

## Obor **Organická chemie**

Státní závěrečná zkouška sestává ze tří povinných předmětů

- Struktura a reaktivita organických molekul a mechanismy jejich reakcí
- Organická syntéza
- Metody strukturní analýzy organických sloučenin

Zkouška klade důraz na důkladné porozumění souvislostem a poznatkům získaným absolvováním povinných a povinně volitelných kurzů magisterského studia, přihlédnuto je ke specializaci kandidáta, dané zaměřením jeho diplomové práce. Rámcové okruhy témat ke státní závěrečné zkoušce jsou uvedeny níže. Součástí státní závěrečné zkoušky je též obhajoba diplomové práce, při níž má uchazeč prokázat schopnost prezentovat získané výsledky a orientovat se v problematice specializované oblasti i širší disciplíny na současné odborné úrovni. Obhajoba diplomové práce má formu ústní prezentace, během níž uchazeč seznámí komisi a posluchače s tématem a cíli práce, řešenými problémy, použitými metodami a získanými výsledky. Odpovídá na připomínky a dotazy obsažené v posudcích vedoucího a oponenta práce a reaguje na dotazy vznesené v průběhu diskuse.

## Okruhy otázek:

### 1. Struktura a reaktivita organických molekul a mechanismy jejich reakcí

Molekulové orbitály a popis chemické reaktivity. Klopmanova-Salemove rovnice, nábojově a orbitalově řízené reakce. Termochemické aditivní výpočty. Konformace acyklických a cyklických uhlovodíků: vliv heteroatomu na konformační chování; torzní a stereoelektronové efekty. Hyperkonjugace. Anomerní efekt. Aromaticita. Antiaromaticita. Homoaromaticita. Aromatické ionty a dipóly. Nekovalentní interakce a solvatace: Hughesův-Ingoldův model; vodíková vazba;  $\pi$ -interakce; hydrofobní efekt; molekulární rozpoznávání. Acidobazické rovnováhy ve vodném i nevodném prostředí a v plynné fázi: aciditní funkce; vliv substituentů na sílu Brønstedových kyselin a zásad; kinetická kyselost; tvrdé a měkké kyseliny, báze, nukleofily a elektrofilny (teorie HSAB). Rychlostní konstanty a teorie tranzitního stavu. Hammondův postulát. Bellův–Evansův–Polanyiho princip. O'Ferralloy-Jencksovy diagramy. Curtinův-Hammettův princip. Vztah pro Gibbsovu energii (LFER): Hammettova rovnice; Taftova rovnice; QSAR. Kinetické izotopové efekty. Katalýza: specifická a obecná acidobazická katalýza; Brønstedovy korelace; heterogenní katalýza; katalýza s přenosem mezi fázemi. Přenos elektronu: komplexy s přenosem náboje; Marcusova teorie; přenos elektronu v  $S_N2$  a  $S_{RN}1$  reakcích. Fotochemie: excitace elektromagnetickým zářením; přechody mezi elektronovými stavy; přenos energie. Metody studia reakčních mechanismů: kinetické i nekinetické metody; identifikace produktů; křížové experimenty; izotopické značení; vliv rozpouštědla; stereochemie. Reaktivní intermediáty: radikály; karbeny; nitreny; karbokationty; karbanionty; aryny. Mechanismy organických reakcí: elektrofilní adice na násobnou vazbu; nukleofilní adice na karbonyl; adičně-eliminační reakce na karbonylu; eliminační reakce; elektrofilní aromatická substituce; nukleofilní aromatická a vinylová substituce; nukleofilní alifatická substituce; substituce s přenosem elektronu; izomerizace a přesmyky; radikálové reakce; reakce organokovových sloučenin; katalyzované reakce; pericyklické reakce; fotochemické reakce.

### 2. Organická syntéza

Chemie enolátů: tvorba enolátů a selektivita jejich přípravy; využití enolátů v organické syntéze; stereoselektivní reakce enolátů; silylenolethery; Mukaiyamova reakce, enaminy. Wittigova reakce; McMurryho reakce; methylenace karbonylových sloučenin. Selektivní nukleofilní adice na karbonylovou skupinu; Felkinův-Ahnův model; Evansovy oxazolidinony. Metathese alkenů a alkynů. Mitsunobuho reakce; hydroborace; jodolaktonizace. Oxidace: nejčastěji používaná oxidační činidla; Swernova; Dessova-Martinova; Sharplesova a Jacobsenova oxidace; syntetické aplikace; epoxidace; dihydroxylace; oxidativní štěpení násobných vazeb. Redukce: nejčastěji používaná redukční činidla; Shapirova, Birchova redukce; katalytická hydrogenace; reakce diimidu; hydrosilylace; Bartonova-McCombieho deoxygenace; reduktivní aminace. Pericyklické reakce: Copeho, Claisenův přesmyk; Dielsova-Alderova reakce, její hetero modifikace a syntetické využití. Reakce organokovových činidel: Grignardova činidla; konjugované adice organokuprátů; reakce organozinečnatých a organolithných činidel; Wenrebovy amidy. Reakce katalyzované paladiem: Stilleho, Suzukiho, Heckova a Sonogashirova reakce;

Buchwaldovy aminace. Mannichova, Streckerova syntéza. Příklady vícestupňových syntéz. Rozbor klasických schémat (Corey, Woodward, Nicolaou). Příprava syntetického projektu. Chránící skupiny: metody zavedení a odstranění nejčastěji používaných chránících skupin. Cíle, principy a metody „Zelené chemie“. Retrosyntetická analýza/rozbor. Syntony a jejich syntetické ekvivalenty. Rozpouštědla pro syntézu. Katalýza – typy, rozdělení katalyzátorů. Konverze, selektivita a výtěžek reakce.

### 3. Metody strukturní analýzy organických molekul

Metody založené na absorpci elektronů a gama záření (hmotnostní spektroskopie a Moessbauerova spektroskopie). Metody založené na difrakci elektronů, neutronů a roentgenova záření (difrakční metody). Metody založené na absorpci roentgenova a ultrafialového záření a na absorpci elektronů (fotoelektronová a Augerova spektroskopie, roentgenová fluorescenční analýza). Metody založené na absorpci ultrafialového a viditelného záření (elektronová spektroskopie). Metody založené na absorpci infračerveného a mikrovlnného záření (spektra rotační, vibrační a rotačně-vibrační). Molekuly v elektrickém poli světelné vlny (Rayleighův a Ramanův rozptyl, Ramanova spektroskopie). Molekuly v elektrickém poli (permitivita dielektrika, polarizovatelnost, indukovaná a orientační polarizace, indukovaný a permanentní elektrický dipólový moment, mezimolekulární interakce, dielektrická ztráta a dielektrická relaxace, adsorpce molekul na nabitém fázovém rozhraní, komplexy s přenosem náboje, protonu nebo iontu, optické jevy vyvolané interakcí molekul s elektromagnetickým zářením). Přechod světla látkami (lom světla, refrakce). Molekuly v magnetickém poli (magnetická indukce, magnetizace, permanentní magnetický dipólový moment, anizotropie magnetické susceptibility, diamagnetika, paramagnetika a ferromagnetika). Metody založené na absorpci mikrovlnného a radiofrekvenčního záření látkami v magnetickém poli (elektronová paramagnetická a nukleární magnetická rezonanční spektroskopie).

#### **Literatura:**

- F. A. Carey, R. J. Sundberg: Advanced Organic Chemistry, 3rd edition, Part A: Structure and Mechanisms. Plenum Press, New York, 1993.
- J. Clayden, N. Greeves, S. Warren: Organic Chemistry. 2nd Ed., Oxford University Press, 2012.
- M. B. Smith, J. March: March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, 6th Edition. J. Wiley, 2007. SBN: 978-0-471-72091-1.
- E. V. Anslyn, D. A. Dougherty: Modern Physical Organic Chemistry. University Science Books, Kausalito, California 2005. ISBN 1-891389-9
- O. Exner: Korelační vztahy v organické chemii. SNTL, Praha 1981
- O. Exner: Struktura a fyzikální vlastnosti organických sloučenin. SNTL, Praha 1985.
- I. Fleming: Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions, Student Edition J. Wiley 2009.
- I. Fleming: Hraníční orbitály a reakce v organické chemii. SNTL, Praha 1983.
- A. Jurášek: Fyzikálne princípy a mechanizmy organických reakcií. Veda, Bratislava 1989.

- O. Červinka: Mechanismy organických reakcí. SNTL/ALFA, Praha 1981.
- E. L. Eliel, a S. H. Wilen a M. P. Doyle: Basic organic stereochemistry. New York: Wiley-Interscience, 2001. xiv, 688 s. ISBN 0-471-37499-7.
- E. L. Eliel, S. H. Wilen a L. N. Mander: Stereochemistry of organic compounds. New York: John Wiley & Sons, 1993. xv, 1267 s. ISBN 0-471-01670-5
- I. Jonas, C. Mazal: Konspekt ze základů organické stereochemie. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, 2002. 87 s. ISBN 80-210-2941-2
- E. L. Eliel: Stereochemie uhlíkatých sloučenin : Stereochemistry of carbon compounds (Orig.). Translated by Miloš Tichý. 1. vyd. Praha: Academia, 1970. 541 s
- M. B. Smith: Organic synthesis. New York: McGraw-Hill, 1994. xxx, 1595. ISBN 0-07-048716-2.
- J. Fuhrhop, G. Penzlin: Organic Synthesis. New York: VCH, 1994. 432 s.
- T. Hudlický, J. W. Reed: The Way of Synthesis. Wiley-VCH 2007.
- F. Liška: Organická syntéza : syntonový přístup. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1993. 339 s. ISBN 80-7080-176-.
- M. Lancaster: Green chemistry, An introductory text, 2 Rev. Ed., Royal Society Of Chemistry (United Kingdom), 2010, ISBN-10: 1847558739.
- P. W. Atkins: Physical chemistry. 6th ed. Oxford: Oxford University Press, 1998. 1014 s. +. ISBN 0-19-850101-3.
- L. Paquette (ed.): Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis 2nd Ed.. New York: John Wiley & Sons, 2009. ISBN: 978-0-470-01754-8
- T. D. W. Claridge, High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry. 2nd Ed.: Elsevier, 2009.