

Krystyna Dzierzbicka
Grzegorz Cholewiński
Janusz Rachoń

CHEMIA ORGANICZNA DLA OPORNYCH

PYTANIA I ODPOWIEDZI

Gdańsk 2025

PRZEWODNICZĄCY KOMITETU REDAKCYJNEGO
WYDAWNICTWA POLITECHNIKI GDAŃSKIEJ
Dariusz Mikielewicz

RECENZENT
Aleksander Kołodziejczyk

PROJEKT OKŁADKI
Katarzyna Olszonowicz

Wydanie III – 2017

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Gdańskiej

Oferta wydawnicza Politechniki Gdańskiej jest dostępna pod adresem
<http://sklep.pg.edu.pl>

Utwór nie może być powielany i rozpowszechniany, w jakiegokolwiek formie
i w jakikolwiek sposób, bez pisemnej zgody wydawcy

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2025

ISBN 978-83-7348-699-7

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI GDAŃSKIEJ

Wydanie III, nakład III. Ark. wyd. 11,5, ark. druku 14,25, 1316/1286

Druk i oprawa: Volumina.pl sp. z o.o.
ul. Księcia Witolda 7-9, 71-063 Szczecin, tel. 91 812 09 08

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP	5
2. ALKANY i CYKLOALKANY	7
3. REAKCJE SUBSTYTUCJI NUKLEOFILOWEJ i ELIMINACJI	15
4. ALKENY	24
5. ALKINY	36
6. DIENY	43
7. ARENY	49
8. ALKOHOLE	59
9. ETERY, EPOKSYDY, TIOLE, SULFIDY	66
10. FENOLE	71
11. ZWIĄZKI MAGNEZO- i LITOORGANICZNE	78
12. ALDEHYDY i KETONY	84
13. KWASY KARBOKSYLOWE	93
14. POCHODNE KWASÓW KARBOKSYLOWYCH	100
15. ORGANICZNE POCHODNE KWASU WĘGLOWEGO	108
16. AMINY	114
17. SOLE DIAZONIOWE	120
18. AMINOKWASY i PEPTYDY	129
19. CUKRY	137
20. AROMATYCZNE ZWIĄZKI HETEROCYKLICZNE	144
21. ZWIĄZKI FOSFOROORGANICZNE	152
22. OCHRONA GRUP FUNKCYJNYCH W SYNTEZIE ORGANICZNEJ	159
23. SYNTEZA ASYMETRYCZNA	169
24. RETROSYNTEZA	178
 BIBLIOGRAFIA	 223
WYKAZ SKRÓTÓW i SYMBOLI	224

1. WSTĘP

W najszerszym ujęciu chemia zajmuje się stanami energetycznymi elektronów w atomach i cząsteczkach, wykluczając, oczywiście, badania niektórych działów chemii jądrowej. Należy zdać sobie sprawę z tego, że chemia zajmuje się wyłącznie elektronami. To struktura elektronowa determinuje stereochemię oraz właściwości cząsteczek zarówno fizyczne, jak i chemiczne.

Elektron, obdarzony ujemnym ładunkiem elektrycznym i momentem magnetycznym, podlega wielu wpływom, m.in. oddziaływaniom z jądrem atomu, z sąsiednimi elektronami w atomie lub cząsteczce, z zewnętrznym polem magnetycznym, z innymi atomami i cząsteczkami, czy z kwantami światła, dlatego jego poziomy energetyczne wykazują bardzo subtelną strukturę, trudną do teoretycznego rozpoznania. Do opisu materii chemicy wypracowali uproszczoną metodykę badawczą, operującą pewnymi uogólnieniami i uproszczeniami, posługując się pojęciem rozkładu gęstości elektronowej.

Chemię organiczną z kolei definiuje się jako chemię związków węgla, chociaż znane są również substancje nieorganiczne zawierające węgiel, m.in. tlenek i ditlenek węgla, węglany oraz kwasy: węglowy (H_2CO_3), cyjanowodorowy (HCN), izocyjanowodorowy (HNC), cyjanowy (HOCN), izocyjanowy (HNCO), piorunowy (HCNO), izopiorunowy (HONC) i ich sole. W zakres badań chemii organicznej wchodzi związek naturalny, występujący w organizmach żywych lub z nich powstałe – m.in. ropa naftowa, węgiel kamienny – oraz wiele substancji wytwarzanych przemysłowo lub w laboratoriach badawczych. Ogólna liczba znanych związków organicznych przekracza 16 milionów i wielokrotnie przewyższa liczbę znanych związków nieorganicznych. Rocznie syntezuje się około 250 tysięcy nowych związków, przede wszystkim w celach przemysłowych i farmakologicznych. Powodem występowania tak licznych związków organicznych jest zdolność atomów węgla do tworzenia trwałych wiązań węgiel–węgiel, które mogą się m.in. łączyć w długie łańcuchy i pierścienie oraz się rozgałęziać. Ta ogromna liczba związków organicznych i ich reakcji sprawia, że opanowanie podstaw wiedzy na poziomie podstawowego kursu chemii organicznej wymaga od studenta wiele pracy. Tak dużej liczby wzorów strukturalnych związków organicznych i reakcji chemicznych nie sposób się nauczyć na pamięć. Chemia organiczna jest logiczną dziedziną wiedzy, a nie jedynie zbiorem faktów i zdarzeń. Dzięki kilku podstawowym i bardzo ogólnym zasadom jest ona uporządkowaną i ujednoliconą nauką. Poznanie tych zasad znacznie ułatwia przyswajanie i zrozumienie zagadnień z obszaru chemii organicznej. Do poprawnego zrozumienia wykładu należy sobie przypomnieć podstawowe pojęcia z zakresu chemii ogólnej, a w szczególności: budowę atomu i związków chemicznych, naturę i rodzaje wiązań chemicznych, orbitale atomowe i ich hybrydyzację, orbitale molekularne, wartościowość, wzory sumaryczne i strukturalne, oddziaływania międzycząsteczkowe (wiązania wodorowe, oddziaływania elektrostatyczne, siły dyspersyjne).

W każdej edukacji nieodzowny okazuje się trening. Z nauką bowiem jest tak, jak ze sztuką pływania. Adept nauki pływania może doskonale przyswoić sobie wiedzę o tym, jak oddychać w wodzie, jak poruszać rękoma i nogami; kiedy jednak nie będzie ćwiczył, to wiedza teoretyczna w basenie nie wystarczy, aby utrzymać się na powierzchni.

Oddajemy do rąk studentów materiał, który ma pomóc wykorzystać wiedzę teoretyczną w rozwiązywaniu konkretnych problemów, a jednocześnie sprawdzić swój poziom wiedzy. Skrypt został zorganizowany w tradycyjny sposób. Omówiono poszczególne grupy funkcyjne, ich właściwości i reaktywności, począwszy od najprostszych, przez coraz bardziej złożone, kończąc na zagadnieniach analizy retrosyntetycznej i projektowaniu syntez organicznych związków wielofunkcyjnych.

Należy sobie zdawać sprawę z faktu, że dzisiejsi studenci w przyszłości będą pracowali w wielu różnych dziedzinach, w tym w dyscyplinach graniczących z biologią. Ci, którzy zwą się biologami lub biotechnologami, muszą znać chemię organiczną, ponieważ powinni mieć świadomość, że biologia na poziomie molekularnym jest po prostu chemią organiczną.

W związku z tym jest sprawą oczywistą, że podstawy chemii organicznej powinni opanować wszyscy studenci, niezależnie od kierunku studiów i ich ostatecznych zainteresowań.

Prof. dr hab. inż. Janusz Rachoń

BIBLIOGRAFIA

- [1] Bruice P.Y.: *Organic Chemistry*, 6th ed. Santa Barbara: Pearson Prentice Hall University of California 2010.
- [2] Carey F.A.: *Organic Chemistry*, 2nd ed. New York: McGraw-Hill, Inc. 1992.
- [3] Carey F.A., Atkins R.C.: *Study guide to accompany. Organic Chemistry*, 2nd ed. New York: McGraw-Hill, Inc. 1992.
- [4] Cram D.J.: *Studies in stereochemistry. XVI. Fonic intermediates in the decomposition of certain alkyl chlorosulfites*. J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 332–338.
- [5] Huston R.C., Ballard M.M.: *Organic Syntheses*, 1943, Coll. Vol. 2, s. 97; 1934, Vol. 14, s. 14, dostępne bezpłatnie on-line:
<http://www.orgsyn.org/orgsyn/orgsyn/prepContent.asp?prep=cv2p0097>
- [6] Kołodziejczyk A., Dzierzbicka K.: *Podstawy chemii organicznej*. Tom 1 i 2. Gdańsk: Wyd. Pol. Gdańskiej 2013.
- [7] Kołodziejczyk A.: *Naturalne związki organiczne*. Warszawa: PWN 2012.
- [8] Mancuso A.J., Brownfain D.S., Swern D.: *Structure of the dimethyl sulfoxide-oxalyl chloride reaction product. Oxidation of heteroatomic and diverse alcohols to carbonyl compounds*. J. Org. Chem., 1979, 44, 4148–4150.
- [9] March J.: *Advanced Organic Chemistry*, 4th ed. John Wiley & Sons 1992.
- [10] Mastalerz P.: *Chemia Organiczna*. Warszawa: PWN 1986.
- [11] Mastalerz P.: *Mechanizmy reakcji w chemii organicznej*. Warszawa: WNT 1970.
- [12] McMurry J.: *Chemia Organiczna*. Warszawa: PWN 2005.
- [13] Morrison R.T., Boyd R.N.: *Chemia Organiczna*. Warszawa: PWN 1997.
- [14] Wade L.G.Jr.: *Organic Chemistry*, 6th ed. New Jersey: Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River 2006.

WYKAZ SKRÓTÓW I SYMBOLI

A	– L-alanina
Ac	– acetyl
Ac ₂ O	– bezwodnik kwasu octowego
AcOH	– kwas octowy
A _E	– addycja elektrofilowa
AG	– dipeptyd alanyloglicyna
Ag ₂ O	– tlenek srebra
Ala	– L-alanina
AlCl ₃	– trichlorek glinu
A _N	– addycja nukleofilowa
Bn	– benzyl
Boc	– <i>tert</i> -butoksykarbonyl
(Boc) ₂ O	– pirowęglan-di- <i>tert</i> -butylowy
:B	– zasada
BuLi	– butylolit
CA-4	– kombretastatyna
Cbo	– benzyloksykarbonyl
Cbz	– benzyloksykarbonyl
DCC	– <i>N,N</i> -dicyklokarbodiimid
DIBAH	– wodorek diizobutyloglinu
DMF	– dimetyloformamid
DMSO	– dimetylosulfotlenek
E1	– eliminacja jednocząsteczkowa
E2	– eliminacja dwucząsteczkowa
EDCI	– chlorowodorek 1-etylo-3-(3-dimetyloaminopropyl)karbodiimidu
e.e.	– nadmiar enancjomeryczny
Et	– etyl
Et ₂ O	– eter dietylowy
Et ₃ N	– trietyloamina
EtOH	– etanol
Fmoc	– fluorenylo-9-metoksykarbonyl
G	– glicyna
Gly	– glicyna
HBF ₄	– kwas fluoroborowy
HCN	– kwas cyjanowodorowy
HF	– kwas fluorowodorowy
HIO ₄	– kwas nadjodowy
HOBt	– <i>N</i> -hydroksybenzotriazol
hν	– światło ultrafioletowe (kwant energii)
–I	– ujemny efekt indukcyjny
+I	– dodatni efekt indukcyjny
iPr ₂ EtN	– etylodiizopropylamina

(-)-Ipc ₂ BH	– (-)-diizopinokamfeiloboran
IUPAC	– Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej
kat.	– katalizator
katalizator Lindlara	– Pd/CaCO ₃ + Pb(OAc) ₂ + chinolina
KNH ₂	– amidek potasu
LDA	– diizopropylamidek litu
Leu	– L-leucyna
LiAlH ₄	– tetrahydroglinian litu
LiBHET ₃	– hydrotrietyloboran litu
–M	– ujemny efekt mezomeryczny
+M	– dodatni efekt mezomeryczny
Me	– metyl
MeAlCl ₂	– dichloroglinian metylu
MeOH	– metanol
mezo-A ₂ pm	– kwas <i>mezo</i> -diaminopimelinowy
MOM	– ester metoksy-metylowy
Na ₂ Cr ₂ O ₇	– dichromian sodu
NaBH ₄	– tetrahydroboran sodu
NaHDMS	– heksametylodisilazan sodu
NBS	– <i>N</i> -bromosukcynoimid
NCA	– <i>N</i> -karboksybezwodnik
NaNH ₂	– amidek sodu
<i>o</i> -	– izomer <i>orto</i>
<i>p</i> -	– izomer <i>para</i>
Pb(OAc) ₄	– tetraoctan ołowiu
pH	– ilościowa skala kwasowości i zasadowości roztworów wodnych związków
organicznych	
Ph	– fenyl
Phe	– L-fenylalanina
PhSO ₂ Cl	– chlorek benzenosulfonylu
<i>p</i> -NBn	– <i>p</i> -nitrobenzyl
Pr	– propyl
PrOH	– propanol
reagent Benedicta	– CuSO ₄ /cytrynian/ ⁻ OH
reagent Fehlinga	– CuSO ₄ /H ₂ SO ₄ /HOH-NaOH/KNaC ₄ H ₄ O ₆ /HOH
reagent Tollensa	– AgNO ₃ /NH ₃ /HOH
ROOR	– nadtlarki dialkylowe
roz.	– rozcieńczony
S _E	– substytucja elektrofilowa
SET	– przeniesienie pojedynczego elektronu (ang. <i>single electron transfer</i>)
S _N	– substytucja nukleofilowa
S _N (acyl)	– substytucja nukleofilowa na acylowym atomie węgla
S _N 2	– substytucja nukleofilowa dwucząsteczkowa
S _N <i>i</i>	– substytucja nukleofilowa wewnątrzcząsteczkowa
SOCl ₂	– chlorek tionylu
TBAF	– fluorek tetrabutylamoniowy
TBDMS-Cl	– chlorek <i>tert</i> -butylodimetylosililowy
TBSCl	– chlorek <i>tert</i> -butylodimetylosililowy
t. pok.	– temperatura pokojowa
TES	– trietylosilil
TFA	– kwas trifluorooctowy
THF	– tetrahydrofuran
THP	– tetrahydropirany
TiOCl ₂	– tlenochlorek tytanu

TosOH	– kwas toluenosulfonowy
TsCl	– chlorek tosylu
Tyr	– L-tyrozyna
t. w.	– temperatura wrzenia
wyd.	– wydajność
Val	– L-walina
Z	– benzyloksykarbonyl
*	– oznaczenie węgla chiralnego