

**Aleksander Kołodziejczyk
Krystyna Dzierzbicka**

Podstawy

**CHEMII
organicznej**

Tom 1

Gdańsk 2020

PRZEWODNICZĄCY KOMITETU REDAKCYJNEGO
WYDAWNICTWA POLITECHNIKI GDAŃSKIEJ

Dariusz Mikielewicz

RECENZENT

Elżbieta Luboch

SKŁAD I PROJEKT OKŁADKI

Katarzyna Olszonowicz

Wydanie IV – 2018

Wydano za zgodą

Rektora Politechniki Gdańskiej

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

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

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2021

ISBN 978-83-7348-829-8

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI GDAŃSKIEJ

Wyd. V. Ark. Wyd. 10,7, ark. druku 16,75, 1235/1131

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

SPIS TREŚCI

Wstęp	9
1. WIĄZANIA CHEMICZNE	11
1.1. Wprowadzenie	11
1.2. Wiązania chemiczne	13
1.3. Konfiguracja elektronów, orbitale atomowe	15
1.4. Orbitale cząsteczkowe	17
1.5. Hybrydyzacja	18
1.6. Cząsteczka metanu	19
1.7. Cząsteczka etanu	20
1.8. Swobodny obrót wokół pojedynczego wiązania, rotamery	20
1.9. Wiązania kowalencyjne spolaryzowane, moment dipolowy	24
1.10. Wiązania międzycząsteczkowe	27
1.10.1. Przyciąganie dipol-dipol	27
1.10.2. Siły dyspersyjne – van der Waalsa (Londona)	28
1.10.3. Wiązanie wodorowe	28
2. ALKANY	30
2.1. Wprowadzenie	30
2.2. Alkany alifatyczne (prostoańcuchowe)	31
2.3. Izoalkany – węglowodory nasycone rozgałęzione	32
2.4. Nomenklatura alkanów	32
2.4.1. Nomenklatura systematyczna wg IUPAC	33
2.4.2. Nomenklatura alkanów rozgałęzionych wg IUPAC	34
2.5. Źródła alkanów	36
2.5.1. Frakcje ropy naftowej (temperatura wrzenia w °C, zawartość atomów C w cząsteczkach)	36
2.5.2. Hydrat metanu	37
2.6. Wykorzystanie alkanów	38
2.7. Synteza alkanów	39
2.8. Właściwości fizyczne i fizjologiczne alkanów	40
2.8.1. Temperatura wrzenia	40
2.8.2. Temperatura topnienia	40
2.8.3. Rozpuszczalność	41
2.8.4. Gęstość	41
2.8.5. Palność	41
2.8.6. Zapach	41
2.9. Właściwości chemiczne alkanów (reaktywność)	42
2.9.1. Spalanie	42
2.9.2. Półspalanie	42
2.9.3. Niepełne spalanie	42
2.9.4. Bromowanie	42
2.9.5. Piroliza	42
2.9.6. Nitrowanie, sulfonowanie	43

2.10. Cykloalkany (węglowodory alicykliczne)	44
2.10.1. Nomenklatura	44
2.10.2. Występowanie	45
2.10.3. Otrzymywanie cykloalkanów	45
2.10.4. Właściwości fizyczne	46
2.10.5. Właściwości chemiczne	46
2.10.6. Konformacje cykloalkanów	48
2.10.7. Konformacje cykloheksanu	49
2.10.8. Izomeria <i>cis-trans</i> dipodstawionych cykloalkanów	51
3. HALOGENOALKANY, REAKCJE SUBSTYTUCJI	54
3.1. Występowanie i wykorzystanie	54
3.2. Nomenklatura	55
3.3. Otrzymywanie	55
3.3.1. Halogenowanie wolnorodnikowe	55
3.3.2. Chlorowanie utleniające	56
3.3.3. Addycja halogenowodoru do podwójnego (potrójnego) wiązania	56
3.3.4. Addycja halogenu do podwójnego (potrójnego) wiązania	56
3.3.5. Substytucja grupy hydroksylowej przez halogen	56
3.3.6. Substytucja halogenu przez inny halogen	56
3.4. Mechanizm reakcji halogenowania alkanów	57
3.4.1. Mechanizm reakcji rodnikowych	59
3.4.2. Regiospecyficzność reakcji halogenowania alkanów	60
3.4.3. Halogenowanie cykloalkanów	63
3.5. Izomeria	65
3.5.1. Izomery konstytucyjne	65
3.5.2. Stereoizomery	66
3.5.3. Sposoby rozróżniania stereoizomerów	68
3.5.4. Reguły pierwszeństwa wg Cahn, Ingolda i Preloga	69
3.5.5. Projekcja Fischera – konfiguracja względna	71
3.5.6. Konfiguracje cząsteczek zawierających dwa centra chiralne	73
3.5.7. Enancjomery	74
3.5.8. Stereochemia związków cyklicznych	75
3.6. Właściwości fizykochemiczne halogenoalkanów	75
3.7. Właściwości chemiczne – reaktywność halogenoalkanów	76
3.7.1. Substytucja nukleofilowa S_N	77
3.7.1.1. Kinetyka reakcji substytucji nukleofilowej (S_N)	77
3.7.1.2. Mechanizm S_N2	78
3.7.1.3. Reaktywność halogenków alkilowych	80
3.7.1.4. Inwersja konfiguracji	81
3.7.1.5. Wpływ rozpuszczalnika na reakcję S_N2	82
3.7.1.6. Czynniki ułatwiające reakcje S_N2	83
3.7.2. Reakcje S_N1	83
3.7.2.1. Stereochemia reakcji S_N1	85
3.7.2.2. Wpływ rozpuszczalnika na reakcję S_N1	86
3.7.2.3. Wpływ grupy odchodzącej	87
3.7.2.4. Wpływ konstytucji substratu	87
3.7.2.5. Wpływ nukleofila	88
3.7.3. Porównanie reakcji biegnących mechanizmem S_N1 i S_N2	88
4. REAKCJE ELIMINACJI	89
4.1. Reakcje eliminacji typu $E2$	89
4.1.1. Reguła Zajcewa	89
4.1.2. Przykłady reakcji eliminacji (orientacja reakcji dehydrohalogenacji)	91

4.1.3. Reakcje eliminacji halogenowodorów ze związków chiralnych – stereochemia reakcji E2	92
4.2. Reakcje eliminacji typu E1	94
4.2.1. Mechanizm reakcji	94
4.3. Reakcja dehydratacji	96
4.4. Porównanie reakcji substytucji nukleofilowej i eliminacji	96
5. ALKENY	99
5.1. Występowanie	99
5.2. Stopień nienasycenia	100
5.3. Nomenklatura	101
5.3.1. Zasada najniższego zestawu lokautów	101
5.3.2. Izomeria <i>cis/trans</i>	102
5.4. Właściwości fizyczne, fizykochemiczne i fizjologiczne alkenów	103
5.4.1. Temperatura wrzenia i topnienia	103
5.4.2. Rozpuszczalność	103
5.4.3. Palność	103
5.4.4. Zapach	103
5.5. Elektronowa struktura wiązania C=C	104
5.6. Otrzymywanie alkenów	105
5.6.1. Piroлиза ropopochodnych	105
5.6.2. Laboratoryjna synteza alkenów	105
5.7. Właściwości chemiczne alkenów	105
5.7.1. Uwodornienie	106
5.7.2. Ciepło uwodornienia alkenów	108
5.7.3. Uwodornienia alkenów, a ich trwałość	108
5.7.4. Trwałość cykloalkenów	109
5.8. Addycja elektrofilowa	110
5.8.1. Orientacja w reakcjach addycji elektrofilowej	111
5.8.2. Reguła Miarkownikowa	111
5.8.3. Addycja niezgodna z regułą Miarkownikowa	113
5.8.4. Addycja fluorowców	114
5.8.5. Addycja wody – hydratacja	117
5.8.6. Reakcje hydroborowania	118
5.8.7. Otrzymywanie halohydrin – addycja halogenów do alkenów w wodnym środowisku	120
5.8.8. Oksyrtęciowanie	121
5.8.9. Halogenowanie w pozycji allilowej	122
5.8.10. Addycja karbenów do podwójnego wiązania C=C	123
5.8.11. Reakcja Simmonsa-Smitha	124
5.9. Utlenienie podwójnego wiązania C=C (tworzenie wiązania C-O)	124
5.9.1. Epoksydowanie	124
5.9.2. Hydroksylowanie podwójnego wiązania C=C	125
5.9.3. Ozonoliza	126
5.10. Polimeryzacja rodnikowa alkenów	127
6. ALKINY	130
6.1. Budowa elektronowa potrójnego wiązania	130
6.2. Występowanie	131
6.3. Nomenklatura	131
6.3.1. Zasady IUPAC	131
6.3.2. Nazewnictwo zwyczajowe	132
6.4. Otrzymywanie alkinów	132

6.5. Właściwości fizykochemiczne alkinów	133
6.6. Właściwości chemiczne alkinów	134
6.6.1. Addycja elektrofilowa	134
6.6.2. Addycja halogenowodorów	134
6.6.3. Addycja halogenów	135
6.6.4. Addycja wody	135
6.6.5. Hydroborowanie alkinów z następczym utlenianiem	136
6.6.6. Redukcja alkinów	137
6.6.7. Utleniające rozszczepienie wiązania $C\equiv C$	139
6.6.8. Kwasowość alkinów terminalnych	139
7. ALKADIENY (polienu)	141
7.1. Wprowadzenie	141
7.2. Allen	141
7.2.1. Właściwości chemiczne	141
7.3. Dieny izolowane	142
7.4. Dieny sprzężone	143
7.4.1. Występowanie	143
7.4.2. Delokalizacja wiązań	143
7.4.3. Konformacja buta-1,3-dienu	145
7.5. Właściwości chemiczne dienów sprzężonych	145
7.5.1. Addycja bromowodoru i bromu	145
7.6. Reakcja Dielsa-Aldera	149
8. WĘGLOWODORY AROMATYCZNE – ARENY	152
8.1. Wprowadzenie	152
8.2. Występowanie	153
8.2.1. Źródła węglowodorów aromatycznych	154
8.2.2. Przemysłowa produkcja arenów	154
8.3. Właściwości chemiczne arenów	155
8.3.1. Uwodornienie arenów	155
8.4. Reguła Hückela	156
8.5. Struktura rezonansowa cząsteczki benzenu	157
8.6. Hemocykliczne związki aromatyczne o pierścieniu różnym od sześciocłonowego	157
8.7. Policykliczne węglowodory aromatyczne o skondensowanych pierścieniach	161
8.8. Struktura elektronowa benzenu	161
8.9. Struktura elektronowa naftalenu	162
8.10. Struktura elektronowa anionu cyklopentadienowego	162
8.11. Nazewnictwo pochodnych benzenu	163
8.12. Właściwości fizyczne	164
9. REAKTYWNOŚĆ ARENÓW	165
9.1. Substytucja elektrofilowa S_E	165
9.1.1. Halogenowanie	166
9.1.2. Nitrowanie	166
9.1.3. Sulfonowanie	168
9.1.4. Reakcje Friedla-Craftsa	171
9.2. Efekt podstawnikowy w reakcjach S_E	174
9.3. Substytucja elektrofilowa dipodstawionego benzenu – sumowanie efektów kierujących	178
9.4. Reakcje S_E naftalenu	179
9.4.1. Sulfonowanie naftalenu	180
9.4.2. Reakcje substytucji elektrofilowej podstawionego naftalenu	181
9.4.3. Polisulfonowanie naftalenu	182

9.5. Reakcje substytucji nukleofilowej arenów – S _N	183
9.5.1. Mechanizm reakcji S _N – addycja/eliminacja	184
9.5.2. Mechanizm reakcji S _N – eliminacja/addycja	185
9.6. Benzyn	185
9.7. Halogenowanie alkiloarenów w łańcuchu bocznym	186
9.8. Reakcje addycji do pierścienia aromatycznego – chlorowanie benzenu	187
9.9. Utlenianie alkiloarenów	188
9.10. Redukcja arenów	189
9.10.1. Uwodornienie selektywne	190
9.10.2. Redukcja metalami	190
10. ALKOHOLE	193
10.1. Wprowadzenie	193
10.2. Występowanie	194
10.3. Nomenklatura	194
10.3.1. Nazewnictwo systematyczne	194
10.3.2. Nazewnictwo podstawnikowe	195
10.3.3. Nazewnictwo grupowo-funkcyjne	195
10.3.4. Nazewnictwo zwyczajowe	195
10.3.5. Nazewnictwo metanolowe (karbinolowe)	195
10.3.6. Diole i poliole	196
10.4. Otrzymywanie i zastosowanie alkoholi	196
10.4.1. Produkcja masowa alkoholi	196
10.4.2. Laboratoryjne sposoby otrzymywania alkoholi	197
10.5. Właściwości fizyczne alkoholi	200
10.5.1. Rozpuszczalność	200
10.5.2. Temperatura wrzenia i topnienia – wiązania wodorowe	201
10.6. Właściwości chemiczne	202
10.6.1. Kwasowość, alkoholany	202
10.6.2. Utlenianie	204
10.6.3. Dehydratacja alkoholi	206
10.6.4. Przegrupowanie pinakolinowe	208
10.6.5. Podstawienie grupy hydroksylowej w alkoholach	209
11. ETERY	212
11.1. Wprowadzenie	212
11.2. Występowanie	212
11.3. Nomenklatura	213
11.3.1. Reguły IUPAC	213
11.3.2. Nazewnictwo podstawnikowe	213
11.3.3. Nazewnictwo zamienne	213
11.4. Właściwości fizyczne i fizjologiczne	214
11.4.1. Temperatura wrzenia	214
11.4.2. Zapach eterów	214
11.4.3. Rozpuszczalność	214
11.4.4. Zastosowanie	214
11.5. Otrzymywanie eterów	215
11.5.1. Metoda przemysłowa	215
11.5.2. Reakcja Williamsona	216
11.5.3. Alkoksyręćciowanie/odrtęćciowanie alkenów	217
11.6. Właściwości chemiczne	217
11.6.1. Acydolityczne rozszczepienie wiązania eterowego	217
11.6.2. Autooksydacja eterów	219

11.7. Etery cykliczne, epoksydy	219
11.7.1. Nomenklatura	219
11.7.2. Otrzymywanie	220
11.8. Właściwości chemiczne	221
11.8.1. Hydroliza	221
11.8.2. Reakcja z innymi odczynnikami nukleofilowymi	221
11.8.3. Regioselektywność otwierania pierścienia epoksydowego	222
11.8.4. Wyższe etery cykliczne	224
11.8.5. Etery koronowe – korony	225
11.8.6. Otrzymywanie eterów koronowych	226
12. TIOLE I SULFIDY	228
12.1. Występowanie	228
12.3. Nazewnictwo tioli	230
12.3.1. Nazewnictwo IUPAC	230
12.3.2. Nazewnictwo podstawnikowe	230
12.4. Nazewnictwo sulfidów	231
12.4.1. Nazewnictwo systematyczne	231
12.4.2. Nazewnictwo wymienne	231
12.5. Otrzymywanie tioli	231
12.6. Właściwości fizyczne i fizjologiczne tioli	232
12.7. Właściwości chemiczne tioli	232
12.7.1. Właściwości kwasowe	232
12.7.2. Właściwości nukleofilowe	233
12.7.3. Utlenianie tioli i sulfidów	234
13. FENOLE	236
13.1. Występowanie w przyrodzie	237
13.2. Źródła fenoli	238
13.2.1. Otrzymywanie fenolu	238
13.3. Właściwości fizykochemiczne i fizjologiczne	239
13.4. Właściwości kwasowo-zasadowe	240
13.5. Czynniki wpływające na kwasowość związków organicznych	241
13.6. Właściwości chemiczne fenoli	241
13.6.1. Reakcje na grupie hydroksylowej	241
13.6.2. Utlenianie	243
13.6.3. Reakcje substytucji elektrofilowej S_E	246
13.6.4. Uwodornienie fenolu	250
13.7. Fenole o dużym znaczeniu praktycznym	250
BIBLIOGRAFIA	251
SKOROWIDZ	253

„Najpiękniejszą rzeczą, jakiej możemy doświadczać, jest oczarowanie tajemnicą.
Jest to uczucie, które stoi u kolebki prawdziwej sztuki i prawdziwej nauki.
Ten, kto go nie zna i nie potrafi się dziwić, nie potrafi doznawać zachwyty,
jest martwy, niczym zdmuchnięta świeczka”.

Albert Einstein

WSTĘP

Oddajemy do rąk studentów skrypt, który ma stanowić pomoc w opanowaniu podstaw chemii organicznej.

Skrypt zawiera zakres materiału wykładowego od wiązań chemicznych, alkanów i cykloalkanów poprzez halogenki alkilowe, reakcje substytucji nukleofilowej i eliminacji, alkeny, alkiny, dieny, związki aromatyczne, alkohole, eter, epoksydy, tiole, sulfidy, fenole, związki karbonylowe, kwasy karboksylowe i ich pochodne, organiczne pochodne kwasu węglowego, aminy, aż po węglowodany, aminokwasy, peptydy, związki heterocykliczne i fosforoorganiczne. Omówiono ich budowę, występowanie, właściwości chemiczne i fizyczne, działanie fizjologiczne oraz otrzymywanie. Zamieszczono także przykładowe pytania oraz zadania do samodzielnego rozwiązywania celem sprawdzenia przyswojonego materiału.

Wieloletnie doświadczenie autorów w prowadzeniu wykładów i ćwiczeń audytoryjnych z chemii organicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, pozwoliło zaprezentować podstawowe mechanizmy reakcji organicznych, stereoizomerię oraz planowanie syntezy organicznej w sposób przystępny, klarowny i łatwy do zrozumienia. Tekst skryptu został podzielony na rozdziały omawiające zagadnienia dotyczące poszczególnych grup funkcyjnych. A z uwagi na szeroki zakres materiału podzielono go na dwie części.

W *części I* skryptu zamieszczono wiadomości dotyczące struktury elektronowej i wiązań chemicznych występujących w związkach organicznych, omówiono izomerię, węglowodory nasycone (łańcuchowe, rozgałęzione i cykliczne), węglowodory nienasycone, węglowodory aromatyczne oraz związki z tlenowymi grupami funkcyjnymi (alkohole, eter, epoksydy, fenole), a także związki zawierające siarkę (tiole i sulfidy).

Część II skryptu obejmuje materiał poświęcony związkom zawierającym grupę karbonylową (aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe i ich pochodne), opisano struktury z azotowymi grupami funkcyjnymi (aminy alifatyczne i aromatyczne, sole diazoniowe, nitrozwiązki, aminokwasy i peptydy), a także cukry, aromatyczne związki heterocykliczne oraz związki zawierające fosfor.

Skrypt został zaopatrzony w *Skorowidz rzeczowy*, aby ułatwić czytelnikowi nie tylko odnalezienie określonych związków czy reakcji chemicznych, ale także zapewnić komfort i przyjemność korzystania z podręcznika.

Autorzy