

Spis treści

<b>14. ZWIĄZKI KARBONYLOWE</b>	<b>11</b>
14.1. Budowa grupy karbonylowej	11
14.2. Reaktywność związków karbonylowych	13
14.2.1. Addycja nukleofilowa do grupy karbonylowej	14
14.2.2. Substytucja na karbonylowym atomie węgla	14
14.3. Reakcje kondensacji związków karbonylowych	15
<b>15. ALDEHYDY I KETONY</b>	<b>17</b>
15.1. Występowanie	17
15.2. Nomenklatura aldehydów	19
15.2.1. Systematyczna	19
15.2.2. Karboaldehydowa	19
15.2.3. Przedrostkowa	19
15.2.4. Odkwasowa	19
15.2.5. Nazwy zwyczajowe	19
15.3. Nomenklatura ketonów	20
15.3.1. Systematyczna	20
15.3.2. Grupowo-funkcyjna	20
15.3.3. Podstawnikowa	20
15.3.4. Zwyczajowa	21
15.4. Właściwości fizykochemiczne	21
15.5. Otrzymywanie aldehydów	21
15.5.1. Utlenianie	21
15.5.2. Odwodornienie	22
15.5.3. Ozonoliza	22
15.5.4. Redukcja pochodnych kwasów karboksylowych	22
15.5.5. Redukcja Rosenmunda	23
15.5.6. Hydroliza geminalnych dihalogenopochodnych	23
15.5.7. Hydratacja alkinów	23
15.6. Otrzymywanie ketonów	23
15.6.1. Utlenianie	23
15.6.2. Ozonoliza	24
15.6.3. Acylowanie	24
15.7. Właściwości chemiczne	25
15.7.1. Utlenianie	25
15.7.2. Addycja nukleofilowa	26
15.7.2.1. Addycja wody - tworzenie geminalnych dioli	28
15.7.2.2. Addycja cząsteczki alkoholu - tworzenie hemiacetali, acetali	

i tioacetali	29
15.7.2.3. Reakcje aldehydów i ketonów ze związkami Grignarda	30
15.7.2.4. Addycja nukleofilowa HCN; otrzymywanie cyjanohydryn	31
15.7.2.5. Addycja jonu wodorkowego - redukcja wodorkami	32
15.7.3. Redukcja katalityczna	32
15.7.4. Reakcja Cannizzaro	33
15.7.5. Reakcje kondensacji	34
15.7.5.1. Kondensacja aldolowa	34
15.7.5.2. Mieszane (krzyżowe) reakcje kondensacji aldolowej	37
15.7.5.3. Wewnątrzcząsteczkowa kondensacja aldolowa - reakcje cyklizacji	39
15.7.6. Addycja nukleofilowa do $\alpha,\beta$ -nienasyconych aldehydów i ketonów	40
15.7.7. Azotowe pochodne aldehydów i ketonów	43
15.7.8. Redukcja Wolffa-Kiżnera	45
15.7.9. Reakcja haloformowa	46
15.7.10. Kondensacja pinakolinowa	46
15.7.11. Addycja wodorosiarczanu (IV) - połączenia bisulfitowe	48
15.7.12. Reakcja Wittiga	49
15.7.13. Tautomeria keto-enolowa	50
15.7.14. Polimeryzacja aldehydów	53
<b>16. KWASY KARBOKSYLOWE</b>	<b>55</b>
16.1. Budowa grupy karboksylowej	55
16.1.1. Parametry grupy karboksylowej	55
16.1.2. Dimeryzacja kwasów karboksylowych	56
16.2. Występowanie	56
16.3. Nomenklatura	58
16.3.1. Nazwy zwyczajowe	58
16.3.2. Nomenklatura systematyczna	58
16.3.3. Nazewnictwo podstawnikowe	59
16.4. Właściwości fizyczne i fizjologiczne	59
16.4.1. Temperatura wrzenia	59
16.4.2. Temperatura topnienia	60
16.4.3. Rozpuszczalność	60
16.4.4. Zapach	60
16.5. Otrzymywanie	60
16.5.1. Źródła naturalne	60
16.5.2. Otrzymywanie kwasu octowego	61
16.5.3. Otrzymywanie kwasu mrówkowego	61
16.5.4. Utlenianie aldehydów	62
16.5.5. Utlenianie alkanów	62
16.5.6. Utlenianie alkiloarenów	62
16.5.7. Karboksylowanie związków Grignarda	63
16.5.8. Hydroliza pochodnych kwasów karboksylowych	63
16.5.9. Synteza malonowa	64

16.5.10. Metody mikrobiologiczne i enzymatyczne	64
16.6. Właściwości chemiczne	64
16.6.1. Kwasowość	64
16.6.2. Wpływ podstawników na moc kwasów	66
16.6.3. Wpływ podstawników w pierścieniu na moc kwasu benzoowego	67
16.6.4. Redukcja grupy karboksylowej	68
16.6.5. Reakcja Hunsdieckera - dekarboksylacja	69
16.6.6. Reakcja Hella-Volharda-Zielińskiego	70
16.6.7. Pochodne kwasów karboksylowych	71
16.6.8. Atak nukleofilowy na acylowy atom węgla	72
16.6.9. Estry aktywne	73
<b>17. HALOGENKI KWASOWE</b>	<b>74</b>
17.1. Występowanie	74
17.2. Nomenklatura	74
17.3. Otrzymywanie	74
17.4. Właściwości fizyczne i fizjologiczne	75
17.5. Właściwości chemiczne	76
17.5.1. Hydroliza	76
17.5.2. Alkoholiza	76
17.5.3. Amonoliza i aminoliza	77
17.5.4. Redukcja	78
17.5.5. Reakcje ze związkami metaloorganicznymi	79
17.5.6. Acylowanie Friedla-Craftsa	80
<b>18. BEZWODNIKI KWASOWE</b>	<b>82</b>
18.1. Występowanie	82
18.2. Nomenklatura	82
18.3. Otrzymywanie	83
18.3.1. Acylowanie soli kwasów	83
18.3.2. Przemysłowa produkcja bezwodnika octowego	83
18.3.3. Za pomocą dicyklokarbonylodiimidu (DCC)	83
18.3.4. Dehydratacja termiczna kwasów dikarboksylowych	83
18.4. Właściwości chemiczne	84
18.4.1. Hydroliza	84
18.4.2. Alkoholiza	84
18.4.3. Amonoliza (aminoliza)	85
18.4.4. Redukcja	87
18.4.5. Reakcja ze związkami Grignarda	87
18.4.6. Acylowanie Friedla-Craftsa	87
<b>19. ESTRY KWASÓW KARBOKSYLOWYCH</b>	<b>89</b>
19.1. Występowanie	89
19.2. Nomenklatura	90
19.2.1. Systematyczna	90

19.2.2. Nazewnictwo opisowe	91
19.2.3. Sposób podstawnikowy	91
19.3. Otrzymywanie	91
19.3.1. Alkoholiza chlorków kwasowych	91
19.3.2. Alkoholiza bezwodników	91
19.3.3. Alkilowanie soli kwasów karboksylowych	92
19.3.4. Addycja kwasów karboksylowych do alkenów	92
19.3.5. Reakcja estryfikacji	92
19.4. Właściwości fizyczne i fizjologiczne	94
19.5. Substancje zapachowe	95
19.6. Właściwości chemiczne estrów	98
19.6.1. Hydroliza	98
19.6.2. Alkoholiza estrów	100
19.6.3. Amonoliza (aminoliza)	101
19.6.4. Redukcja	102
19.6.5. Reakcje ze związkami metaloorganicznymi	103
19.7. Kodensacja Claisena	104
19.7.1. Cyklizacja Dieckmanna - wewnątrzcząsteczkowa kondensacja estrów	106
19.8. Zastosowanie acetylooctanu etylu w syntezie organicznej	107
19.9. Synteza malonowa	109
19.10. Zastosowanie cyjanooctanu etylu w syntezie organicznej	111
19.11. Reakcja addycji Michaela	112
19.11.1. Mechanizm reakcji	112
19.11.2. Akceptory i donory Michaela	113
19.11.3. Przykłady reakcji addycji Michaela	114
19.11.4. Redukcja wodorkami, czyli addycja anionu wodorkowego	116
19.11.5. Addycja związków metaloorganicznych	116
19.12. Reakcja Knoevenagla - substytucja acylowa	117
<b>20. AMIDY</b>	<b>118</b>
20.1. Rodzaje amidów	118
20.2. Elektronowa budowa grupy amidowej	119
20.3. Występowanie	119
20.4. Nomenklatura	121
20.4.1. Nazwy zwyczajowe	121
20.4.2. Nazwy systematyczne	121
20.4.3. Sposób karboksamidowy	121
20.4.4. Podstawnikowa	121
20.4.5. Pochodne acylowe amin	122
20.5. Otrzymywanie	122
20.5.1. Amonoliza (aminoliza) pochodnych kwasów karboksylowych	122
20.5.2. Przegrupowanie Beckmanna	123
20.6. Właściwości fizyczne	124
20.7. Właściwości chemiczne	124

20.7.1. Hydroliza	124
20.7.2. Alkoholiza, amonoliza, hydrazynoliza	125
20.7.3. Redukcja	125
20.7.4. Dehydratacja	126
20.7.5. Przegrupowanie Hofmanna	126
20.7.6. Reakcje ze związkami metaloorganicznymi	128
<b>21. NITRYLE</b>	<b>129</b>
21.1. Budowa grupy cyjankowej (nitrylowej)	129
21.2. Występowanie	130
21.3. Nomenklatura	130
21.3.1. Systematyczna	130
21.3.2. Wywodząca się z nazw kwasów karboksylowych	130
21.3.3. Za pomocą przyrostka karbonitryl	130
21.3.4. Grupowo-funkcyjna	131
21.3.5. Podstawnikowa	131
21.4. Otrzymywanie	131
21.4.1. Alkilowanie soli cyjanowodoru	131
21.4.2. Dehydratacja amidów	131
21.4.3. Addycja akrylonitrylu, cyjanoetylowanie	132
21.4.5. Reakcja Sandmeyera	132
21.5. Właściwości fizyczne i fizjologiczne	132
21.6. Właściwości chemiczne	133
21.6.1. Hydroliza	133
21.6.2. Redukcja	134
21.6.3. Reakcja z odczynnikami metaloorganicznymi	135
21.6.4. Reakcja Ritтера	135
<b>22. AMINY ALIFATYCZNE</b>	<b>137</b>
22.1. Wprowadzenie	137
22.2. Budowa grupy aminowej	137
22.3. Chiralność amin	137
22.4. Występowanie	138
22.5. Nomenklatura	140
22.5.1. Nazewnictwo zwyczajowe	140
22.5.2. Nazewnictwo systematyczne amin 1°	140
22.5.3. Symetryczne aminy 2° i 3°	141
22.5.4. Niesymetryczne aminy 2° i 3°	141
22.5.5. Aminy aromatyczne	142
22.5.6. Aminy cykliczne	142
22.6. Otrzymywanie i zastosowanie	142
22.6.1. Alkilowanie amoniaku	142
22.6.2. Synteza Gabriela	144
22.6.3. Redukcyjne animowanie	145
22.6.4. Przegrupowanie Hofmanna i Curtiusa	147

22.6.5. Redukcja nitro związków, azydów, nitryli i oksymów	148
22.6.6. Reakcja Rittera	149
22.7. Właściwości fizyczne i fizjologiczne	150
22.8. Właściwości chemiczne	151
22.8.1. Zasadowość	151
22.8.2. Nukleofilowość	154
22.8.2.1. Alkilowanie	154
22.8.2.2. Arylowanie	154
22.8.2.3. Acylowanie	154
22.8.3. Rozróżnianie rzędowości amin	155
22.8.4. Czwartorzędowe sole amoniowe	156
22.8.4.1. Otrzymywanie	156
22.8.4.2. Chiralność	156
22.8.4.3. Reakcja eliminacji Hofmanna	156
<b>23. AMINY AROMATYCZNE</b>	<b>159</b>
23.1. Otrzymywanie	159
23.1.1. Redukcja	159
23.1.2. Amonoliza halogenków arylowych	160
23.2. Właściwości chemiczne	160
23.2.1. Reakcje substytucji elektrofilowej	160
23.2.2. Sulfanilamidy	161
23.2.3. Reakcje amin z kwasem azotowym(III)	162
23.2.3.1. Reakcja amin alifatycznych	162
23.2.3.2. Reakcje 1° amin aromatycznych	163
23.2.3.3. Reakcje 2° amin aromatycznych	163
23.2.3.4. Reakcje 3° amin aromatycznych	163
23.3. Sole diazoniowe	164
23.3.1. Reakcje substytucji soli diazoniowych	164
23.3.1.1. Reakcja zagotowania - otrzymywanie fenoli	164
23.3.1.2. Reakcja Sandmeyera	165
23.3.1.3. Jodowanie	167
23.3.1.4. Fluorowanie	167
23.3.1.5. Arylowanie	168
23.3.1.6. Reakcja odaminowania	168
23.3.1.7. Redukcja soli diazoniowych do arylohydrazyn	170
23.3.1.8. Sprzęganie soli diazoniowych	170
23.3.2. Barwniki azowe	172
23.3.3. Wskaźniki	174
23.3.4. Sulfonamidy	174
23.3.5. Redukcja związków nitrowych w środowisku zasadowym	176
<b>24. HETEROCYKLICZNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE</b>	<b>179</b>
24.1. Pięciorzędowe heterocykle aromatyczne	179
24.1.1. Występowanie	179

24.1.2. Otrzymywanie	181
24.1.3. Właściwości fizyczne i fizjologiczne	183
24.1.4. Właściwości chemiczne	184
24.1.5. Właściwości kwasowo-zasadowe	185
24.1.5.1. Zasadowość	185
24.1.5.2. Kwasowość	186
24.1.5.3. Polimeryzacja	187
24.1.5.4. Substytucja elektrofilowa $S_E$	187
24.1.6. Barwniki pirolowe	190
24.1.6.1. Barwniki dipirylometenowe	190
24.1.6.2. Barwniki porfiryne	190
24.1.6.3. Indygo	192
24.1.7. Nasycone, pięcioczłonowe związki heterocykliczne	194
24.2. Sześcioczłonowe heterocykle aromatyczne	194
24.2.1. Budowa cząsteczki pirydyny	195
24.2.2. Występowanie	195
24.2.3. Otrzymywanie pirydyny	196
24.2.4. Właściwości fizyczne pirydyny	196
24.2.5. Właściwości chemiczne pirydyny	196
24.2.5.1. Reakcje substytucji elektrofilowej, $S_E$	197
24.2.5.2. Reakcje substytucji nukleofilowej	198
24.2.5.3. Reakcja Cziczibabina	199
24.2.5.4. Reakcja 2-pikoliny z aldehydami	199
24.2.5.5. Hydroksypirydyny	200
24.2.5.6. Utlenianie pirydyny i jej pochodnych	201
24.2.5.7. Sole pirydyniowe	203
24.2.5.8. Redukcja pirydyny	204
24.2.6. Chinolina	204
24.2.6.1. Otrzymywanie	204
24.2.6.2. Substytucja elektrofilowa chinoliny	205
<b>25. HYDROKSYKWASY I HALOGENOKWASY</b>	<b>207</b>
25.1. Hydroksykwas	207
25.1.1. Występowanie	207
25.1.2. Nomenklatura	209
25.1.3. Otrzymywanie	210
25.1.3.1. Hydroliza halogenokwasów	210
25.1.3.2. Reakcja Reformackiego	210
25.1.3.3. Reakcja cyjanohydrynowa i hydroliza cyjanohydrynu	211
25.1.3.4. Reakcja aminokwasów z kwasem azotowym(III)	212
25.1.3.5. Redukcja oksokwasów	212
25.1.4. Początki stereochemii	213
25.1.4.1. Odkrycia Pasteura	213
25.1.5. Właściwości fizykochemiczne	214
25.1.6. Konfiguracja względna	216

25.1.7. Konfiguracja absolutna	217
25.1.8. Korelacja konfiguracji	217
25.1.9. Właściwości fizykochemiczne hydroksykwasów	217
25.1.10. Właściwości chemiczne	218
25.2. Halogenokwasy	219
25.2.1. Otrzymywanie	219
25.2.2. Właściwości chemiczne	220
25.2.2.1. Reakcja Reformackiego	220
25.2.2.2. Reakcje S <sub>E</sub> halogenokwasów	220
<b>26. CUKRY (SACHARYDY)</b>	<b>221</b>
26.1. Wprowadzenie	221
26.2. Podział cukrów	221
26.3. Występowanie	222
26.4. Nomenklatura	223
26.5. Właściwości fizyczne i fizjologiczne	224
26.6. Właściwości chemiczne	225
26.6.1. Tworzenie układów hemiacetalowych	225
26.6.1.1. Przekształcanie wzorów otwartej formy cukrów w hemiacetalowe pierścienie	225
26.6.2. Anomeryzacja	227
26.6.3. Epimeryzacja	228
26.6.4. Acylowanie	229
26.6.5. Alkilowanie	229
26.6.6. Glikozydy	230
26.6.7. Utlenienie	232
26.6.7.1. Utlenienie do kwasów onowych	232
26.6.7.2. Utlenienie do kwasów uronowych	233
26.6.7.3. Utlenianie do kwasów arowych	234
26.6.7.4. Utlenianie kwasem nadjodowym	235
26.6.7.5. Redukcja	236
26.6.7.6. Azotowe pochodne cukrów	238
26.6.7.7. Skracanie i przedłużanie łańcucha węglowego cukrów	238
26.7. Oligocukry	239
26.8. Policukry	240
<b>27. ORGANICZNE POCHODNE KWASU WĘGLOWEGO</b>	<b>241</b>
27.1. Kwas barbiturowy i jego pochodne	248
27.2. Pochodne tiomocznika	249
27.2.1. Organiczne pochodne kwasu tiowęglowego	250
27.3. Rezonans	250
27.4. Tautomeria	253
<b>28. AMINOKWASY I PEPTYDY</b>	<b>256</b>
28.1. Aminokwasy	256



28.1.1. Wprowadzenie	256
28.1.2. Występowanie	256
28.1.3. Aminokwasy białkowe	256
28.1.4. Aminokwasy niebiałkowe	259
28.1.5. Nomenklatura	260
28.1.6. Otrzymywanie	260
28.1.6.1. Z hydrolizatów białkowych	260
28.1.6.2. Synteza chemiczna	260
28.1.7. Otrzymywanie aminokwasów chiralnie czystych	262
28.1.7.1. Krystalizacja diastereoizomerycznych soli	263
28.1.7.2. Rozdzielanie za pomocą enzymów	263
28.1.8. Syntezy chiralnych aminokwasów	264
28.1.9. Właściwości fizyczne i fizjologiczne	264
28.1.9.1. Właściwości fizjologiczne	264
28.1.9.2. Chiralność	265
28.1.10. Właściwości chemiczne aminokwasów	266
28.1.10.1. Właściwości kwasowo-zasadowe	266
28.1.10.2. Reakcja aminokwasów z kwasami i zasadami	267
28.1.10.3. Reakcja z kwasem azotowym(III)	268
28.1.10.4. Acylowanie aminokwasów	268
28.1.10.5. Estryfikacja grupy karboksylowej	268
28.2. Peptydy	269
28.2.1. Wiązanie peptydowe	269
28.2.2. Nazewnictwo	271
28.2.3. Sposób oznaczania aminokwasu N-terminalnego w peptydach i białkach	271
28.2.4. Sposób oznaczania aminokwasu C-terminalnego w peptydach i białkach	272
28.2.5. Skład aminokwasowy i sekwencja aminokwasów w peptydach i białkach	272
28.2.6. Synteza peptydów	273
28.2.6.1. Osłony peptydowe	273
28.2.6.2. DCC jako odczynnik aktywujący funkcję karboksylową	274
28.2.6.3. Aktywacja grupy karboksylowej za pomocą tworzenia mieszanego bezwodnika	275
28.2.6.4. Metoda estrów aktywnych	275
28.2.6.5. Zdejmowanie osłon z grup funkcyjnych	276
28.2.7. Peptydy naturalne	276
<b>29. ZWIĄZKI FOSFOROORGANICZNE</b>	<b>281</b>
29.1. Alkilofosfany i arylofosfany (fosfiny)	282
29.1.1. Nomenklatura	282
29.1.2. Otrzymywanie	282
29.1.3. Właściwości fizykochemiczne i fizjologiczne	282
29.1.3.1. Chiralność fosfanów	282

29.1.4. Właściwości chemiczne	283
29.1.5. Tlenowe pochodne związków fosforoorganicznych	284
29.1.5.1. Reakcja Wittiga-Hornera	285
29.1.5.2. Reaktywność fosfanów	286

<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>289</b>
---------------------	------------

<b>SKOROWIDZ</b>	<b>291</b>
------------------	------------

oprac. BPK