

Zakres zagadnień do kolokwium końcowego z pracowni modułowej – Zaawansowana Chemia Organiczna

1. Otrzymywanie i reakcje związków karbonylowych

Otrzymywanie aldehydów:

- a) selektywne utlenianie alkoholi pierwszorzędowych (np. PCC, chlorek oksalilu/DMSO/Et₃N);
- b) ozonoliza odpowiednio podstawionych alkenów połączona z rozszczepieniem powstających adduktów w środowisku redukującym (np. Zn/H₂O);
- c) selektywna redukcja pochodnych kwasów karboksylowych (np. hydrogenacja chlorków kwasowych w obecności palladu osadzonego na siarczanie baru i dezaktywowanym chinoliną - reakcja Rosemunda, redukcja dezaktywowanymi hydrydoglinianami - np. LiAlH(*t*-BuO)₃; redukcja estrów i nitryli pod wpływem wodorku diizobutyloglinu (DIBALH, *i*-Bu₂AlH); konsekwencje użycia zbyt aktywnego reduktora, np. LiAlH₄;
- d) borowodorowanie terminalnych alkinów połączone z utlenianiem;
- e) bezpośrednie formylowanie aktywowanych związków aromatycznych¹ (reakcja Gattermanna-Kocha, reakcja Reimera-Tiemanna, **reakcja Vilsmeiera-Haacka** wraz z modyfikacjami pozwalającymi na otrzymywanie ketonów +**mechanizmy!**);

Otrzymywanie ketonów:

- f) utlenianie alkoholi drugorzędowych (i stosowane utleniacze);
- g) reakcje acylowania Friedela-Craftsa aktywnych związków aromatycznych przy użyciu chlorków lub bezwodników kwasowych (należy zwrócić uwagę na ograniczenia typowe dla reakcji Friedela-Craftsa – związek aromatyczny nie może być dezaktywowany, ani nie może zawierać nukleofilowych podstawników, np. grup aminowych); zastosowanie reakcji acylowania w konstruowaniu układów policyklicznych, np. metodą Hawortha);
- h) addycja wody do alkinów (w obecności kwasu siarkowego i soli rtęci(II) lub, w przypadku alkinów nieterminalnych poprzez borowodorowanie połączone z utlenianiem);

Zabezpieczanie i odbezpieczanie grup karbonylowych: – przyczyny i metody.

2. Stereochemiczne aspekty reakcji organicznych na przykładzie redukcji związków karbonylowych i reakcji substytucji nukleofilowej

- a) podstawowe pojęcia stereochemiczne (centrum stereogeniczne, enancjomery, diastereoizomery, forma *mezo*, chiralność, aktywność optyczna, określanie konfiguracji centrum stereogenicznego) i sposoby rysowania cząsteczek chiralnych (projekcje stereochemiczne);
- b) reduktory stosowane do redukcji aldehydów i ketonów i ich chemoselektywność (tzn. należy zdawać sobie sprawę, jakie grupy funkcyjne, oprócz aldehydowej i ketonowej, mogą być zredukowane przy użyciu np. LiAlH₄, NaBH₄, Zn(Hg)/HCl, NH₂NH₂/KOH itp.); redukcja α,β-nienasyconych aldehydów i ketonów;
- c) atom węgla grupy karbonylowej jako centrum prostereogeniczne (prochiralne), lico *Re* i lico *Si*; diastereoselektywność redukcji chiralnych ketonów;
- d) wybrane przykłady enancjoselektywnej redukcji ketonów (w tym metody enzymatyczne) na podstawie podręcznika Gawrońskich;
- e) pojęcie „nadmiar enancjomeryczny” (*ee*) jako miara enancjoselektywności procesu;
- f) mechanizmy reakcji substytucji nukleofilowej i ich wpływ na stereoselektywność procesu.

¹ Należy znać wpływ skierowujący i aktywujący podstawników w reakcjach substytucji elektrofilowej oraz orientować się, jak przebiega substytucja elektrofilowa w układach policyklicznych (naftalen, fenantren, antracen) oraz heterocyklicznych !

3. Podstawowe informacje dotyczące związków pochodzenia naturalnego

- a) znajomość ogólnej struktury głównych klas związków naturalnych i ich klasyfikacji (lipidy – w tym terpeny i terpenoidy, tłuszcze właściwe, woski itp.; alkaloidy; glikozydy); znajomość przykładów tego typu połączeń ze wskazaniem źródła naturalnego występowania;
- b) jednostka izoprenowa - umiejętność rozpoznawania w strukturze terpenów/terpenoidów;
- c) ogólne, podstawowe informacje na temat budowy i typów glikozydów;
- d) techniki wyodrębniania zależne od właściwości i struktury związków naturalnych (np. metody pozyskiwania olejków eterycznych, alkaloidów, tłuszczów i terpenów) oraz typowe zastosowania tych związków.

4. Zagadnienia praktyczne pracy laboratoryjnej

- a) pomiar skręcalności optycznej - znajomość podstaw teoretycznych zjawiska, wpływ czynników fizycznych, pojęcie skręcalności właściwej, obliczanie stężenia roztworu na podstawie pomiarów polarymetrycznych, określanie nadmiaru enancjometrycznego;
- b) podstawowe informacje dotyczące praktycznej realizacji pomiarów w podczerwieni techniką ATR;
- c) podstawowe informacje na temat posługiwania się elektronicznymi bazami danych do wyszukiwania informacji w literaturze naukowej;
- d) podstawowe operacje komputerowej obróbki danych FID związane z przygotowywaniem widm NMR;
- e) destylacja próżniowa - zasady konstruowania zestawu i prowadzenia destylacji próżniowej, przeliczanie jednostek ciśnienia (bar, mmHg), posługiwanie się nomogramem zależności temperatury wrzenia od ciśnienia, szacowanie temp. wrzenia pod zmienionym ciśnieniem.

UWAGA:

1) Można spodziewać się, że do zadań będą wkomponowane zagadnienia spektroskopowe w zakresie bezpośrednio związanym z wykonywanymi eksperymentami;

2) Przystępując do kolokwium należy wyposażyć się w kalkulator i linijkę.

Literatura :

1. J. McMurry *Chemia organiczna* (polecamy wydanie pięciotomowe oraz posługiwanie się skorowidzem);
2. R. Boyd, R. Morrison *Chemia organiczna* oraz J. Clayden *et al. Chemia organiczna* (skorowidz też się przyda)
3. Instrukcje do ćwiczeń: 3A-C: *Formylowanie i acylowanie*; 4A-D: *Reakcje redukcji: enancjoselektywne, enzymatyczne i niestereoselektywne*; 1A-H: *Izolacja produktów naturalnych przy użyciu aparatu Soxhleta*.
4. J. Gawroński *et al. Współczesna synteza organiczna* (ogólne informacje dot. redukcji enzymatycznej ze stron 222-232 – nie są wymagane szczegóły!);
5. W przypadku reakcji Vilsmeiera-Haacka dobrym (wyjątkowo wolnym od błędów) źródłem informacji może być wersja angielska *Wikipedii* ©
6. W przypadku problemów ze zidentyfikowaniem reakcji imiennej polecamy: <http://www.organic-chemistry.org/>

Jako literatura uzupełniająca:

7. J. March *Chemia organiczna. Reakcje, mechanizmy, budowa* (wydanie polskie ma 30 lat, ale można skorzystać; na <http://books.google.pl> można znaleźć wydanie angielskie z 2008 r, z którego odpowiednie, obszerne fragmenty zostały tam udostępnione)
8. C. Willis, M. Wills *Synteza organiczna*; D. G. Morris *Stereochemia*; J. Eames, J. M. Peach *Stereochemia*.