

Spis treści szczegółowy

Tom pierwszy

Od tłumaczy

Przedmowa

1	Podstawy. Wiązania chemiczne i budowa cząsteczek	1
1.1	Życie i chemia związków węgla – jesteśmy gwiazdnym pyłem	2
1.1A	Jakie jest pochodzenie pierwiastka węgla?	2
1.1B	Jak powstały żywe organizmy?	2
1.1C	Rozwój chemii organicznej	3
1.2	Struktura atomowa	3
1.2A	Izotopy	4
1.2B	Elektrony walencyjne	4
1.3	Wiązania chemiczne. Reguła oktetu	5
1.3A	Wiązania jonowe	5
1.3B	Wiązania kowalencyjne i struktury Lewisa	6
1.4	Jak zapisywać struktury Lewisa	7
1.4A	Wyjątki od reguły oktetu	11
1.5	Ładunki formalne i sposób ich obliczania	12
1.5A	Podsumowanie ładunków formalnych	13
1.6	Izomery. Różne związki o tych samych wzorach cząsteczkowych	14
1.7	Jak przedstawiać i interpretować wzory strukturalne	15
1.7A	Trochę więcej o wzorach strukturalnych kreskowych	16
1.7B	Uprozczone wzory strukturalne (wzory skondensowane)	17
1.7C	Wzory szkieletowe	18
1.7D	Wzory trójwymiarowe	20
1.8	Teoria rezonansu	22
1.8A	Wykorzystanie zakrzywionych strzałek. Jak przedstawiać struktury rezonansowe	24
1.8B	Zasady przedstawiania struktur rezonansowych	24
1.8C	Jak określić, która ze struktur rezonansowych wnosi większy wkład do struktury hybrydy?	25
1.9	Mechanika kwantowa i struktura atomu	27
1.10	Orbitale atomowe i konfiguracja elektronowa	28
1.10A	Konfiguracja elektronowa	29
1.11	Orbitale molekularne	30
1.12	Struktura metanu i etanu. Hybrydyzacja sp^3	32
1.12A	Struktura metanu	32
1.12B	Struktura etanu	35
1.13	Struktura etenu (etylenu). Hybrydyzacja sp^2	36
1.13A	Zahamowana rotacja a podwójne wiązanie	39
1.13B	Izomeria <i>cis-trans</i>	39

1.14	Struktura etynu (acetyleny). Hybrydyzacja <i>sp</i>	40
1.14A	Długości wiązań etynu, etenu i etanu	42
1.15	Podsumowanie ważnych pojęć dotyczących mechaniki kwantowej	43
1.16	Jak przewidzieć geometrię cząsteczki? Model VSEPR	44
1.16A	Metan	44
1.16B	Amoniak	45
1.16C	Woda	45
1.16D	Trifluorek boru	45
1.16E	Wodorek berylu	46
1.16F	Ditlenek węgla (dwutlenek węgla)	46
1.17	Zastosowanie podstawowych reguł	47
	Podsumowanie/Zadania	49
2	Rodziny związków węgla. Grupy funkcyjne, oddziaływania międzycząsteczkowe i spektroskopia w podczerwieni (IR)	55
2.1	Węglowodory. Reprezentatywne alkan, alkeny, alkiny i związki aromatyczne	56
2.1A	Alkan	56
2.1B	Alkeny	57
2.1C	Alkiny	57
2.1D	Benzen – reprezentatywny węglowódor aromatyczny	58
2.2	Polarne wiązania kowalencyjne	59
2.2A	Mapy potencjału elektrostatycznego	60
2.3	Cząsteczki polarne i niepolarne	61
2.3A	Momenty dipolowe w alkenach	63
2.4	Grupy funkcyjne	64
2.4A	Grupy alkilowe i symbol R	64
2.4B	Grupa fenyłowa i benzyłowa	65
2.5	Halogenki alkilowe lub halogenoalkany	65
2.6	Alkohole i fenole	67
2.7	Etery	69
2.8	Aminy	70
2.9	Aldehydy i ketony	71
2.10	Kwasy karboksylowe, estry i amidy	73
2.10A	Kwasy karboksylowe	73
2.10B	Estry	74
2.10C	Amidy	75
2.11	Nitryle	75
2.12	Podsumowanie podstawowych rodzin związków organicznych	76
2.12A	Grupy funkcyjne w związkach o znaczeniu biologicznym	77
2.13	Właściwości fizyczne i struktura cząsteczkowa	77
2.13A	Związki jonowe: oddziaływania jonowo-jonowe	78
2.13B	Siły międzycząsteczkowe (siły van der Waalsa)	79
2.13C	Temperatury wrzenia	82
2.13D	Rozpuszczalność	83
2.13E	Reguły dotyczące rozpuszczalności w wodzie	84
2.13F	Oddziaływania międzycząsteczkowe w biochemii	85
2.14	Podsumowanie przyciągających oddziaływań elektrostatycznych	85
2.15	Spektroskopia w podczerwieni – metoda instrumentalna do wykrywania grup funkcyjnych	86
2.16	Interpretacja widm IR	90
2.16A	Widma węglowodorów w podczerwieni	91
2.16B	Widma IR niektórych grup funkcyjnych zawierających heteroatomy	92
2.17	Wnioski dotyczące podstawowych zasad	97
	Podsumowanie/Zadania	99

3	Kwasy i zasady. Reakcje organiczne i ich mechanizmy.	
	Wprowadzenie	105
3.1	Reakcje kwas–zasada	106
3.1A	Teoria kwasów i zasad Brønsteda–Lowry’ego	106
3.1B	Kwasy i zasady w wodzie	107
3.2	Jak i kiedy? Zakrzywione strzałki w opisie reakcji	108
3.3	Kwasy i zasady Lewisa	110
3.3	Ładunki przeciwne przyciągają się	111
3.4	Heteroliza wiązań z atomami węgla. Karbokationy i karboaniony	112
3.4A	Elektrofile i nukleofile	113
3.5	Moc kwasów i zasad Brønsteda–Lowry’ego: K_a i pK_a	114
3.5A	Stała kwasowości, K_a	114
3.5B	Kwasowość i pK_a	115
3.5C	Określanie mocy zasady	117
3.6	Jak przewidzieć wynik reakcji kwas–zasada	119
3.6A	Rozpuszczalność w wodzie jako wynik tworzenia soli	120
3.7	Zależność między strukturą a kwasowością	121
3.7A	Efekt hybrydyzacji	123
3.7B	Efekt indukcyjny	124
3.8	Zmiany energii	124
3.8A	Energia potencjalna i wiązania kowalencyjne	125
3.9	Relacja między stałą równowagi i standardową zmianą energii swobodnej, ΔG°	126
3.10	Kwasowość. Kwasy karboksylowe a alkohole	127
3.10A	Efekt delokalizacji	128
3.10B	Efekt indukcyjny	129
3.10C	Podsumowanie i porównanie mocy sprzężonych kwasów i zasad	130
3.10D	Efekty indukcyjne innych grup funkcyjnych	130
3.10E	Moc kwasowa fenoli	131
3.10F	Rozróżnianie i oddzielanie fenoli od alkoholi i kwasów karboksylowych	132
3.11	Wpływ rozpuszczalnika na kwasowość	133
3.12	Związki organiczne jako zasady	133
3.13	Mechanizm reakcji związków organicznych	135
3.14	Kwasy i zasady w roztworach niewodnych	136
3.15	Reakcje kwas–zasada i synteza związków znakowanych deuterem oraz trytem	137
3.16	Zastosowania podstawowych reguł	138
	Podsumowanie/Zadania	140
4	Nomenklatura. Konformacje alkanów i cykloalkanów	145
4.1	Alkany i cykloalkany – wprowadzenie	146
4.1A	Źródło alkanów. Ropa naftowa	146
4.2	Kształt alkanów	147
4.3	Jak nazywamy alkany, halogenki alkilowe i alkohole. Nomenklatura IUPAC	149
4.3A	Jak nazywamy nierozgałęzione grupy alkilowe	150
4.3B	Jak nazywamy alkany o rozgałęzionym łańcuchu	150
4.3C	Jak nazywamy rozgałęzione grupy alkilowe	152
4.3D	Jak klasyfikujemy atomy wodoru	154
4.3E	Jak nazywamy halogenki alkilów	154
4.3F	Jak nazywamy alkohole	155
4.4	Jak nazywamy cykloalkany	156
4.4A	Jak nazywamy monocykliczne cykloalkany	156
4.4B	Jak nazywamy cykloalkany bicykliczne	158
4.5	Jak nazywamy alkeny i cykloalkeny	159
4.6	Jak nazywamy alkiny	161

4.7	Właściwości fizyczne alkanów i cykloalkanów	162
4.8	Wiązania sigma i rotacja wokół wiązań	165
4.8A	Projekcje Newmana i w jaki sposób je rysujemy	165
4.8B	Jak przeprowadzamy analizę konformacyjną	166
4.9	Analiza konformacyjna butanu	167
4.9A	Stereoizomery i stereoizomery konformacyjne	168
4.10	Względna trwałość cykloalkanów. Naprężenie pierścienia	169
4.10A	Cyklopropan	169
4.10B	Cyklobutan	170
4.10C	Cyklopentan	170
4.11	Konformacje cykloheksanu. Konformacja krzesłowa i łodziowa	171
4.11A	Konformacje wyższych cykloalkanów	173
4.12	Podstawione cykloheksany. Aksjalne i ekwatorialne pozycje atomów wodoru	174
4.12A	Jak rysujemy krzesłowe struktury konformacyjne	175
4.12B	Analiza konformacyjna metylcykloheksanu	176
4.12C	1,3-Diakksjalne oddziaływania grupy <i>tert</i> -butylowej	177
4.13	Dipodstawione cykloalkany. Izomeria <i>cis-trans</i>	178
4.13A	Izomeria <i>cis-trans</i> i struktury konformacyjne cykloheksanu	179
4.14	Alkany bicykliczne i policykliczne	182
4.15	Reakcje chemiczne alkanów	183
4.16	Synteza alkanów i cykloalkanów	183
4.16A	Reakcja uwodornienia alkenów i alkinów	184
4.17	Jak uzyskać informacje strukturalne ze wzoru sumarycznego i indeksu niedoboru wodoru (IHD)	185
4.17A	Związki zawierające halogeny, tlen lub azot	186
4.18	Wykorzystanie podstawowych reguł	187
	Podsumowanie/Zadania	189
Zagadnienie dodatkowe A Spektroskopia ¹³C NMR – wprowadzenie		194
A.1	Jeden sygnał dla każdego odrębnego węgla	194
A.2	Przesunięcie chemiczne – lokalizacja sygnału zależy od otoczenia elektronowego	195
A.3	Jak wykorzystać ¹³ C NMR do wyjaśnienia struktury	197
5	Stereochemia. Cząsteczki chiralne	199
5.1	Chiralność i stereochemia	200
5.1A	Biologiczne znaczenie chiralności	201
5.2	Izomeria. Izomery konstytucyjne i stereoizomery	201
5.2A	Izomery konstytucyjne	201
5.2B	Stereoizomery	202
5.2C	Enancjomery i diastereoizomery	202
5.3	Enancjomery i związki chiralne	203
5.4	Cząsteczki z jednym centrum chiralności są chiralne	204
5.4A	Tetraedryczne oraz trygonalne centra stereogeniczne	207
5.5	Chiralność i jej znaczenie biologiczne	207
5.6	Jak sprawdzić czy związki są chiralne. Płaszczyzna symetrii	209
5.7	Nazewnictwo enancjomerów. System <i>R</i> i <i>S</i>	210
5.7A	Jak określić konfiguracje (<i>R</i>) i (<i>S</i>)	210
5.8	Właściwości enancjomerów. Czynność optyczna	214
5.8A	Światło liniowo spolaryzowane	215

5.8B	Polarymetr	216
5.8C	Skręcalność właściwa	217
5.9	Mieszanki racemiczne	219
5.9A	Formy racemiczne i nadmiar enancjomeryczny	219
5.10	Synteza związków chiralnych	220
5.10A	Mieszanki racemiczne	220
5.10B	Synteza stereoselektywna	221
5.11	Chiralne leki	222
5.12	Cząsteczki z więcej niż jednym centrum chiralności	224
5.12A	Jak rysować stereoizomery cząsteczek, które mają więcej niż jedno centrum chiralności	225
5.12B	Związki mezo	227
5.12C	Jak nazywać związki z więcej niż jednym centrum chiralności	229
5.13	Wzory w projekcji Fischera	230
5.13A	Jak rysować i wykorzystywać projekcję Fischera	230
5.14	Stereoizomeria związków cyklicznych	232
5.14A	Pochodne cykloheksanu	232
5.15	Konfiguracja w reakcjach, w których nie są zrywane wiązania z atomem będącym centrum chiralności	234
5.15A	Konfiguracja względna i absolutna	235
5.16	Rozdzielanie enancjomerów	238
5.16A	Metoda Pasteura rozdzielania enancjomerów	238
5.16B	Nowoczesne metody rozdzielania enancjomerów	238
5.17	Związki z centrum chiralności innym niż atom węgla	239
5.18	Związki chiralne bez centrum chiralności	239
	Podsumowanie/Zadania	241

6 Reakcje nukleofilowe. Właściwości i reakcje substytucji halogenków alkilowych

6.1	Halogenki alkilowe	247
6.1A	Właściwości fizyczne halogenków alkilowych	249
6.2	Reakcje substytucji nukleofilowej	249
6.3	Nukleofile	251
6.4	Grupy opuszczające	253
6.5	Kinetyka reakcji podstawienia nukleofilowego. Reakcja S_N2	253
6.5A	Jak mierzyć szybkość tej reakcji?	253
6.5B	Jaki jest rząd tej reakcji?	254
6.6	Mechanizm reakcji S_N2	254
6.7	Teoria stanu przejściowego. Diagramy swobodnej energii	256
6.7A	Temperatura i szybkość reakcji	257
6.8	Stereochemia reakcji S_N2	259
6.9	Reakcja chlorku <i>tert</i> -butylu z wodą. Reakcja S_N1	261
6.9A	Reakcje wieloetapowe i etap określania szybkości	262
6.10	Mechanizm reakcji S_N1	262
6.11	Karbokationy	264
6.11A	Struktura karbokationów	264
6.11B	Względna trwałość karbokationów	264
6.12	Stereochemia reakcji S_N1	266
6.12A	Reakcje racemiczne	266
6.12B	Solwoliza	268
6.13	Czynniki wpływające na szybkość reakcji S_N1 i S_N2	269
6.13A	Wpływ struktury substratu	269
6.13B	Wpływ stężenia i rodzaju nukleofila	272

6.13C	Wpływ rozpuszczalnika w reakcjach S_N2 i S_N1	273
6.13D	Charakter grup opuszczających	276
6.14	Synteza organiczna. Przemiany grup funkcyjnych z wykorzystaniem reakcji substytucji S_N2	279
6.14A	Niereaktywne halogenki winylowe i fenylove	281
	Podsumowanie/Zadania	283

7 Alkeny i alkiiny I. Właściwości i synteza. Reakcje eliminacji halogenków alkilowych

7.1	Wstęp	290
7.1A	Właściwości fizyczne alkenów i alkinów	290
7.2	System (E)–(Z) do oznaczania diastereoizomerów alkenowych	290
7.2A	Jak korzystać z systemu (E)–(Z)	290
7.3	Względne trwałości alkenów	291
7.3A	Ciepło reakcji	292
7.3B	Ogólna względna trwałość alkenów	293
7.4	Cykloalkeny	294
7.5	Synteza alkenów. Reakcje eliminacji	294
7.6	Dehydrohalogenowanie	295
7.6A	Zasady wykorzystywane w dehydrohalogenowaniu	296
7.6B	Mechanizmy dehydrohalogenowania	296
7.7	Reakcja E2	296
7.7A	Reguła Zajcewa: w reakcjach eliminacji z wykorzystaniem „małej” objętościowo zasady uprzywilejowane jest powstanie bardziej podstawionych alkenów	298
7.7B	Powstawanie mniej podstawionego alkenu przy wykorzystaniu objętościowo stłoczonych zasad	300
7.7C	Stereochemia reakcji E2. Orientacja grup w stanie przejściowym	301
7.8	Reakcja E1	304
7.8A	W jaki sposób faworyzować mechanizm E2	305
7.9	Konkurencyjność reakcji eliminacji i substytucji	306
7.9A	Jak ustalić, co jest procesem faworyzowanym – substytucja, czy eliminacja	306
7.10	Reakcje eliminacji alkoholi. Katalizowana kwasem reakcja dehydratacji	310
7.10A	Mechanizm odwadniania alkoholi drugorzędowych i alkoholi trzeciorzędowych. Reakcja E1	311
7.10B	Trwałość karbokationów i stan przejściowy	312
7.10C	Mechanizm dehydratacji alkoholi pierwszorzędowych. Reakcja E2	314
7.11	Trwałość karbokationów i występowanie przegrupowań molekularnych	315
7.11A	Przegrupowania podczas dehydratacji alkoholi drugorzędowych	315
7.11B	Przegrupowania po dehydratacji alkoholi pierwszorzędowych	318
7.12	Kwasowość terminalnych alkinów	319
7.13	Synteza alkinów z wykorzystaniem reakcji eliminacji	320
7.13A	Uwagi praktyczne dotyczące syntezy alkinów w reakcji podwójnej dehydrohalogenacji	320
7.14	Terminalne alkiiny można przekształcić w nukleofile w celu utworzenia wiązań węgiel–węgiel	322
7.14A	Struktura–reaktywność na przykładzie alkiłowania anionów alkinilowych	323
7.15	Uwodornianie alkenów	324
7.16	Uwodornianie. Rola katalizatora	326
7.16A	Addycje <i>syn</i> i <i>anti</i>	327
7.17	Uwodornianie alkinów	327
7.17A	Addycja <i>syn</i> wodoru. Synteza <i>cis</i> -alkenów	327
7.17B	Addycja <i>anti</i> wodoru. Synteza <i>trans</i> -alkenów	328
7.18	Wprowadzenie do syntezy organicznej	329
7.18A	Dlaczego synteza organiczna?	329
7.18B	Analiza retrosyntetyczna – planowanie syntezy organicznej	330

7.18C	Wybór prekursorów	331
7.18D	Raison d'Etre	333
	Podsumowanie/Zadania	334
8	Alkeny i alkiny II. Reakcje addycji	345
8.1	Reakcje addycji alkenów	346
8.1A	Dlaczego zachodzą reakcje addycji?	346
8.1B	Addycja elektrofilowa do alkenu	347
8.2	Elektrofilowa addycja halogenowodorów do alkenów. Mechanizm i reguła Markownikowa	348
8.2A	Teoretyczne wyjaśnienie reguły Markownikowa	350
8.2B	Ogólne wnioski wynikające z reguły Markownikowa	352
8.2C	Reakcje regioselektywne	352
8.2D	Addycja HBr w obecności nadtlenków. Addycja antymarkownikowa	353
8.3	Stereochemia addycji jonowej do alkenu	353
8.4	Addycja wody do alkenów. Hydratacja katalizowana kwasem	354
8.4A	Mechanizm	354
8.4B	Przegrupowania	356
8.5	Alkohole z alkenów w reakcji oksymerkuracja–demerkuracja. Addycja Markownikowa	357
8.5A	Regioselektywność oksymerkuracji–demerkuracji	357
8.5B	Przegrupowania tylko sporadycznie występują w reakcjach oksymerkuracji–demerkuracji	358
8.5C	Mechanizm oksymerkuracji	358
8.6	Alkohole z alkenów w reakcji hydroborowania–utleniania. Hydratacja <i>syn</i> przebiegająca antymarkownikowo	360
8.7	Hydroborowanie. Synteza alkiloboranów	361
8.7A	Mechanizm hydroborowania	361
8.7B	Stereochemia hydroborowania	363
8.8	Utlenianie i hydroliza alkiloboranów	363
8.8A	Regiochemia i stereochemia utleniania i hydrolizy alkiloboranu	364
8.9	Podsumowanie metod hydratacji alkenów	366
8.10	Protonoliza alkiloboranów	367
8.11	Elektrofilowa addycja bromu i chloru do alkenów	367
8.11A	Mechanizm addycji halogenu	368
8.12	Reakcje stereospecyficzne	371
8.13	Powstawanie halohydrin	372
8.14	Dwuwartościowe związki węgla. Karbeny	374
8.14A	Struktura i reakcje metylenu	375
8.14B	Reakcje innych karbenów. Dihalokarbeny	375
8.14C	Karbenoidy. Synteza cyklopropanu metodą Simmons–Smitha	376
8.15	Utlenianie alkenów. <i>syn</i> -1,2-Dihydroksylowanie	376
8.15A	Mechanizm <i>syn</i> -dihydroksylowania alkenów	376
8.16	Oksydacyjne rozszczepienie alkenów	379
8.16A	Rozszczepienie za pomocą gorącego zasadowego roztworu nadmanganianu potasu	379
8.16B	Rozszczepienie ozonem (ozonoliza)	380
8.17	Elektrofilowa addycja bromu i chloru do alkinów	382
8.18	Addycja halogenowodorów do alkinów	382
8.19	Oksydacyjne rozszczepienie alkinów	383
8.20	Jak planować syntezę. Kilka przykładów	384
8.20A	Analiza retrosyntetyczna	385
8.20B	Rozłączenia, syntony i syntetyczne równoważniki	386
8.20C	Aspekty stereochemiczne	386
	Podsumowanie/Zadania	391

9	Magnetyczny rezonans jądrowy i spektrometria mas. Narzędzia do ustalania struktury związków	399
9.1	Wprowadzenie	400
9.2	Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)	400
9.2A	Przesunięcie chemiczne	401
9.2B	Całkowanie (integracja) obszarów pod sygnałami	404
9.2C	Sprzęganie (rozczerpienie sygnału)	404
9.3	Jak interpretować widma ^1H NMR	406
9.4	Przestanianie (ekranowanie) i odsłanianie protonów. Więcej o przesunięciu chemicznym	409
9.5	Przesunięcia chemiczne równoważnych i nierównoważnych protonów	411
9.5A	Atomy homotopowe i heterotopowe	411
9.5B	Enancjotopowe i diastereotopowe atomy wodoru	413
9.6	Sprzężenie spin–spin. Więcej o rozczepieniu sygnału oraz o nierównoważnych lub równoważnych protonach	415
9.6A	Sprzężenia wicynalne	415
9.6B	Stałe sprzężenia – rozpoznawanie wzorców rozczepienia	418
9.6C	Zależność stałych sprzężenia od kąta dwuściennego	418
9.7	Widma protonowego NMR i procesy kinetyczne	420
9.8	Spektroskopia NMR węgla-13	422
9.8A	Interpretacja widm ^{13}C NMR	422
9.8B	Jeden pik przypisany każdemu magnetycznie wyróżnionemu atomowi węgla	422
9.8C	Przesunięcia chemiczne ^{13}C NMR	423
9.8D	Widma DEPT ^{13}C	425
9.9	Techniki dwuwymiarowego (2D) NMR	428
9.9A	^1H – ^1H COSY. Korelacje między pikami	428
9.9B	Korelacja heterojądrowa ^1H – ^{13}C . Korelacje między pikami	430
9.10	Wprowadzenie do spektrometrii mas	431
9.11	Powstawanie jonów. Jonizacja elektronowa	432
9.12	Przedstawianie jonów molekularnych	432
9.13	Fragmentacja	433
9.13A	Fragmentacja w wyniku rozszczepienia pojedynczego wiązania	433
9.13B	Fragmentacja dłuższego łańcucha i rozgałęzione alkany	435
9.13C	Fragmentacja ze stabilizacją rezonansową kationu	437
9.13D	Fragmentacja w wyniku rozszczepienia dwóch wiązań	439
9.14	Izotopy w widmach masowych	440
9.14A	Spektrometria mas wysokiej rozdzielczości	442
9.15	Analiza GC/MS	443
9.16	Spektrometria mas biomolekuł	444
	Podsumowanie/Zadania	445
Zagadnienie dodatkowe B	NMR. Teoria i oprzyrządowanie	456
B.1	Spin jądrowy. Pochodzenie sygnału	456
B.2	Detekcja sygnału. Spektrometria NMR z transformatą Fouriera	458
B.3	Przesunięcie chemiczne	460
B.3A	Część na milion (ppm) i skala δ	461
B.4	Przestanianie i odsłanianie protonów. Indukowane pola magnetyczne	461
B.5	Geneza rozszczepienia sygnału. Schematy rozszczepień	462
B.6	Czynniki, które mogą komplikować analizy widm ^1H NMR	463

10 Reakcje rodnikowe	465
10.1 Wprowadzenie. Jak powstają i jak reagują rodniki	466
10.1A Powstawanie rodników	466
10.1B Reakcje rodników	466
10.2 Energie dysocjacji wiązania homolitycznego (DH°)	468
10.2A Jak wykorzystać energie dysocjacji homolitycznej wiązania do określenia względnej trwałości rodników	468
10.3 Reakcje alkanów z halogenami	471
10.3A Wielokrotna substytucja halogenu	471
10.3B Brak selektywności chlorowania	472
10.4 Chlorowanie metanu. Mechanizm reakcji	473
10.5 Halogenowanie wyższych alkanów	476
10.5A Selektywność reakcji bromowania	478
10.6 Geometria rodników alkilowych	479
10.7 Reakcje, w których powstają tetraedryczne centra chiralności	479
10.7A Generowanie drugiego centrum chiralności w reakcji rodnikowego halogenowania	480
10.8 Reakcja substytucji alilowej i rodniki alilowe	483
10.8A Alilowe chlorowanie (wysoka temperatura)	483
10.8B Reakcja alilowego bromowania z <i>N</i> -bromosukcynoimidem (małe stężenie Br_2)	484
10.8C Stabilizacja rodników alilowych dzięki delokalizacji elektronów	485
10.9 Substytucja benzykowa i rodniki benzykowe	486
10.10 Rodnikowa addycja do alkenów. Addycja bromowodoru niezgodna z regułą Markownikowa.	489
10.10A Podsumowanie reakcji addycji HBr do alkenów przebiegających zgodnie i niezgodnie z regułą Markownikowa	490
10.11 Rodnikowa polimeryzacja alkenów. Polimery wzrostu łańcucha	491
10.12 Inne ważne reakcje rodnikowe	495
10.12A Tlen cząsteczkowy i ponadtlenki	495
10.12B Tlenek azotu	495
10.12C Samoutlenianie	496
10.12D Spalanie alkanów	496
Podsumowanie/Zadania	500
Zagadnienie dodatkowe C Polimery wzrostu łańcucha	506
C.1 Stereochemia polimeryzacji wzrostu łańcucha	509
11 Alkohole i etery. Synteza i reakcje	511
11.1 Budowa i nazewnictwo	512
11.1A Nazewnictwo alkoholi	513
11.1B Nazewnictwo eterów	513
11.2 Właściwości fizyczne alkoholi i eterów	514
11.3 Najważniejsze alkohole i etery	516
11.3A Metanol	516
11.3B Etanol	516
11.3C Glikole etylenowy i propylenowy	517
11.3D Eter dietylowy	517
11.4 Synteza alkoholi z alkenów	518
11.5 Reakcje alkoholi	520
11.6 Alkohole jako kwasy	522
11.7 Przekształcanie alkoholi w halogenki alkilu	523
11.8 Halogenki alkilu z reakcji alkoholi z halogenowodorami	523
11.8A Mechanizm reakcji alkoholi z HX	524

11.9	Otrzymywanie halogenków alkilu z alkoholi przy użyciu PBr_3 i SOCl_2	526
11.10	Tosylany, mesylany i triflany. Pochodne alkoholu zawierające grupy opuszczające	527
11.11	Otrzymywanie eterów	529
11.11A	Otrzymywanie eterów w wyniku międzycząsteczkowej dehydratacji alkoholi	529
11.11B	Synteza eterów Williamsona	531
11.11C	Fenole w syntezie eterów Williamsona	532
11.11D	Synteza eterów przez alkoksyrtycowanie/odrtęciowanie	533
11.11E	Etery <i>tert</i> -butylowe otrzymywane przez alkilowanie alkoholi. Grupy ochronne	533
11.11F	Eter sililowy jako grupa zabezpieczająca	534
11.12	Reakcje eterów	535
11.12A	Rozszczepienie eterów	535
11.12B	Rozszczepienie eterów alkilowo-arylowych	536
11.13	Epoksydy	536
11.13A	Synteza epoksydów. Epoksydowanie	536
11.13B	Stereochemia reakcji epoksydowania	538
11.14	Reakcje epoksydów	538
11.14A	Polietry z epoksydów	541
11.15	Anti 1,2-dihydroksylowanie alkenów poprzez epoksydy	541
11.16	Etery koronowe	544
11.17	Podsumowanie reakcji alkenów, alkoholi i eterów.	545
11.17A	Zastosowanie alkenów w syntezie	546
	Podsumowanie/Zadania	548

12 Alkohole ze związków karbonylowych. Utlenianie–redukcja i związki magnezoorganiczne

		557
12.1	Budowa grupy karbonylowej	558
12.1A	Reakcje związków karbonylowych z nukleofilami	559
12.2	Reakcje utleniania i redukcji w chemii organicznej	559
12.3	Alkohole powstające w reakcji redukcji związków karbonylowych	560
12.3A	Tetrahydroglinian litu	561
12.3B	Tetrahydroboran sodu	561
12.3C	Podsumowanie reaktywności LiAlH_4 i NaBH_4	562
12.3D	Redukcja halogenków alkilu do węglowodorów: $\text{RX} \rightarrow \text{RH}$	563
12.4	Utlenianie alkoholi	565
12.4A	Wspólne etapy mechanizmów utleniania	565
12.4B	Utlenianie Swerna	566
12.4C	Utlenianie kwasem chromowym (H_2CrO_4)	567
12.4D	Chlorochromian pirydyny (PCC)	569
12.4E	Nadmanganian potasu (KMnO_4)	569
12.4F	Spektroskopowe właściwości alkoholi	570
12.5	Związki metaloorganiczne	570
12.6	Otrzymywanie związków litoorganicznych i magnezoorganicznych	571
12.6A	Związki litoorganiczne	571
12.6B	Związki Grignarda	571
12.7	Reakcje związków litoorganicznych i magnezoorganicznych	572
12.7A	Reakcje ze związkami zawierającymi kwasowy atom wodoru	572
12.7B	Reakcje związków Grignarda z epoksydami (oksiranami)	574
12.7C	Reakcja związków Grignarda ze związkami karbonyłowymi	574
12.8	Alkohole ze związków Grignarda	575
12.8A	Planowanie syntezy z zastosowaniem związków Grignarda	578
12.8B	Ograniczenia przy stosowaniu związków Grignarda	581
12.8C	Zastosowanie związków litoorganicznych	582
12.8D	Zastosowanie acetylenków sodu	582
12.9	Grupy zabezpieczające	584

Zadania	586
Pierwszy zestaw zadań powtórkowych	595
13 Sprężone układy nienasycone	601
13.1 Wprowadzenie	602
13.2 Stabilność rodników alilowych	602
13.2A Opis rodnika alilowego za pomocą orbitali molekularnych	602
13.2B Opis rodnika alilowego za pomocą rezonansu	604
13.3 Kation alilowy	606
13.4 Powrót do teorii rezonansu	607
13.4A Jak zapisywać poprawne struktury rezonansowe	607
13.4B Jak oszacować względną stabilizację, jaką dają struktury rezonansowe	609
13.5 Alkadieny i węglowodory wielonienasycone	611
13.6 Buta-1,3-dien. Delokalizacja elektronów	612
13.6A Długość wiązań w buta-1,3-dienie	612
13.6B Konformacje buta-1,3-dienu	613
13.6C Orbitale molekularne buta-1,3-dienu	613
13.7 Stabilność sprężonych dienów	615
13.8 Spektroskopia w nadfiolecie-świecie widzialnym (UV-Vis)	616
13.8A Widmo promieniowania elektromagnetycznego	617
13.8B Spektrofotometr UV-Vis	618
13.8C Maksima absorpcji sprężonych i niesprężonych dienów	620
13.8D Zastosowanie spektroskopii UV-Vis w analityce	622
13.9 Atak elektrofilowy na sprężone dieny. Addycja 1,4	624
13.9A Kontrola kinetyczna a kontrola termodynamiczna reakcji chemicznej	625
13.10 Reakcja Dielsa–Aldera. Reakcja 1,4-cykloaddycji dienów	628
13.10A Czynniki ułatwiające reakcję Dielsa–Aldera	629
13.10B Stereochemia reakcji Dielsa–Aldera	630
13.10C Jak przewidzieć produkt reakcji Dielsa–Aldera	634
13.10D Jak użyć reakcji Dielsa–Aldera w analizie retrosyntetycznej	635
Podsumowanie/Zadania	638
 Rozwiązania wybranych ćwiczeń i zadań	 r-1
Słownik	s-1
Indeks	i-1