

Spis treści

13. Halogenki alkilów	1
13.1. Słownictwo halogenków alkilów	1
13.2. Metody otrzymywania halogenków alkilów	2
13.2.1. Metody laboratoryjne syntezy halogenków alkilów	2
13.2.2. Metody syntezy halogenków alkilów o znaczeniu technologicznym	7
13.3. Właściwości fizyczne	8
13.4. Właściwości chemiczne	9
13.4.1. Przykłady reakcji nukleofilowego podstawienia (S_N)	9
13.4.2. Reakcje nukleofilowego podstawienia (S_N) z użyciem alkilo- i arylosulfonianów	11
13.4.3. Inne reakcje halogenków alkilów	13
13.4.4. Mechanizmy reakcji nukleofilowego podstawienia	13
13.4.4.1. Reakcje dwucząsteczkowego podstawienia nukleofilowego – S_N2	14
13.4.4.2. Reakcje jednocząsteczkowego podstawienia nukleofilowego – S_N1	17
13.4.4.3. Czynniki wpływające na szybkość reakcji S_N2 i S_N1	20
13.4.4.4. Czynniki preferujące reakcje S_N1 i S_N2	24
13.4.4.5. Podstawienie nukleofilowe w halogenkach typu alilowego	25
13.4.4.6. Wewnątrzcząsteczkowe podstawienie nukleofilowe. Efekt grupy sąsiadującej (ang. "neighboring group effect")	26
13.4.4.7. Reakcje S_Ni	29
13.4.5. Reakcje eliminacji	30
13.4.5.1. Typy reakcji eliminacji	30
13.4.5.2. Mechanizmy eliminacji halogenków alkilów (dehydrohalogenacji) i sulfonianów alkilów	31
13.4.5.3. Eliminacja i podstawienie nukleofilowe jako procesy konkurencyjne	40
14. Halogenki arylów	43
14.1. Struktura i słownictwo	43
14.2. Metody syntezy halogenków arylów	43
14.3. Właściwości fizyczne	44
14.4. Właściwości chemiczne	45
14.4.1. Reakcje nukleofilowego podstawienia <i>via</i> benzyn (1,2-didehydrobenzen) – mechanizm eliminacji-addycji	46
14.4.2. Reakcje nukleofilowego podstawienia aktywowanych halogenków arylów	49
14.4.2.1. Reakcje nukleofilowego podstawienia aromatycznego - S_NAr	50
14.4.2.2. Reakcje zastępczego podstawienia nukleofilowego - VNS	53
14.4.3. Reakcje podstawienia halogenków typu winylowego	54
15. Alkohole	57
15.1. Słownictwo alkoholi	57
15.2. Metody otrzymywania alkoholi	58
15.2.1. Addycja związków Grignarda do grupy karbonylowej	58
15.2.1.1. Planowanie syntez Grignarda	61
15.2.1.2. Ograniczenia w syntezach Grignarda	61
15.2.2. Reakcje związków Grignarda z tlenkiem etylenu - hydroksyetylowanie	62

15.2.3.	Hydratacja alkenów	62
15.2.4.	Redukcja związków zawierających grupę karbonylową	66
15.2.5.	Techniczne metody syntezy alkoholi	66
15.3.	Właściwości fizyczne	68
15.4.	Właściwości chemiczne	68
15.4.1.	Alkohole jako kwasy	68
15.4.2.	Alkohole jako zasady	69
15.4.3.	Utlenianie alkoholi	73
15.4.3.1.	Utlenianie 1 ^o alkoholi	73
15.4.3.2.	Utlenianie 2 ^o alkoholi	73
15.4.3.3.	Selektywne metody utlenienia alkoholi	74
15.4.4.	Analiza alkoholi jedno- i wielowodorotlenowych	76
16	Fenole	79
16.1.	Słownictwo fenoli	79
16.2.	Metody otrzymywania fenoli	80
16.2.1.	Hydroлиза halogenków arylów	80
16.2.2.	Synteza fenolu metodą „kumenową”	81
16.2.3.	Reakcja zagotowania - hydroлиза soli diazoniowych (patrz rozdz. 21.3., str. 237)	82
16.2.4.	Wymiana grupy sulfonowej na hydroksylową w aromatycznych sulfonianach	82
16.3.	Właściwości fizyczne fenoli	82
16.4.	Właściwości chemiczne fenoli	83
16.4.1.	Fenole jako kwasy	83
16.4.2.	Fenole jako zasady	85
16.4.3.	Fenole jako substraty w reakcjach S _E Ar	87
16.4.4.	Utlenianie fenoli	91
16.4.5.	Próba barwna na fenole	92
17.	Etery łańcuchowe i cykliczne	93
17.1.	Słownictwo eterów	93
17.2.	Metody otrzymywania eterów	94
17.2.1.	Międzycząsteczkowa dehydratacja alkoholi	94
17.2.2.	Synteza Williamsona	95
17.2.3.	Alkoksylmerkuracja-demerkuracja	96
17.2.4.	Synteza eterów alkilowo- <i>t</i> -butylowych	96
17.3.	Właściwości fizyczne eterów	97
17.4.	Właściwości chemiczne eterów	97
17.5.	Etery cykliczne	100
17.6.	Epoksydy (oksirany)	101
17.6.1.	Synteza epoksydów	101
17.6.2.	Właściwości chemiczne epoksydów	103
17.6.2.1.	Otwieranie pierścieni epoksydowych w warunkach katalizy kwasowej	103
17.6.2.2.	Otwieranie pierścieni epoksydowych w środowisku zasadowym	105
18.	Aldehydy i ketony. Reakcje addycji nukleofilowej	107
18.1.	Słownictwo aldehydów i ketonów	108

18.1.1.	Słownictwo aldehydów	108
18.1.2.	Słownictwo ketonów	109
18.2.	Struktura i tautomeria keto-enolowa	110
18.3.	Metody otrzymywania aldehydów i ketonów	112
18.3.1.	Metody syntezy aldehydów	112
18.3.2.	Metody syntezy ketonów	115
18.4.	Właściwości fizyczne aldehydów i ketonów	116
18.5.	Właściwości chemiczne	117
18.5.1.	Addycja nukleofilowa -mechanizm reakcji	117
18.5.2.	Addycja nukleofilowa bez następczej eliminacji wody	119
18.5.2.1.	Addycja związków Grignarda (patrz rozdz. 15.2.1, str. 58)	119
18.5.2.2.	Reakcja Reformatskiego	119
18.5.2.3.	Addycja cyjanowodoru	121
18.5.2.4.	Addycja wodorosiarczynu sodu	121
18.5.2.5.	Addycja wody	122
18.5.2.6.	Addycja alkoholi - hemiacetale i acetale	123
18.5.3.	Addycja nukleofilowa z następczą eliminacją wody	124
18.5.4.	Utlenianie aldehydów i ketonów	127
18.5.5.	Redukcja aldehydów i ketonów	128
18.5.6.	Reakcja Cannizzaro	131
19.	Kwasy karboksylowe i dikarboksylowe	133
19.1.	Słownictwo kwasów karboksylowych	133
19.1.1.	Słownictwo systematyczne	133
19.1.2.	Słownictwo zwyczajowe	134
19.1.3.	Słownictwo racjonalne	135
19.2.	Metody otrzymywania kwasów karboksylowych	136
19.3.	Metody przemysłowe syntezy kwasów karboksylowych	139
19.4.	Homologowanie kwasów karboksylowych. Reakcja Armdta-Eisterta	140
19.5.	Właściwości fizyczne kwasów karboksylowych	142
19.6.	Właściwości chemiczne kwasów karboksylowych	142
19.6.1.	Dysocjacja kwasów w roztworach wodnych. Stała kwasowości	142
19.6.2.	Wymiana hydroksylu na inne podstawniki	145
19.6.2.1.	Synteza estrów - reakcja estryfikacji	145
19.6.2.2.	Synteza chlorków acylów	146
19.6.2.3.	Synteza amidów kwasowych	146
19.6.3.	Redukcja grupy karbonylowej	146
19.6.4.	Reakcje dekarboksylacji	147
19.6.5.	Synteza α -halogenokwasów. Reakcja Hella-Volharda-Zielińskiego (HVZ)	149
19.6.6.	Specyficzne właściwości kwasu mrówkowego	150
19.7.	Kwas węglowy i jego pochodne	151
19.8.	Kwasy dikarboksylowe	153
19.8.1.	Metody syntezy kwasów dikarboksylowych	153
19.8.2.	Właściwości fizyczne kwasów dikarboksylowych	155
19.8.3.	Właściwości chemiczne kwasów dikarboksylowych	155
19.8.4.	Zastosowanie kwasów dikarboksylowych	157
20.	Pochodne kwasów karboksylowych	161
20.1.	Mechanizm nukleofilowej addycji-eliminacji przy atomie węgla grupy acylowej	162
20.2.	Chlorki acylów	165

20.2.1.	Słownictwo	165
20.2.2.	Metody otrzymywania chlorków acylów	165
20.2.3.	Właściwości fizyczne chlorków acylów	166
20.2.4.	Właściwości chemiczne chlorków acylów	167
20.3.	Bezwodniki kwasowe	168
20.3.1.	Słownictwo	168
20.3.2.	Metody otrzymywania bezwodników kwasowych	169
20.3.3.	Właściwości fizyczne bezwodników kwasowych	170
20.3.4.	Właściwości chemiczne bezwodników kwasowych	170
20.4.	Estry kwasów karboksylowych	171
20.4.1.	Słownictwo	171
20.4.2.	Metody otrzymywania estrów	172
20.4.3.	Właściwości fizyczne estrów	175
20.4.4.	Właściwości chemiczne estrów	175
20.5.	Ortoestry	179
20.6.	Estry o znaczeniu przemysłowym Woski, tłuszcze i oleje	180
20.7.	Amidy kwasowe	181
20.7.1.	Słownictwo	181
20.7.2.	Metody otrzymywania amidów kwasowych	182
20.7.3.	Właściwości fizyczne amidów kwasowych	184
20.7.4.	Struktura i właściwości chemiczne amidów kwasowych	184
21.	Organiczne związki azotowe	187
21.1.	Aniony ambidentne. Nitryle i izonitryle	187
21.1.1.	Aniony ambidentne	187
21.1.2.	Nitryle i izonitryle	190
21.1.2.1.	Słownictwo	191
21.1.2.2.	Metody otrzymywania	191
21.1.2.3.	Właściwości chemiczne	193
21.2.	Aminy alifatyczne	195
21.2.1.	Słownictwo amin alifatycznych	196
21.2.2.	Struktura i stereochemia amin alifatycznych oraz czwartorzędowych soli amoniowych	199
21.2.3.	Metody otrzymywania amin alifatycznych	200
21.2.3.1.	Amonoliza halogenków alkilów	200
21.2.3.2.	Synteza Gabriela - monoalkilowanie N-chronionej pochodnej amoniaku	201
21.2.3.3.	Metody redukcyjne	202
21.2.3.4.	Degradacja amidów kwasowych Hofmanna (1882 r.)	206
21.2.3.5.	Degradacja Curtiusa	208
21.2.3.6.	Przegrupowanie Beckmanna	208
21.2.3.7.	Reakcja Rittera	209
21.2.4.	Właściwości fizyczne amin alifatycznych	210
21.2.5.	Właściwości chemiczne amin alifatycznych	211
21.2.5.1.	Aminy jako zasady	211
21.2.5.2.	Aminy jako kwasy	213
21.2.5.3.	Reakcje amin alifatycznych z kwasem azotawym	213
21.2.5.4.	Alkilowanie amin. Degradacja Hofmanna czwartorzędowych wodorotlenków amoniowych	215
21.2.5.5.	Reakcje amin ze związkami karbonylowymi	218

21.2.5.6.	Utlenianie amin	219
21.2.6.	Analiza amin. Test Hinsberga	220
21.2.7.	Niektóre ważne biologicznie aminy	220
21.3.	Aminy aromatyczne i sole diazoniowe	222
21.3.1.	Słownictwo amin aromatycznych	222
21.3.2.	Metody otrzymywania pierwszorzędowych amin aromatycznych.....	223
21.3.2.1.	Redukcja nitrozwiązków aromatycznych	223
21.3.2.2.	Amonoliza chlorowcopochodnych aromatycznych	224
21.3.2.3.	Degradacja amidów kwasowych Hofmanna	225
21.3.3.	Właściwości fizyczne amin aromatycznych.....	225
21.3.4.	Właściwości chemiczne amin aromatycznych	225
21.3.4.1.	Zasadowość amin aromatycznych	225
21.3.4.2.	Aminy aromatyczne jako nukleofile.....	227
21.3.4.3.	Reakcje elektrofilowego podstawienia aromatycznego (S _E Ar)	228
21.3.5.	Aromatyczne sole diazoniowe	234
21.3.5.1.	Struktura i właściwości fizyczne	234
21.3.5.2.	Właściwości chemiczne i zastosowania.....	234
21.3.5.2.1.	Reakcje wymiany grupy diazoniowej na inne podstawniki (z wydzieleniem cząsteczki azotu).....	235
21.3.5.2.2.	Redukcja soli diazoniowych na arylohydrazyny	241
21.3.5.2.3.	Reakcje sprzęgania soli diazoniowych.....	242

22. Architektura cząsteczek organicznych - metody tworzenia wiązań węgiel-węgiel 247

22.1.	Koncepcja "twardych" i "miękkich" kwasów i zasad (HSAB)	248
22.2.	Aniony enolanowe i aza-enolanowe (karboaniony stabilizowane rezonansem)	250
22.2.1.	Wpływ czynników strukturalnych i zewnętrznych na kierunek reagowania anionów enolanowych	251
22.3.	Trwałe równoważniki enoli	252
22.4.	Alkilowanie nitryli, ketonów i estrów.....	256
22.4.1.	Alkilowanie nitryli	257
22.4.2.	Alkilowanie ketonów	257
22.4.3.	Alkilowanie estrów	258
22.5.	Halogenowanie enoli i enolanów	259
22.5.1.	Bromowanie ketonów katalizowane kwasami	259
22.5.2.	Bromowanie ketonów <i>via</i> aniony enolanowe	260
22.6.	Kondensacje katalizowane zasadami	261
22.6.1.	Kondensacja aldolowa	262
22.6.2.	Kontrolowana krzyżowa ("mieszana") kondensacja aldolowa.....	265
22.6.3.	Kondensacja Tollensa	266
22.6.4.	Kondensacja Claisena-Schmidta	267
22.6.5.	Kondensacja Knoevenagla	267
22.6.6.	Kondensacja Perkina	270
22.6.7.	Kondensacja Darzensa	271
22.6.8.	Kondensacje Claisena	272
22.6.8.1.	Reakcje autokondensacji	273
22.6.8.2.	Reakcje kondensacji krzyżowej estrów enolizujących z nieenolizującymi	275
22.6.8.3.	Reakcje kondensacji estrów z ketonami	276
22.6.9.	Kondensacja Dieckmanna.....	278

22.7.	Reakcja Wittiga i reakcja Hornera-Wadswortha-Emmonsa (reakcja HWE).....	279
22.7.1.	Reakcja Wittiga	279
22.7.2.	Reakcja Hornera-Wadswortha-Emmonsa (reakcja HWE)	284
22.8.	Reakcja Michaela	288
22.9.	Syntezy malonowe.....	291
22.10.	Syntezy ketonów z użyciem estru acetylooctowego	294

Skorowidz

299