów 111
- 3.3. Budowa a właściwości fizyczne cykloalkanów 121
- 3.4. Właściwości chemiczne cykloalkanów 123
- 3.5. Właściwości chemiczne cyklopropanu 126
- 3.6. Występowanie cykloalkanów w przyrodzie 128
- 3.7. Chemiczna synteza cykloalkanów 128
- 3.8. Analiza cykloalkanów 132
- 3.9. Zadania 133

4 Węglowodory nienasycone 135

- 4.1. Budowa i nomenklatura węglowodorów nienasyconych 135
- 4.2. Budowa elektronowa węglowodorów nienasyconych 141
- 4.3. Budowa a właściwości fizyczne węglowodorów nienasyconych 148
- 4.4. Ogólna charakterystyka właściwości chemicznych węglowodorów nienasyconych 151
- 4.5. Reakcje uwodornienia alkenów 153
- 4.6. Elektrofilyne przyłączanie do alkenów. Karbokationy 156
- 4.7. Elektrofilyne przyłączanie do dienów. Mezomeryczna stabilizacja karbokationu alilowego 161
- 4.8. Alkilowanie węglowodorów nienasyconych 164
- 4.9. Polimeryzacja alkenów 167

- 4.10. Reakcje podstawienia w alkenach. Pozycja alilowa 170
- 4.11. Utlenianie węglowodorów nienasyconych 172
- 4.12. Właściwości chemiczne węglowodorów z wiązaniem potrójnym 176
- 4.13. Cyklooligomeryzacja i dysproporcjonowanie 178
- 4.14. Reakcje pericykliczne 180
- 4.15. Występowanie węglowodorów nienasyconych w przyrodzie 191
- 4.16. Otrzymywanie i zastosowanie węglowodorów nienasyconych 193
- 4.17. Analiza węglowodorów nienasyconych 198
- 4.18. Zadania 205

5 Węglowodory aromatyczne (areny) 209

- 5.1. Budowa i nomenklatura węglowodorów aromatycznych 209
- 5.2. Budowa benzenu 219
- 5.3. Reguła Hückela 224
- 5.4. Właściwości annulonów 227
- 5.5. Aromatyczne kationy i aniony 229
- 5.6. Budowa a właściwości fizyczne węglowodorów aromatycznych 232
- 5.7. Właściwości chemiczne węglowodorów aromatycznych.
Podstawienie elektrofilowe w pierścieniu aromatycznym 233
- 5.8. Podstawienie elektrofilowe w skondensowanych układach aromatycznych 237
- 5.9. Podstawienie elektrofilowe w alkilowych pochodnych benzenu.
Wpływ skierowujący podstawników 241
- 5.10. Redukcja węglowodorów aromatycznych 246
- 5.11. Utlenianie węglowodorów aromatycznych 247
- 5.12. Chlorowanie węglowodorów aromatycznych. Pozycja benzykowa 249
- 5.13. Rodnik trifenylometylowy 251
- 5.14. Właściwości biologiczne węglowodorów 254
- 5.15. Występowanie węglowodorów aromatycznych w przyrodzie 255
- 5.16. Otrzymywanie węglowodorów aromatycznych 256
- 5.17. Analiza węglowodorów aromatycznych 262
- 5.18. Zadania 271

6 Organiczne związki fluorowców 276

- 6.1. Budowa i nomenklatura halogenopochodnych węglowodorów 276
- 6.2. Budowa a właściwości fizyczne halogenopochodnych 282
- 6.3. Właściwości chemiczne halogenopochodnych węglowodorów 284
- 6.4. Postawienie nukleofilowe przy nasyconym atomie węgla. Mechanizm S_N1 i S_N2 286
- 6.5. Budowa przestrzenna a trwałość karbokationów 289
- 6.6. Stereochemia podstawienia nukleofilowego 291
- 6.7. Wpływ budowy substratów i warunków reakcji na przebieg podstawienia nukleofilowego 294
- 6.8. Reakcje eliminacji 299
- 6.9. Reakcje α -eliminacji. Otrzymywanie i właściwości karbenów 303
- 6.10. Reaktywność halogenopochodnych alilowych, benzykowych i winylowych 306
- 6.11. Wymiana fluorowca w układzie aromatycznym 308
- 6.12. Wpływ fluorowca na szybkość i kierunek podstawienia elektrofilowego
w układach aromatycznych 312
- 6.13. Występowanie w przyrodzie i właściwości biologiczne halogenopochodnych węglowodorów 313
- 6.14. Otrzymywanie i zastosowanie halogenopochodnych węglowodorów 315
- 6.15. Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie fluorowych pochodnych węglowodorów 319
- 6.16. Analiza halogenopochodnych węglowodorów 321
- 6.17. Zadania 327

7 Związki metaloorganiczne 331

- 7.1. Nomenklatura związków metaloorganicznych 332
- 7.2. Charakter wiązań węgiel-metal a właściwości fizyczne związków metaloorganicznych 332
- 7.3. Właściwości chemiczne alkilowych i arylowych pochodnych metali.
Podstawienie elektrofilowe przy nasyconym atomie węgla 334
- 7.4. Organiczne związki sodu. Reakcja Wurtza 337
- 7.5. Organiczne związki litu 339
- 7.6. Organiczne związki magnezu 340
- 7.7. Organiczne związki glinu 344
- 7.8. Organiczne związki talu 345
- 7.9. Organiczne związki cyny i ołowiu 347
- 7.10. Organiczne związki cynku, kadmu i rtęci 348
- 7.11. Organiczne związki miedzi i niklu 351
- 7.12. Ferrocen 353
- 7.13. Występowanie w przyrodzie i właściwości biologiczne związków metaloorganicznych 353
- 7.14. Zadania 355

8 Alkohole i fenole 357

- 8.1. Budowa i nomenklatura alkoholi i fenoli 357
- 8.2. Budowa a właściwości fizyczne alkoholi i fenoli 364
- 8.3. Stereoizomeria alkoholi i glikoli 366
- 8.4. Tautomeria alkoholi i fenoli 367
- 8.5. Ogólna charakterystyka właściwości chemicznych alkoholi i fenoli 369
- 8.6. Właściwości kwasowe i zasadowe alkoholi i fenoli 372
- 8.7. Estry kwasów nieorganicznych 375
- 8.8. Reakcje wymiany grupy hydroksylowej w alkoholach i fenolach na inne podstawniki 379
- 8.9. Dehydratacja alkoholi do alkenów 383
- 8.10. Utlenianie alkoholi 387
- 8.11. Utlenianie fenoli 390
- 8.12. Reakcje podstawienia elektrofilowego w pierścieniu aromatycznym fenoli 394
- 8.13. Redukcja alkoholi i fenoli 397
- 8.14. Niektóre reakcje alkoholi polihydroksylowych 398
- 8.15. Występowanie w przyrodzie i właściwości biologiczne alkoholi i fenoli 404
- 8.16. Otrzymywanie i zastosowanie alkoholi 407
- 8.17. Otrzymywanie i zastosowanie fenoli 414
- 8.18. Analiza alkoholi, glikoli i fenoli 418
- 8.19. Zadania 426

9 Etery 432

- 9.1. Budowa i nomenklatura eterów 432
- 9.2. Budowa a właściwości fizyczne eterów 437
- 9.3. Ogólna charakterystyka właściwości chemicznych eterów 438
- 9.4. Zasadowe właściwości eterów 439
- 9.5. Rozpad eterów w środowisku kwaśnym 441
- 9.6. Utlenianie i redukcja eterów 443
- 9.7. Sigmatropowe przegrupowanie eterów 444
- 9.8. Właściwości chemiczne oksiranów 447
- 9.9. Występowanie w przyrodzie i właściwości biologiczne eterów 450
- 9.10. Otrzymywanie i zastosowanie eterów 452
- 9.11. Otrzymywanie i zastosowanie oksiranów 458

- 9.12. Otrzymywanie i zastosowanie eterów koronowych 460
- 9.13. Analiza eterów 462
- 9.14. Zadania 466

10 Aldehydy i ketony 470

- 10.1. Budowa i nomenklatura aldehydów i ketonów 470
- 10.2. Budowa elektronowa grupy karbonylowej a właściwości fizyczne aldehydów i ketonów 474
- 10.3. Ogólna charakterystyka właściwości chemicznych aldehydów i ketonów 475
- 10.4. Właściwości zasadowe i kwasowe aldehydów i ketonów 476
- 10.5. Nukleofilowe przyłączanie do grupy karbonylowej 480
- 10.6. Utlenianie aldehydów i ketonów 482
- 10.7. Redukcja aldehydów i ketonów 484
- 10.8. Reakcje grupy karbonylowej z odczynnikami nukleofilowymi 489
- 10.9. Reakcje aldehydów i ketonów ze związkami metaloorganicznymi 499
- 10.10. Halogenowanie aldehydów i ketonów 501
- 10.11. Alkilowanie ketonów 504
- 10.12. Kondensacja aldolowa 506
- 10.13. Podstawienie elektrofilowe w aromatycznych związkach karbonylowych 509
- 10.14. Polimeryzacja aldehydów 510
- 10.15. Występowanie w przyrodzie i właściwości biologiczne aldehydów i ketonów 511
- 10.16. Otrzymywanie i zastosowanie aldehydów i ketonów 513
- 10.17. Analiza aldehydów i ketonów 520
- 10.18. Zadania 528

11 Kwasy karboksylowe 534

- 11.1. Budowa i nomenklatura kwasów karboksylowych 534
- 11.2. Budowa a właściwości fizyczne kwasów karboksylowych 541
- 11.3. Ogólna charakterystyka właściwości chemicznych kwasów karboksylowych 544
- 11.4. Budowa a właściwości kwasowo-zasadowe grupy karboksylowej 545
- 11.5. Wpływ podstawników na dysocjację kwasów karboksylowych. Równanie Hammetta 547
- 11.6. Utlenianie i redukcja kwasów karboksylowych 550
- 11.7. Reakcje dekarboksylacji 552
- 11.8. Estryfikacja kwasów karboksylowych 555
- 11.9. Inne reakcje podstawienia przy karboksylowym atomie węgla 559
- 11.10. Reakcje podstawienia w łańcuchu bocznym alifatycznych kwasów karboksylowych 561
- 11.11. Wpływ grupy karboksylowej na reakcje podstawienia w pierścieniu aromatycznym 563
- 11.12. Występowanie w przyrodzie i właściwości biologiczne kwasów karboksylowych 564
- 11.13. Otrzymywanie i zastosowanie kwasów karboksylowych 567
- 11.14. Analiza kwasów karboksylowych 580
- 11.15. Zadania 584

12 Związki nitrowe 588

- 12.1. Budowa elektronowa a właściwości fizyczne związków nitrowych 588
- 12.2. Właściwości chemiczne związków nitrowych 592
- 12.3. Tautomeria alifatycznych związków nitrowych 593
- 12.4. Redukcja związków nitrowych do amin 594
- 12.5. Wpływ grupy nitrowej na reakcje podstawienia w układach aromatycznych 597
- 12.6. Występowanie w przyrodzie i właściwości biologiczne związków nitrowych 599
- 12.7. Otrzymywanie i zastosowanie związków nitrowych 600

12.8. Analiza związków nitrowych 606

12.9. Zadania 608

13 Aminy 611

13.1. Budowa i nomenklatura amin 611

13.2. Budowa a właściwości fizyczne amin 616

13.3. Ogólna charakterystyka właściwości chemicznych amin 617

13.4. Właściwości zasadowe i kwasowe amin 621

13.5. Nukleofilowe właściwości amin 623

13.6. Reakcje amin z aldehydami i ketonami 626

13.7. Reakcje amin z kwasem azotawym 629

13.8. Reakcje podstawienia elektrofilowego w aminach aromatycznych 631

13.9. Reakcje oksydacyjno-redukcyjne amin 634

13.10. Rozkład termiczny czwartorzędowych wodorotlenków amoniowych (eliminacja Hofmanna) 637

13.11. Kataliza międzyfazowa 639

13.12. Występowanie w przyrodzie i właściwości biologiczne amin 641

13.13. Otrzymywanie i zastosowanie amin 644

13.14. Analiza amin 653

13.15. Zadania 658

14 Chlorki i bezwodniki kwasów karboksylowych 663

14.1. Budowa, nomenklatura i właściwości fizyczne chlorków i bezwodników kwasowych 663

14.2. Właściwości chemiczne chlorków i bezwodników kwasowych 666

14.3. Podstawienie nukleofilowe przy acylowym atomie węgla 669

14.4. Acylowanie pierścieni aromatycznych w reakcji Friedela i Craftsa 674

14.5. Reakcje chlorków i bezwodników kwasowych ze związkami metaloorganicznymi 679

14.6. Właściwości chemiczne fosgeny 680

14.7. Właściwości biologiczne chlorków i bezwodników kwasowych 682

14.8. Otrzymywanie i zastosowanie chlorków i bezwodników kwasowych 683

14.9. Analiza chlorków i bezwodników kwasowych 686

14.10. Zadania 686

15 Estrы kwasów karboksylowych 689

15.1. Budowa i nomenklatura estrów 689

15.2. Właściwości fizyczne estrów 691

15.3. Właściwości chemiczne estrów 692

15.4. Podstawienie nukleofilowe przy acylowym atomie węgla w estrach 695

15.5. Reakcje estrów ze związkami karbonyłowymi 700

15.6. Niektóre reakcje estrów kwasu acetylooctowego i malonowego 705

15.7. Redukcja estrów 711

15.8. Laktony 714

15.9. Występowanie w przyrodzie i właściwości biologiczne estrów 716

15.10. Otrzymywanie i zastosowanie estrów 723

15.11. Analiza estrów 727

15.12. Zadania 732

16 Związki diazowe i azowe 737

16.1. Budowa, nomenklatura i właściwości fizyczne związków diazowych i azowych 738

16.2. Właściwości chemiczne diazometanu i diazoketonów 740

- 16.3. Właściwości chemiczne aromatycznych kationów diazoniowych 744
- 16.4. Właściwości chemiczne związków azowych 751
- 16.5. Występowanie w przyrodzie i właściwości biologiczne związków diazowych i azowych 753
- 16.6. Otrzymywanie i zastosowanie związków diazowych i azowych 754
- 16.7. Analiza związków azowych 757
- 16.8. Zadania 761

17 Amidy kwasów karboksylowych 763

- 17.1. Budowa i nomenklatura amidów 763
- 17.2. Budowa grupy amidowej a właściwości fizyczne amidów 767
- 17.3. Właściwości chemiczne amidów 769
- 17.4. Reakcje podstawienia przy amidowym atomie azotu 772
- 17.5. Występowanie w przyrodzie i właściwości biologiczne amidów 776
- 17.6. Otrzymywanie i zastosowanie amidów 778
- 17.7. Analiza amidów 782
- 17.8. Zadania 786

18 Pochodne cyjanowodoru i kwasu cyjanowego 790

- 18.1. Budowa, nomenklatura i właściwości fizyczne pochodnych cyjanowodoru i kwasu cyjanowego 791
- 18.2. Właściwości chemiczne nityli 794
- 18.3. Właściwości chemiczne nienasyconych nityli 800
- 18.4. Właściwości chemiczne izocyjanków, izocyjanianów i izotiocyanianów 802
- 18.5. Występowanie w przyrodzie i właściwości biologiczne pochodnych cyjanowodoru i kwasu cyjanowego 804
- 18.6. Otrzymywanie i zastosowanie nityli, izocyjanków i izocyjanianów 805
- 18.7. Analiza pochodnych cyjanowodoru i kwasu cyjanowego 810
- 18.8. Zadania 812

19 Nienasycone związki karbonylowe 816

- 19.1. Budowa, nomenklatura i właściwości fizyczne nienasyconych związków karbonylowych 816
- 19.2. Właściwości chemiczne nienasyconych związków karbonylowych 820
- 19.3. Niektóre ważniejsze reakcje α,β -nienasyconych związków karbonylowych 823
- 19.4. Właściwości chemiczne ketenów 827
- 19.5. Właściwości chemiczne chinonów 828
- 19.6. Reakcja Dielsa i Aldera 832
- 19.7. Występowanie w przyrodzie i właściwości biologiczne nienasyconych związków karbonylowych 836
- 19.8. Otrzymywanie i zastosowanie nienasyconych związków karbonylowych 839
- 19.9. Analiza spektroskopowa α,β -nienasyconych związków karbonylowych 847
- 19.10. Zadania 849

20 Organiczne związki siarki 852

- 20.1. Budowa i nomenklatura związków siarki 852
- 20.2. Budowa elektronowa a właściwości fizyczne związków siarki 854
- 20.3. Właściwości chemiczne tioli i sulfidów 855
- 20.4. Właściwości chemiczne sulfotlenków i soli sulfoniowych 858
- 20.5. Właściwości chemiczne kwasów sulfonowych i ich pochodnych 862
- 20.6. Występowanie w przyrodzie i właściwości biologiczne organicznych związków siarki 864

- 20.7. Otrzymywanie i zastosowanie związków siarkoorganicznych 868
- 20.8. Analiza spektroskopowa związków siarkoorganicznych 870
- 20.9. Zadania 872

21 Aromatyczne związki heterocykliczne 874

- 21.1. Budowa i nomenklatura podstawowych układów heterocyklicznych 875
- 21.2. Budowa elektronowa a właściwości fizyczne aromatycznych związków heterocyklicznych 878
- 21.3. Właściwości kwasowo-zasadowe i nukleofilowe związków heterocyklicznych 882
- 21.4. Podstawienie elektrofilowe w pierścieniach heterocyklicznych 884
- 21.5. Podstawienie nukleofilowe w heterocyklicznych układach aromatycznych 887
- 21.6. Utlenianie i redukcja heterocyklicznych pierścieni aromatycznych 888
- 21.7. Występowanie w przyrodzie i właściwości biologiczne związków heterocyklicznych 892
- 21.8. Metody syntezy pierścieni heterocyklicznych 899
- 21.9. Otrzymywanie i zastosowanie najważniejszych związków heterocyklicznych 904
- 21.10. Analiza spektroskopowa związków heterocyklicznych 909
- 21.11. Zadania 912

22 Węglowodany 914

- 22.1. Budowa i nomenklatura cukrów prostych 914
- 22.2. Budowa a właściwości fizyczne cukrów prostych 920
- 22.3. Właściwości chemiczne cukrów prostych 923
- 22.4. Przedłużanie i skracanie łańcucha węglowego w cukrach 928
- 22.5. Chemiczny dowód względnej konfiguracji glukozy 930
- 22.6. Powstawanie i budowa glikozydów 934
- 22.7. Disacharydy 938
- 22.8. Polisacharydy 941
- 22.9. Występowanie w przyrodzie i właściwości biologiczne węglowodanów 944
- 22.10. Otrzymywanie i zastosowanie węglowodanów 949
- 22.11. Nukleozydy, nukleotydy i kwasy nukleinowe 952
- 22.12. Zadania 963

23 Aminokwasy, peptydy i białka 966

- 23.1. Budowa, nomenklatura i właściwości fizyczne aminokwasów 967
- 23.2. Właściwości chemiczne aminokwasów 971
- 23.3. Budowa a właściwości fizyczne peptydów i białek 976
- 23.4. Metody wyznaczania pierwszorzędowej struktury łańcuchów peptydowych 982
- 23.5. Otrzymywanie i zastosowanie aminokwasów 986
- 23.6. Chemiczna synteza peptydów i białek 991
- 23.7. Zadania 996