

Spis treści

Od tłumaczy

Przedmowa

14 Związki aromatyczne	647
14.1 Odkrycie benzenu	648
14.2 Nazewnictwo pochodnych benzenu	649
14.3 Reakcje benzenu	
14.4 Struktura benzenu według Kekulégo	652
14.5 Termodynamiczna trwałość benzenu	653
14.6 Współczesne teorie struktury benzenu	655
14.6A Wyjaśnienie struktury benzenu na podstawie rezonansu	655
14.6B Wyjaśnienie struktury benzenu na podstawie teorii orbitali molekularnych	656
14.7 Reguła Hückla. Reguła $4n + 2$ elektronów π	658
14.7A Jak stworzyć diagram względnych energii orbitali molekularnych π w układzie jednopierścieniowym w oparciu o regułę Hückla	658
14.7B Annuleny	659
14.7C Spektroskopia NMR. Dowód na delokalizację elektronów w związkach aromatycznych	660
14.7D Jony aromatyczne	661
14.7E Związki aromatyczne, niearomatyczne i antyaromatyczne	664
14.8 Inne związki aromatyczne	666
14.8A Benzenoidowe związki aromatyczne	666
14.8B Niebenzenoidowe związki aromatyczne	668
14.8C Fullereny	668
14.9 Heterocykliczne związki aromatyczne	669
14.10 Związki aromatyczne w biochemii	671
14.11 Spektroskopia związków aromatycznych	674
14.11A Widma ^1H NMR	674
14.11B Widma ^{13}C NMR	675
14.11C Widma podstawionych benzenów w podczerwieni	677
14.11D Widma związków aromatycznych w nadfiolecie-świecie widzialnym	678
14.11E Spektrometria mas związków aromatycznych	679
Podsumowanie	681
 Zagadnienie dodatkowe D Reakcje elektrocykliczne i cykloaddycji	 d-1
D.1 Wstęp	d-1

D.2 Reakcje elektrocykliczne	d-1
D.2A Reakcje elektrocykliczne systemów $4n \pi$ -elektronowych	d-3
D.2B Reakcje elektrocykliczne systemów $(4n + 2)$ elektronów	d-7
D.3 Przegrupowania Cope'a i Claisena	d-10
D.4 Reakcje cykloaddycji	d-11
D.4A Cykloaddycje $[2 + 2]$	d-12
D.4B Cykloaddycje $[4 + 2]$	d-13
15 Reakcje związków aromatycznych	691
15.1 Reakcja aromatycznej substytucji elektrofilowej	692
15.2 Ogólny mechanizm aromatycznej substytucji elektrofilowej	693
15.3 Halogenowanie benzenu	695
15.4 Nitrowanie benzenu	696
15.5 Sulfonowanie benzenu	697
15.6 Reakcja Friedela-Craftsa	699
15.6A Alkilowanie Friedela-Craftsa	699
15.6B Acylowanie Friedela-Craftsa	700
15.6C Ograniczenia reakcji Friedela-Craftsa	702
15.7 Zastosowanie reakcji acylowania Friedela-Craftsa w syntezie.	
Redukcja Clemmense i Wolffa-Kiżnera	704
15.7A Redukcja Clemmense	705
15.7B Redukcja Wolffa-Kiżnera	706
15.8 Podstawnik przyłączony do pierścienia ma wpływ na miejsce kolejnego podstawienia w reakcji elektrofilowej substytucji aromatycznej	708
15.8A Grupy kierujące orto-para	708
15.8B Grupy kierujące meta	712
15.9 Aktywacja i dezaktywacja. Jak grupy elektronodonorowe i elektronoakceptorowe wpływają na szybkość reakcji S_EAr	715
15.10 Efekt kierujący w dipodstawionych pochodnych benzenu	716
15.11 Reakcje łańcuchów bocznych przyłączonych do pierścienia benzenowego	717
15.11 A Benzyłowe halogenowanie łańcuchów bocznych	717
15.11B Skłonność do tworzenia układów sprzężonych w alkenylobenzenach powstających w reakcjach eliminacji	718
15.11C Addycja do wiązania podwójnego alkenylobenzenów	718
15.11D Utlenianie łańcucha bocznego	719
15.11E Utlenianie pierścienia benzenowego	719
15.12 Strategie syntezy	720
15.12A Właściwa kolejność reakcji	720
15.12B Grupy zabezpieczające i blokujące	721
15.13 Mechanizm S_NAr . Nukleofilowa substytucja aromatyczna przez addycję-eliminację	722
15.14 Benzyn. Nukleofilowa substytucja aromatyczna przez eliminację-addycję	725
15.15 Redukcja związków aromatycznych	728
15.15A Redukcja Bircha	729

Podsumowanie	731
16 Aldehydy i ketony. Addycja nukleofilowa do grupy karbonylowej	743
16.1 Wstęp	744
16.2 Nazewnictwo aldehydów i ketonów	744
16.3 Właściwości fizyczne	746
16.4 Synteza aldehydów	747
16.4A Synteza aldehydów przez utlenianie 1° alkoholi	747
16.4B Synteza aldehydów w wyniku ozonolizy alkenów	748
16.4C Synteza aldehydów w wyniku redukcji chlorków acylu, estrów i nitryli	748
16.5 Synteza ketonów	752
16.5A Synteza ketonów z alkenów, arenów i alkoholi 2°	752
16.5B Synteza ketonów z nitryli	753
16.6 Addycja nukleofilowa do wiązania podwójnego węgiel-tlen. Podłoże mechanistyczne	755
16.6A Odwracalność addycji nukleofilowych do podwójnego wiązania węgiel-tlen	757
16.6B Reaktywność względna. Aldehydy w porównaniu z ketonami	757
16.6C Produkty addycji - możliwość dalszych reakcji	757
16.7 Addycja alkoholi. Hemiacetale (półacetale) i acetale	758
16.7A Hemiacetale	758
16.7B Acetale	760
16.7C Acetale jako grupy ochronne	761
16.7D Tioacetale	763
16.8 Addycja amin pierwszorzędowych i drugorzędowych	763
16.8A Iminy	764
16.8B Oksymy i hydrazony	765
16.8C Redukcja Wolffa-Kiżnera	765
16.8D Enaminy	765
16.9 Addycja cyjanowodoru. Cyjanohydryny	768
16.10 Addycja ylidów. Reakcja Wittiga	769
16.10A Jak planować reakcję Wittiga	771
16.10B Reakcja Hornera-Wadswortha-Emmonsa. Modyfikacja reakcji Wittiga	772
16.11 Utlenianie aldehydów	773
16.12 Utlenianie Baeyera-Villigera	773
16.13 Wykrywanie aldehydów i ketonów	775
16.13A Pochodne aldehydów i ketonów	775
16.13B Test Tollensa (test lustra srebrowego)	775
16.14 Właściwości spektroskopowe aldehydów i ketonów	775
16.14A Widma IR aldehydów i ketonów	775
16.14B Widma NMR aldehydów i ketonów	776
16.14C Widma masowe aldehydów i ketonów	777
16.14D Widma UV	778
16.15 Podsumowanie reakcji addycji aldehydów i ketonów	778

17 Kwasy karboksylowe i ich pochodne. Nukleofilowa addycja-eliminacja do acylowego atomu węgla	793
17.1 Wstęp	794
17.2 Nazewnictwo i właściwości fizyczne	794
17.2A Kwasy karboksylowe	794
17.2B Sole karboksylanowe	795
17.2C Kwasowość kwasów karboksylowych	795
17.2D Kwasy dikarboksylowe	797
17.2E Estry	798
17.2F Bezwodniki kwasowe	798
17.2G Chlorki acylu	798
17.2H Amidy	799
17.2I Nitryle	800
17.2J Właściwości spektroskopowe związków acylowych	800
17.3 Synteza kwasów karboksylowych	802
17.4 Substytucja acylowa. Nukleofilowa addycja-eliminacja do acylowego atomu węgla	805
17.4A Reaktywność względna związków acylowych	806
17.4B Synteza pochodnych kwasowych	807
17.5 Chlorki acylowe	807
17.5A Synteza chlorków acylowych	807
17.5B Reakcje chlorków acylowych	808
17.6 Bezwodniki kwasów karboksylowych	809
17.6A Synteza bezwodników kwasów karboksylowych	809
17.6B Reakcje bezwodników kwasów karboksylowych	810
17.7 Estry	810
17.7A Synteza estrów. Estryfikacja	810
17.7B Zasadowa hydroliza estrów. Saponifikacja (zmydlanie)	813
17.7C Laktony	815
17.8 Amidy	816
17.8A Synteza amidów	816
17.8B Synteza amidów z chlorków acylowych	816
17.8C Synteza amidów z bezwodników kwasów karboksylowych	817
17.8D Synteza amidów z estrów	818
17.8E Synteza amidów z kwasów karboksylowych	818
17.8F Hydroliza amidów	820
17.8G Otrzymywane nitryli w wyniku odwodnienia amidów	822
17.8H Hydroliza nitryli	822
17.8I Laktamy	823
17.9 Pochodne kwasu węglowego	824
17.9A Chloromrówczany i karbaminiany alkilu (uretany)	825
17.10 Dekarboksylacja kwasów karboksylowych	827
17.10A Dekarboksylacja rodników karboksylowych	828
17.11 Poliestry i poliamidy. Produkty polimeryzacji stopniowego wzrostu	829
17.12 Podsumowanie reakcji kwasów karboksylowych i ich pochodnych	830

Podsumowanie	834
Zagadnienie dodatkowe E Polimery kondensacyjne	843
E.1 Poliamidy	843
E.2 Poliestry	846
E.3 Poliuretany	849
E.4 Polimery fenolowo-formaldehydowe	849
18 Reakcje atomów węgla α w związkach karbonylowych. Enole i enolany	851
18.1 Kwasowość wodorów α związków karbonylowych. Aniony enolanowe	852
18.2 Tautomery ketonowe i enolowe	853
18.3 Reakcje przebiegające poprzez enole i enolany	855
18.3A Racemizacja	855
18.3B Halogenowanie atomu węgla α	857
18.3C Reakcja haloformowa	858
18.3D Kwasy α -halogenokarboksylowe. Reakcja Hella, Volharda i Zielińskiego	860
18.4 Enolany litu	861
18.4A Regioselektywne tworzenie enolanów	862
18.4B Bezpośrednie alkiłowanie ketonów poprzez enolany litu	863
18.4C Bezpośrednie alkiłowanie estrów	863
18.5 Enolany związków β -dikarbonylowych	864
18.6 Synteza ketonów metylowych. Synteza z acetylooctanu etylu	865
18.6A Acylowanie	869
18.7 Synteza podstawionych kwasów octowych. Synteza z estrów malonowych	870
18.8 Kolejne reakcje związków z aktywnymi atomami wodoru	873
18.9 Synteza enaminy. Reakcja enaminowa Storka	874
18.10 Podsumowanie chemii enolanów	877
Podsumowanie	880
19 Reakcje kondensacji i addycji sprzężonej do związków karbonylowych. Więcej o enolanach	889
19.1 Wprowadzenie	890
19.2 Kondensacja Claisena. Synteza β -ketoestrów	890
19.2A Wewnątrzcząsteczkowe kondensacje Claisena. Kondensacja Dieckmanna	893
19.2 B Krzyżowe kondensacje Claisena	893
19.3 Synteza związków β -dikarbonylowych przez acylowanie enolanów ketonowych	895
19.4 Reakcje aldolowe. Addycja enolanów i enoli do aldehydów i ketonów	896
19.4A Reakcje aldolowe	896
19.4B Reakcja retro-aldolowa	897
19.4C Reakcje kondensacji aldolowej. Odwodnienie produktu reakcji	

aldolowej	898
19.4D Kondensacje aldolowe katalizowane kwasem	898
19.4E Reakcje aldolowe w syntezie	899
19.5 Krzyżowe (mieszane) kondensacje aldolowe	901
19.5A Krzyżowe kondensacje aldolowe przy użyciu słabych zasad	902
19.5B Krzyżowe kondensacje aldolowe z użyciem silnych zasad.	
Enolany litu i reakcje aldolowe	905
19.6 Cyklizacja przez kondensacje aldolowe	907
19.7 Addycje do α,β -nienasyconych aldehydów i ketonów	909
19.7A Addycja sprzężona enolanów. Addycja Michaela	911
19.7B Anulacja Robinsona	912
19.8 Reakcja Mannicha	914
19.9 Zestawienie ważnych reakcji	916
Podsumowanie	918
Zagadnienie dodatkowe F Tiole, ylidy siarkowe i disiarczki	930
F.1 Synteza tioli	932
F.2 Właściwości fizyczne tioli	932
F.3 Addycja ylidów siarkowych do aldehydów i ketonów	933
F.4 Tiole i disiarczki w biochemii	933
Zagadnienie dodatkowe G Estry tiolowe i biosynteza lipidów	935
G.1 Tioestry	935
G.2 Biosynteza kwasów tłuszczowych	937
G.3 Biosynteza związków izoprenoidowych	941
G.4 Biosynteza steroidów	943
G.5 Cholesterol i choroby serca	946
20 Aminy	949
20.1 Nazewnictwo	950
20.1 A Aryloaminy	951
20.1 B Aminy heterocykliczne	951
20.2 Właściwości fizyczne i struktura amin	951
20.2A Właściwości fizyczne	961
20.2B Struktura amin	952
20.3 Zasadowość amin. Sole amoniowe	953
20.3A Zasadowość aryloamin	954
20.3B Zasadowość amin heterocyklicznych	954
20.3C Aminy a amidy	955
20.3D Sole amoniowe i czwartorzędowe sole amoniowe	956
20.3E Rozpuszczalność amin w wodnych roztworach kwasów	956
20.3F Aminy jako czynniki rozdzielające (enancjodyskryminujące)	957
20.4 Otrzymywanie amin	960
20.4A Otrzymywanie amin poprzez reakcje podstawienia nukleofilowego	960
20.4B Otrzymywanie amin aromatycznych poprzez redukcję związków nitro	962
20.4C Otrzymywanie amin pierwszorzędowych, drugorzędowych	

i trzeciorzędowych przez aminowanie redukcyjne	963
20.4D Otrzymywanie amin pierwszorzędowych, drugorzędowych lub trzeciorzędowych poprzez redukcję nitryli, oksymów i amidów	965
20.4E Otrzymywanie amin pierwszorzędowych poprzez przegrupowania Hofmanna i Curtiusa	966
20.5 Reakcje amin	968
20.5A Utlenianie amin	969
20.6 Reakcje amin z kwasem azotawym	970
20.6A Reakcje pierwszorzędowych amin alifatycznych z kwasem azotowym(III)	970
20.6B Reakcje pierwszorzędowych aryloamin z kwasem azotowym(III)	970
20.6C Reakcje amin drugorzędowych z kwasem azotowym(III)	971
20.6D Reakcje trzeciorzędowych amin z kwasem azotowym(III)	972
20.7 Reakcje wymiany soli aryldiazoniowych	972
20.7A Syntezy z użyciem soli diazoniowych	972
20.7B Reakcja Sandmeyera. Zastąpienie grupy diazoniowej przez —Cl, —Br lub —CN	973
20.7C Zastąpienie grupy diazoniowej przez —I	973
20.7D Zastąpienie grupy diazoniowej przez —F	973
20.7E Zastąpienie grupy diazoniowej przez—OH. Synteza fenoli	974
20.7F Zastąpienie grupy diazoniowej wodorem. Deaminacja przez diazowanie	974
20.8 Reakcje sprzęgania soli aryldiazoniowych	976
20.9 Reakcje amin z chlorkami sulfonyłu	978
20.9A Sulfonamidy zawierające proton przy atomie azotu mogą być alkilowane	978
20.10 Synteza leków sulfa	980
20.11 Analiza amin	980
20.11A Analiza chemiczna	980
20.11B Analiza spektroskopowa	981
20.12 Eliminacje z udziałem związków zawierających atom azotu	982
20.12A Eliminacja Hofmanna	982
20.12B Eliminacja Cope'a	983
20.13 Podsumowanie otrzymywania i reakcji amin	983
Podsumowanie	987
Zagadnienie dodatkowe H Alkaloidy	997
H.1 Alkaloidy zawierające pierścień pirydynowy lub zredukowany pierścień pirydynowy	998
H.2 Alkaloidy zawierające pierścień izochinolinowy lub zredukowany pierścień izochinolinowy	1000
H.3 Alkaloidy zawierające pierścienie indolowe lub zredukowane pierścienie indolowe	1002
21 Kompleksy metali przejściowych. Promotory kluczowych reakcji tworzenia wiązań	1003
21.1 Związki metaloorganiczne omawiane w poprzednich rozdziałach	1004
21.2 Pierwiastki grup metali przejściowych i ich kompleksy	1004

21.3 Jak liczyć elektrony w kompleksie metalu	1005
21.4 Etapy mechanizmów reakcji niektórych kompleksów metali przejściowych	1007
21.5 Uwodornienie w fazie homogennej. Katalizator Wilkinsona	1009
21.6 Reakcje sprzęgania krzyżowego	1012
21.6A Reakcja Hecka-Mizoroki	1012
21.6B Reakcja Suzuki-Miyaura	1014
21.6C Sprzęganie Stillego i karbonylowanie	1015
21.6D Sprzęganie Sonogashiry	1016
21.6E Sprzęganie wspomagane reagentem Gilmana	1019
21.7 Metateza olefin	1020
21.8 Metale przejściowe w przyrodzie. Witamina B ₁₂ i halo peroksydazy wanadowe	1023
Podsumowanie	1025
Drugi zestaw zadań powtórkowych	1030
22 Węglowodany	1039
22.1 Wstęp	1040
22.1A Klasyfikacja węglowodanów	1040
22.1 B Fotosynteza i metabolizm węglowodanów	1041
22.2 Monosacharydy	1042
22.2A Klasyfikacja monosacharydów	1042
22.2B Oznaczenia D oraz L w odniesieniu do monosacharydów	1043
22.2C Wzory strukturalne monosacharydów	1044
22.3 Mutarotacja	1047
22.4 Tworzenie glikozydu	1048
22.5 Pozostałe reakcje monosacharydów	1050
22.5A Enolizacja, tautomeryzacja i izomeryzacja	1050
22.5B Stosowanie grup ochronnych w syntezie węglowodanów	1051
22.5C Tworzenie eterów	1051
22.5D Przekształcenie w estry	1052
22.5E Przekształcenie w cykliczne acetale	1053
22.6 Reakcje utleniania monosacharydów	1053
22.6A Odczynniki Benedicta i Tollensa. Cukry redukujące	1053
22.6B Woda bromowa. Synteza kwasów aldonowych	1054
22.6C Utlenianie kwasem azotowym. Kwasy aldarowe	1055
22.6D Utlenianie perjodanem. Utleniające rozszczepienie związków polihydroksylowych	1056
22.7 Redukcje monosacharydów. Alditole	1058
22.8 Reakcje monosacharydów z fenylohydrazyną. Osazony	1058
22.9 Synteza i degradacja monosacharydów	1060
22.9A Synteza Kilianiego-Fischera	1060
22.9B Degradacja Ruffa	1061
22.10 Rodzina aldoz	1062
22.11 Dowód Fischera na konfigurację D-(+)-glukozy	1062
22.12 Disacharydy	1064
22.12A Sacharoza	1064

22.12B Maltoza	1065
22.12C Celobioza	1067
22.12D Laktoza	1068
22.13 Polisacharydy	1068
22.13A Skrobia	1069
22.13B Glikogen	1070
22.13C Celuloza	1071
22.13D Pochodne celulozy	1072
22.14 Inne biologicznie ważne cukry	1072
22.15 Cukry zawierające azot	1073
22.15A Glikozyloaminy	1073
22.15B Aminocukry	1074
22.16 Glikolipidy i glikoproteiny powierzchni komórki. Rozpoznawanie komórek i układ immunologiczny	1075
22.17 Antybiotyki aminoglikozydowe	1077
22.18 Podsumowanie reakcji węglowodanów	1078
Podsumowanie	1079
23 Lipidy	1085
23.1 Wstęp	1086
23.2 Kwasy tłuszczowe i triacyloglicerole	1086
23.2A Uwodornienie triacylogliceroli	1090
23.2B Funkcje biologiczne triacylogliceroli	1090
23.2C Zmydlanie triacylogliceroli	1091
23.2D Reakcje grupy karboksylowej kwasów tłuszczowych	1093
23.2E Reakcje alkenylowego łańcucha nienasyconych kwasów tłuszczowych	1094
23.3 Terpeny i terpenoidy	1095
23.3A Kauczuk naturalny	1098
23.3B Ubichinony. Chinony i fenole podstawione terpenami jako biochemiczny środek transportu elektronów	1098
23.4 Steroidy	1100
23.4A Steroidy. Budowa i nomenklatura systematyczna	1100
23.4B Cholesterol	1102
23.4C Hormony płciowe	1104
23.4D Hormony kory nadnerczy	1106
23.4E Witaminy D	1106
23.4F Pozostałe steroidy	1107
23.4G Reakcje steroidów	1108
23.5 Prostaglandyny	1109
23.6 Fosfolipidy i błony komórkowe	1110
23.6A Fosfatydy	1111
23.6B Pochodne sfingozyiny	1113
23.7 Woski	1114
Podsumowanie	1115

24 Aminokwasy i białka	1119
-------------------------------	-------------

24.1 Wstęp	1120
24.2 Aminokwasy	1121
24.2A Struktury i nazwy	1121
24.2B Aminokwasy podstawowe	1124
24.2C Aminokwasy jako jony dipolarne	1124
24.3 Synteza aminokwasów	1127
24.3A Z ftalimidku potasu	1127
24.3B Synteza Streckera	1128
24.3C Rozdzielanie DL-aminokwasów	1128
24.4 Polipeptydy i białka	1129
24.4A Hydroliza	1130
24.5 Struktura pierwszorzędowa polipeptydów i białek	1132
24.5A Degradacja Edmana	1132
24.5B Analiza Sangera N-terminalnych reszt aminokwasowych	1133
24.5C Analiza jednostek C-końcowych	1134
24.5D Pełna analiza sekwencji	1134
24.5E Sekwencjonowanie peptydów z użyciem spektrometrii mas i baz danych sekwencji	1135
24.6 Przykłady struktur pierwszorzędowych polipeptydów i białek	1136
24.6A Oksytocyna i wazopresyna	1136
24.6B Insulina	1137
24.6C Inne polipeptydy i białka	1138
24.7 Synteza białek i polipeptydów	1139
24.7A Grupy ochronne	1140
24.7B Aktywacja grupy karboksylowej	1141
24.7C Synteza peptydów	1142
24.7D Zautomatyzowana synteza peptydów	1143
24.8 Drugorzędowe, trzeciorzędowe oraz czwartorzędowe struktury białek	1145
24.8A Struktura drugorzędowa	1145
24.8B Struktura trzeciorzędowa	1148
24.8C Struktura czwartorzędowa	1149
24.9 Wstęp do enzymów	1149
24.10 Lizozym. Sposób działania enzymu	1151
24.11 Proteazy serynowe	1153
24.12 Hemoglobina. Białko złożone	1155
24.13 Oczyszczanie i analiza polipeptydów oraz białek	1157
24.13A Oczyszczanie	1157
24.13B Analiza	1157
24.14 Proteomika	1159
Podsumowanie	1162
25 Kwasy nukleinowe a synteza białek	1165
25.1 Wstęp	1166
25.2 Nukleotydy i nukleozydy	1167
25.3 Laboratoryjna synteza nukleozydów i nukleotydów	1170
25.3A Zastosowania w medycynie	1173

25.4 Kwas deoksyrybonukleinowy DNA	1173
25.4A Struktura pierwszorzędowa	1173
25.4B Struktura drugorzędowa	1174
25.4C Replikacja DNA	1178
25.5 RNA i synteza białka	1180
25.5A Synteza matrycowego RNA-transkrypcja	1181
25.5B Rybosomy - rRNA	1182
25.5C Transferowe RNA	1183
25.5D Kod genetyczny	1184
25.5E Translacja	1186
25.6 Oznaczanie sekwencji zasad w DNA. Metoda przerywania łańcucha (dideoksynukleotydowa)	1188
25.6A Sekwencjonowanie DNA za pomocą metody terminacji łańcucha (dideoksynukleotydowej)	1189
25.7 Laboratoryjna synteza oligonukleotydów	1191
25.8 Łańcuchowa reakcja polimerazy	1193
25.9 Sekwencjonowanie genomu człowieka. Instrukcja obsługi cząsteczek życia	1195
Podsumowanie	1197
Rozwiązania wybranych ćwiczeń i zadań	r-1
Słownik	s-1
Indeks	i-1

oprac. BPK