

Sylabus předmětu

Základy organické syntézy – C511

pro posluchače bakalářského studia

Rozsah výuky 52 hodin (přednášky 26 hodin a semináře 26 hodin)
ukončení zkouškou
Akademický rok 2015/2016

Literatura základní:

Hanusek J., Šimůnek P.: Základy organické syntézy, Univerzita Pardubice, 2012.

Doporučená:

1. Macháček V., Panchartek J., Večeřa M.: Organická chemie, 1.část., Univerzita Pardubice, 2004.
2. Macháček V., Panchartek J., Pytela O.: Organická chemie, 2.část., Univerzita Pardubice, 2005.
3. Červinka O., Dědek V., Ferles M.: Organická chemie, 4.vydání, Informatorium, Praha 1991 (nebo starší vydání v SNTL Praha).
4. Carey F. A.: Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York 1996.
5. McMurry J.: Organická chemie, VUTIUM Brno, 2007.

Sylabus předmětu podle výukových týdnů:

1. týden

Základní principy organické syntézy, retrosyntéza, diskonekce, FGI. **Alkany**: Výskyt a získávání. Přípravy individuálních alkanů: z jejich derivátů, alkenů, alkynů, halogenderivátů, karbonylových sloučenin, solí karboxylových kyselin. **Alkeny**: Přípravy alkenů: z alkanů, alkynů, halogenderivátů (dehydrohalogenace, dehalogenace), alkoholů, *Wittigova* syntéza, pyrolýza xanthátů. **Alkyny**: Přípravy alkynů: z alkanů, halogenderivátů (dehydrohalogenace, reakce s acetylidy). Výroba acetyleny.

2. týden

Alicyklické uhlovodíky: Přípravy alicyklických uhlovodíků: cykloadice, redukce aromátů, přes cyklické ketony, acyloiny a ketoestery. Výroba cyklohexanu. **Aromatické uhlovodíky (areny)**: Získávání arenů z fosilních surovin. Přípravy z jiných aromatických uhlovodíků a diazoniových solí. **Halogenderiváty alifatických uhlovodíků**: Přípravy halogenderivátů z alkanů, alkenů, alkynů, cykloalkanů, jiných halogenderivátů, alkoholů, etherů, karbonylových sloučenin, *Hunsdieckerova* reakce. Výroba technicky důležitých halogenderivátů. **Halogenderiváty aromatických uhlovodíků**: Přípravy aromatických halogenderivátů z arenů, diazoniových solí. **Organokovové sloučeniny**: Použití. Přípravy organokovových sloučenin.

3. týden

Alkoholy: Přípravy alkoholů z alkenů (hydratace, oxidace), alkylhalogenidů, organokovových činidel, etherů, aldehydů a ketonů, karboxylových kyselin a jejich funkčních derivátů, speciální postupy. Výroba methanolu, ethanolu, propanolů, butanolů, ethylenglykolu a glycerolu. **Fenoly**: Získávání fenolů z fosilních surovin. Přípravy fenolů z halogenarenů, alkoxyarenů (kysele katalyzovaná hydrolýza, *Claisenův* přesmyk), z chinonů, diazoniových solí, arensulfonových kyselin. Výroba fenolu, 1- a 2-naftolu. **Etery**: Přípravy etherů, epoxidace z alkenů, *Williamsonova* syntéza, dehydratace alkoholů. Výroba diethyletheru a oxiranu.

4. týden

Aldehydy a ketony: Přípravy a průmyslové výroby karbonylových sloučenin z alkenů (ozonolýza, *Wacker* proces, hydroformylace), z alkynů, cykloalkanů, arenů (*Gattermannova-Kochova* reakce, *Gattermannova* reakce, acylace, oxidace alkylaromátů), hydrolýza geminálních dihalogenderivátů, z alkoholů (oxidace, dehydrogenace, výroba methanalu, z karbonylových sloučenin (s diazomethanem), z funkčních derivátů karbonylových sloučenin (hydrolýza), termickým rozkladem solí karboxylových kyselin, z funkčních derivátů karboxylových kyselin (acylhalogenidů a nitrilů, acetocyanové syntézy). Karbonylace za katalýzy přechodnými kovy.

5. týden

Nenasycené karbonylové sloučeniny: Přípravy ketenů: z acylhalogenidů (dehydrohalogenace) a α -halogenacylhalogenidů (dehalogenace). Výroba ketenu. Přípravy α,β -nenasycených karbonylových sloučenin: aldolová kondenzace. Výroba propenalů. **Hydroxykarbonylové sloučeniny:** Přípravy α -hydroxykarbonylových sloučenin: acyloinová kondenzace, benzoinová kondenzace. Přípravy β -hydroxykarbonylových sloučenin: aldolizace. Přípravy aromatických hydroxykarbonylových a alkoxykarbonylových sloučenin: *Reimerova-Tiemannova* reakce, *Friesův* přesmyk, *Gattermannova* reakce, *Friedel-Craftsova* acylace. **Dikarbonylové sloučeniny:** Přípravy 1,2- a 1,3-dikarbonylových sloučenin: z karbonylových sloučenin a acyloinů (oxidace), *Claisenova* kondenzace. **Chinony:** Přípravy chinonů: z arenů a fenolů (oxidace). Výroby 1,4-benzochinonu a 9,10-anthrachinonu.

6. týden

Některé dusíkaté sloučeniny. Nitrolátky: Přípravy alifatických a aromatických nitrolátek: alkylace dusitanů, nitrace. **Substituované hydraziny a hydrazolátky:** Příprava hydrazinů a hydrazolátek: z hydrazinu (alkylace), hydrazonů, hydrazidů karboxylových kyselin, diazoniových solí a azolátek (redukce). **Aminy:** Přípravy aminů: z halogenderivátů a dalších alkylačních činidel (přímá alkylace amoniaku a aminů, *Gabrielova* syntéza, přípravy sekundárních aminů přes dialkylanilin), z alkoholů, fenolů, oxiranu, z karbonylových sloučenin (reduktivní aminace, *Mannichova* reakce), z funkčních derivátů karboxylových kyselin (odbourávání *Hofmannovo*, *Curtiovo*, *Schmidtovo*, redukce amidů a nitrilů), ze sloučenin s vyšším oxidačním stavem dusíku (redukce nitrolátek, nitrosolátek, oximů, hydroxylaminů, azosloučenin a hydrazosloučenin). **Diazoniové soli:** Přípravy diazoniových solí z primárních aromatických aminů. **Azosloučeniny:** příprava. **Diazoalkany:** přípravy diazoalkanů z *N*-alkyl-*N*-nitrososloučenin.

7. týden

Karbonylové a dikarbonylové kyseliny: Přípravy a průmyslové výroby karboxylových kyselin: z oxidu uhelnatého, alkanů, alkenů, alkylaromátů, halogenderivátů (nitrilová syntéza, malonesterová syntéza, kyanocyanová syntéza, acetocyanová syntéza), z organokovových sloučenin, alkoholů, aldehydů (oxidace, disproportionace), z ketonů (oxidace kys. dusičnou, haloformová reakce), solí kyselin, funkčních derivátů kyselin (*Arndtova-Eistertova* syntéza, hydrolýza acylhalogenidů, anhydridů, esterů, amidů, nitrilů), ze substitučních derivátů. **Acylhalogenidy:** Přípravy acylhalogenidů z karboxylových kyselin. **Anhydridy kyselin:** Přípravy a průmyslové výroby anhydridů z aromátů a alkylaromátů, ketenů, z karboxylových kyselin a acylhalogenidů.

8. týden

Estery karboxylových a dikarbonylových kyselin: Přípravy a průmyslové výroby esterů z aldehydů (*Tiščenko*), ketonů (*Baeyerova-Villigerova* oxidace), z ketenů, karboxylových kyselin (adice na alkeny a alkyny, reakce s diazomethanem, esterifikace), funkčních derivátů karboxylových kyselin (alkoholýza acylhalogenidů, anhydridů, alkoholýza a acidolýza esterů kyselin, alkoholýza nitrilů). **Orthoestery:** Přípravy orthoesterů: z geminálních trihalogenderivátů a imidoesterů. **Amidy:** Přípravy amidů: *Beckmannův* přesmyk, z amonných solí karboxylových kyselin (tepelný rozklad), z funkčních derivátů karboxylových kyselin (aminolýza acylhalogenidů, anhydridů, esterů, parciální hydrolýza nitrilů).

9. týden

Nitrily: Přípravy a průmyslové výroby nitrilů z alkenů a methylarenů (amoxidace), alkylhalogenidů, oximů a amidů, diazoniových solí. **Imidoestery:** Přípravy imidoesterů: z nitrilů. **Nenasycené karboxylové kyseliny:** Přípravy a průmyslové výroby: oxidace propenu, dehydratace hydroxykyselin, nitrilová syntéza, *Perkinova* syntéza. **Halogenkyseliny:** Přípravy halogenkyselin: z karboxylových kyselin reakcí *Hellera-Volhardova-Zielinského*, z α,β -nenasycených kyselin, laktonů, halogenace aromatických karboxylových kyselin, *Sandmeyerova* reakce. **Hydroxykyseliny:** Přípravy hydroxykyselin: kyanhydrinová syntéza, *Reformatského* syntéza, hydratace nenasycených kyselin, hydrolýza halogenkyselin, *Kolbe-Schmittova* reakce. **Aldehydo- a ketokyseliny:** Přípravy aldehydokyselin a ketokyselin: z hydroxykyselin (oxidace), oxalátová syntéza, *Claisenova* kondenzace.

10. týden

Aminokyseliny: Přípravy aminokyselin: *Streckerova* syntéza, ftalimidmalonátová syntéza z halogenkyselin, hydrolýza laktamů, redukce aromatických nitrokarboxylových kyselin, *Hofmannovo* odbourávání. Přírodní aminokyseliny. **Některé sirné sloučeniny. Thioly:** Přípravy thiolů: z alkenů, halogenderivátů, *Grignardových* činidel, reakcí diazoniových solí s xantogenany, redukce sloučenin s vyšším oxidačním stavem síry. **Sulfidy a disulfidy:** Přípravy sulfidů a disulfidů: z alkenů, halogenderivátů (reakce s thioly), z thiolů (oxidace), redukce sulfonů. **Sulfoxidy a sulfony:** Přípravy ze sulfidů. Výroba dimethylsulfoxidu.

11. týden

Sulfonové kyseliny a jejich funkční deriváty (sulfonylchloridy, sulfonamidy): Přípravy sulfonových kyselin a jejich funkčních derivátů z alkanů (sulfochlorace), z alkenů (adice hydrogensířičitanu za přítomnosti peroxidů), z arenů (sulfonace, chlorsulfonace), z arendiazoniových solí a sloučenin s nižším oxidačním stavem síry (oxidace thiolů). **Deriváty kyseliny uhličitě:** Přehled a názvosloví funkčních derivátů. Deriváty odvozené od kyseliny orthouhličitě: tetrachlormethan, alkyl-orthokarbonáty. Deriváty odvozené od kyseliny uhličitě: fosgen (výroba, reakce s nukleofily), alkylchlorformiáty (přípravy, reakce s nukleofily), isokyanáty (přípravy, reakce s nukleofily), karbamáty (přípravy, hydrolýza), močovina a její deriváty (přípravy, výroba), semikarbazid, chlorkyan, kyanamid.

12. týden

Deriváty kyseliny uhličitě: Deriváty odvozené od kyseliny thiouhličitě: thiofosgen, isothiokyanáty (přípravy, reakce s nukleofily), thiomčovina (výroba, reakce s alkylačními činidly, isothiuroniové soli). Deriváty odvozené od kyseliny dithiouhličitě: xantogenáty. **Heterocyklické sloučeniny:** Klasifikace a názvosloví. Struktura v porovnání s aromáty, fyzikální vlastnosti. **Principy syntézy heterocyklických sloučenin:** Přípravy pětičlenných heterocyklů s jedním heteroatomem a jejich derivátů (furan, pyrrol, thiofen, indol), šestičlenných heterocyklů s jedním heteroatomem a jejich derivátů (pyridin, chinolin, isochinolin).

13. týden

Principy syntézy heterocyklických sloučenin: Přípravy pětičlenných heterocyklů se dvěma a více heteroatomy a jejich derivátů (pyrazol, imidazol, thiazoly, oxazoly, triazoly), šestičlenných heterocyklů se dvěma a více heteroatomy a jejich derivátů (pyrimidin, 1,3,5-triazin, pyrazin, pyridazin, chinoxalin a jejich deriváty). **Reakce heterocyklických sloučenin:** Reaktivita ve vztahu ke struktuře. Reakce 1*H*-pyrrolu, furanu, thiofenu: acidobazické vlastnosti 1*H*-pyrrolu, elektrofilní substituce, redukce, cykloadice. Reakce pětičlenných heterocyklů s více heteroatomy. Reakce pyridinu: bazicita a další reakce na dusíku, elektrofilní a nukleofilní substituce, redukce. Pyridiniové soli, pyridin-*N*-oxid a jeho reakce. Reakce chinolinu: bazicita a další reakce na dusíku, elektrofilní a nukleofilní substituce, redukce, oxidace. Reakce jednoduchých derivátů šestičlenných heterocyklů (halogenderiváty, hydroxyderiváty, aminoderiváty, alkylderiváty).

Účast na přednáškách i teoretických cvičeních je nepovinná, ale doporučena. Ukončení předmětu proběhne na základě úspěšného absolvování zkoušky, skládající se z **písemné** a **ústní části** podle níže uvedených pravidel:

- 1) **Písemná část** zkoušky sestává z otázek volených průřezově celou odpřednášenou látkou, v nichž student navrhne jedno- resp. vícekrokovou syntézu zadaných sloučenin. Čas na řešení bude 1 hodina. Lze získat max. 100 b., přičemž za úspěšné zvládnutí této části zkoušky se považuje získání nejméně 50 b. a tento počet je nutnou podmínkou pro přistoupení k ústní části. Písemná část se na celkovém hodnocení podílí z 1/3.
- 2) **Ústní část** zkoušky sestává ze dvou otázek, z nichž jedna bude zaměřena na obecné metody příprav (případně výrob) zadané skupiny organických sloučenin (např. přípravy a výroby alkenů). Druhá otázka bude spočívat v návrhu vícekrokové syntézy zadané organické sloučeniny a diskusi možných alternativních variant (tj. alternativní diskonekce, činidla, podmínky apod.). Tato část zkoušky tvoří 2/3 výsledného hodnocení.

Postup při zapisování na zkouškový termín:

- 1) Student se prostřednictvím systému STAG zapíše na vypsany termín písemné zkoušky, jehož kapacita bude cca 20 míst. V jednotlivých týdnech zkouškového období bude zpravidla vypisován jeden termín, jehož místo a čas konání budou v systému STAG specifikovány.
- 2) V den konání písemné zkoušky bude v systému STAG vyvěšen i její výsledek. Studenti, kteří získají min. 50 bodů, se dostaví následujícího dne v určený čas (zpravidla v 8:00 hod. – čas a místo upřesní poznámka v systému STAG) k ústní zkoušce.
- 3) Studenti, kteří uspějí při písemné části zkoušky a neuspějí při ústní části zkoušky, již nemusí opakovat písemnou část a přihlašují se na k tomu určený opravný termín, vypsany v systému STAG. **Platnost složení písemné části zkoušky je však omezena na dobu trvání daného zkouškového období.** Studenti, kteří předmět v dalším roce (semestru) opakují z důvodu nesložení ústní části zkoušky tak vždy musí znovu úspěšně absolvovat písemnou část.