

**Aleksander Kołodziejczyk  
Krystyna Dzierzbicka**

**Podstawy**

**CHEMII  
organicznej**

**Tom 2**

**Gdańsk 2020**

PRZEWODNICZĄCY KOMITETU REDAKCYJNEGO  
WYDAWNICTWA POLITECHNIKI GDAŃSKIEJ

*Dariusz Mikielewicz*

RECENZENT

*Elżbieta Luboch*

SKŁAD I PROJEKT OKŁADKI

*Katarzyna Olszonowicz*

Wydanie III – 2015

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 jakikolwiek sposób, bez pisemnej zgody wydawcy

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2021

ISBN 978-83-7348-830-4

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI GDAŃSKIEJ

Wyd. IV. Ark. wyd. 12,3, ark. druku 19,25, 1236/1132

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

---

## SPIS TREŚCI

14. ZWIĄZKI KARBONYLOWE .....	11
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
15. ALDEHYDY I KETONY .....	17
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, acetalu i tioacetali .....	29
15.7.2.3. Reakcje aldehydów i ketonów ze związkami Grignarda .....	30
15.7.2.4. Addycja nukleofilowa HCN; otrzymywanie cyjanohydrynu .....	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. Wewnętrzząsteczkowa 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-Kiznera .....	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
16. KWASY KARBOKSYLOWE .....	55
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
17. HALOGENKI KWASOWE .....	74
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
18. BEZWODNIKI KWASOWE .....	82
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 dicyklokarbonyldiimidu (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
19. ESTRY KWASÓW KARBOKSYLOWYCH .....	89
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 Rittera .....	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 aminowanie .....	145
22.6.4. Przegrupowanie Hofmanna i Curtiusa .....	147
22.6.5. Redukcja nitrowiązków, azydków, 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
23. AMINY AROMATYCZNE .....	159
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. Pięciodzłonowe 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 <sub>E</sub> .....	187
24.1.6. Barwniki pirolowe .....	190
24.1.6.1. Barwniki dipirylometenowe .....	190
24.1.6.2. Barwniki porfiryńowe .....	190
24.1.6.3. Indygo .....	192
24.1.7. Nasycone, pięciodzłonowe 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 <sub>E</sub> .....	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. Hydroksykwasy .....	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 cyjanohydryn .....	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 <i>N</i> -terminalnego w peptydach i białkach .....	271
28.2.4. Sposób oznaczania aminokwasu <i>C</i> -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
29. ZWIĄZKI FOSFOROORGANICZNE .....	281
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
BIBLIOGRAFIA .....	289
SKOROWIDZ .....	291