

Studentská vědecká konference 2005

Sekce: ORGANICKÁ CHEMIE I

Ústav organické chemie, 25.11.2005

Zahájení v 8:30 hodin, budova A, posluchárna A20

Sponzoři: Synthron, s.r.o., RE&D VÚFB, a.s., RSM Chemacryl, a.s.

Komise:

Doc. Ing. Pavel Lhoták, CSc. - předseda

Doc. Ing. Igor Linhart, CSc.

Ing. Svatava Voltrová, CSc.

Ing. Rudolf Smrž, CSc. (Synthron, s.r.o.)

Ing. Miroslav Havránek, Ph.D. (RE&D VÚFB, a.s.)

Ing. Pavel Šebek, CSc. (Zentiva, a.s.)

Ing. Hanuš Slavík (RSM Chemacryl, a.s.)

Ing. Jan Budka, Ph.D. - organizační tajemník

Přihlášeno: 8 účastníků

Martin Pluskal

Hana Cahová

Alexandra Bílá

Jaroslav Padevět

Michal Korf

Petr Hadrava

Ondřej Kysilka

Jiří Hloušek

Studentská vědecká konference 2005

Sekce: ORGANICKÁ CHEMIE II

Ústav organické chemie, 25.11.2005

Zahájení v 10:45 hodin, budova A, posluchárna A20

Sponzoři: Synthron, s.r.o., RE&D VÚFB, a.s., RSM Chemacryl, a.s.

Komise:

Doc. Ing. Jaroslav Kvíčala, CSc. - předseda

Prof. Ing. Dalimil Dvořák, CSc.

Ing. Václav Kozmík, CSc.

Ing. Rudolf Smrž, CSc. (Synthron, s.r.o.)

Ing. Miroslav Havránek, Ph.D. (RE&D VÚFB, a.s.)

Ing. Pavel Šebek, CSc. (Zentiva, a.s.)

Ing. Hanuš Slavík (RSM Chemacryl, a.s.)

Ing. Jan Budka, Ph.D. - organizační tajemník

Přihlášeno: 8 účastníků

Martin Klečka

Jan Rohlíček

Kryštof Šigut

Jan Scharff

Marta Sládková

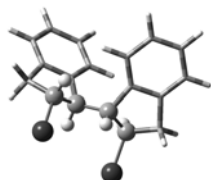
Martin Krupička

Jiří Žurek

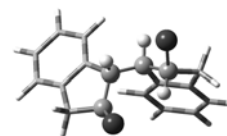
Ondřej Baszczyński

Příprava a využití 2,2'-dibrom-1,1'-biindanu, teoretické studium jeho stereoizomerů

Autor: Ondřej Baszczyński
Ročník: 5
Ústav: Organická chemie
Školitel: Doc. Ing. Jaroslav Kvíčala, CSc.



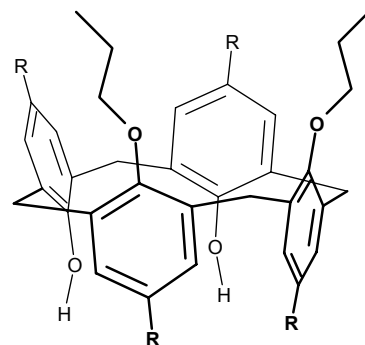
C_2 -symetrické chirální sloučeniny jsou perspektivními enantioselektivními činidly. Do této skupiny patří i $(1R^*,1'R^*,2S^*,2'S^*)$ -2,2'-dibrom-1,1'-biindan, jenž je vhodným prekurzorem pro syntézu nových C_2 -symetrických 1-heteracyklopentanů. Pro přípravu tohoto prekurzoru jsem využil stereoselektivní hydroborace cyklického dienu. Studie bromace odpovídajícího diolu ukázala, že nejvhodnějším činidlem je směs PPh_3 a CBr_4 . Vedle hlavního C_2 -symetrického produktu při reakci vnikají i další stereoizomery. Pomocí *ab-initio* a DFT metod jsem našel rovnovážné geometrie všech stereoizomerů tohoto dibromidu, které jsem dále využil k výpočtu jejich NMR spekter. Porovnání vypočtených spekter s naměřenými usnadnilo identifikaci jednotlivých stereoizomerů.



Proximálně dialkylované calix[4]areny a jejich využití v syntéze

Autor: Alexandra Bílá
Ročník: 3.
Ústav: Ústav organické chemie
Školitel: Ing. Jan Budka, Ph.D.

Na rozdíl od distálně dialkylovaných calix[4]arenů představují proximální analogy méně prozkoumanou oblast calixarenové chemie. Práce popisuje optimalizaci proximální dialkylace *tert*-butylcalix[4]arenu a její aplikaci v syntéze. Připravený dipropoxyderivát byl a bude použit k syntéze calix[4]arenů, asymetricky substituovaných na horním, spodním nebo obou okrajích. Proximálně disubstituovaný calix[4]aren dále otvírá cestu k jinak těžko dostupným derivátům v 1,2-alternující konformaci.



Syntéza 1-fenyl-2-hydroxyethyl-derivátů adeninu, DNA aduktů odvozených od styrenu

Autor: Hana Cahová
Ročník: 5.
Ústav: Ústav organické chemie
Školitel: Doc. Ing. Igor Linhart, CSc.

Styren je široce užívanou sloučeninou v chemickém průmyslu a průmyslu polymerů. V lidském organismu je styren metabolizován na reaktivní fenyloxiran, jenž následně atakuje nukleofilní centra bází nukleových kyselin. Modifikované báze, DNA adukty, podléhají depurinaci a poté jsou vylučovány močí. Mohou tak sloužit k indikaci poškození DNA. Cílem mé práce je syntetizovat standardy ke kvantitativnímu stanovení obsahu adeninových DNA aduktů v moči.

Přímá alkylace adeninu vede převážně k nežádoucím N-9-derivátům, proto je výhodnější vycházet z 8-bromadeninu a 4,6-diamino-5-formamidopyrimidinu jakožto prekursorů adeninu. Jako alkylačních činidel lze využít syntetických ekvivalentů fenyloxiranu, benzyl(2-brom-2-fenylethyl)etheru a allyl(2-brom-2-fenylethyl)etheru. Dosud se podařilo připravit 3-(1-fenyl-2-hydroxyethyl)adenin alkylací 8-bromadeninu a alkylovaný formamidopyrimidinový derivát jako meziprodukt syntézy 7-(1-fenyl-2-hydroxyethyl)adeninu z 4,6-diamino-5-formamidopyrimidinu. K završení úspěšné syntézy je zapotřebí optimalizovat metody deprotektce (deallylace a debenzylace) na těchto typech molekul.

Nový typ monomeru pro polymerní kapalné krystaly

Autor: Petr Hadrava
Ročník: 5.
Ústav: Ústav organické chemie
Školitel: Prof. Ing. Jiří Svoboda, CSc.

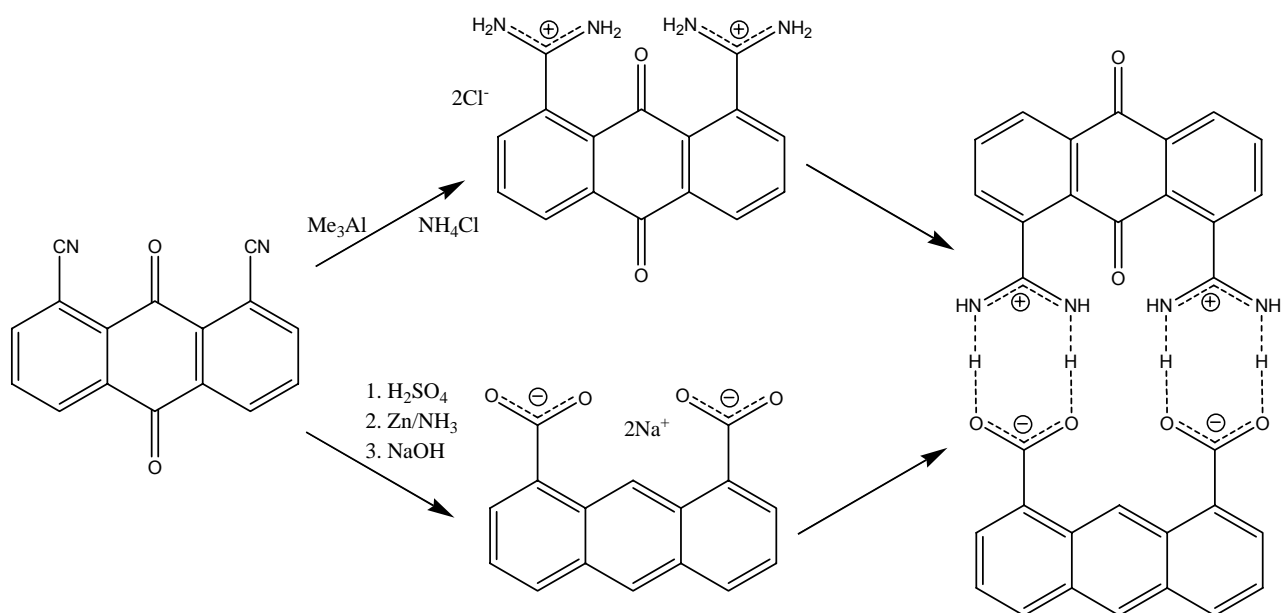
Polymery na bázi pyrrolu a thiofenu našly využití jako různé typy vodivých, resp. polovodivých materiálů v řadě elektronických aplikací. Nedávno byly v naší pracovní skupině studovány materiály na bázi kondenzovaných thieno[3,2-b]pyrrolů. Cílem práce bylo navrhnout a syntetizovat monomerní materiál obsahující mesogenní jednotku pro získání nového typu kapalně krystalických polymerů.

Rigidní bis(amidinium)-dikarboxyláty

Autor: Jiří Hloušek
Ročník: 5.
Ústav: Ústav organické chemie
Školitel: Ing. Svatava Voltrová, CSc.

Mezi široce využívané receptory pro komplexaci aniontů pomocí nevazebných interakcí patří amidiny. Tyto látky jsou obzvláště vhodné jako ligandy pro karboxyláty díky komplementaritě amidinové skupiny s karboxylovou funkcí.

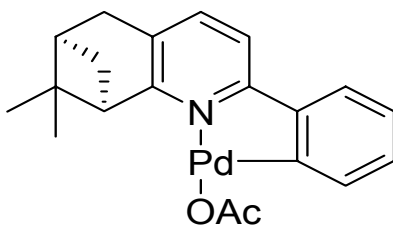
Cílem práce byla příprava komplexů využívajících dvě amidinium-karboxylátové interakce. Příslušné komplexy byly připraveny reakcí dichloridu rigidního amidinu odvozeného od anthrachinonu substituovaného v polohách 1 a 8 s dikarboxyláty sodnými odvozenými od kondenzovaných aromátů a heteroaromátů (soli kyselin anthracen-1,8-dikarboxylové, anthrachinon-1,8-dikarboxylové, fenoxathiin-4,6-dikarboxylové a fenothiazin-1,9-dikarboxylové). Předpokládaná struktura komplexu je uvedena ve schématu. Byl sledován vliv geometrie dikarboxylátů na vznik komplexu.



Nový chirální palladiový katalyzátor na bázi β -pinenu

Autor: Martin Klečka
Ročník: 4.
Ústav: Ústav organické chemie
Školitel: Prof. Dalimil Dvořák, Prof. Pavel Kočovský

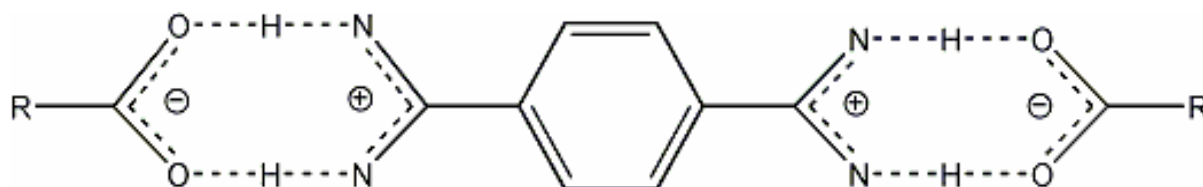
Byl připraven nový chirální komplex palladia I, jehož struktura je odvozena od β -pinenu. Bylo studováno jeho využití při enantioselektivních oxidačních reakcích a při enantioselektivní tvorbě C-C vazby (Suzukiho a Heckova reakce).



Komplexy tereftalbis(amidinium) dichloridu se solemi karboxylových kyselin

Autor: Michal Korf
Ročník: 3.
Ústav: Ústav organické chemie
Školitel: Ing. Svatava Voltrová, CSc.

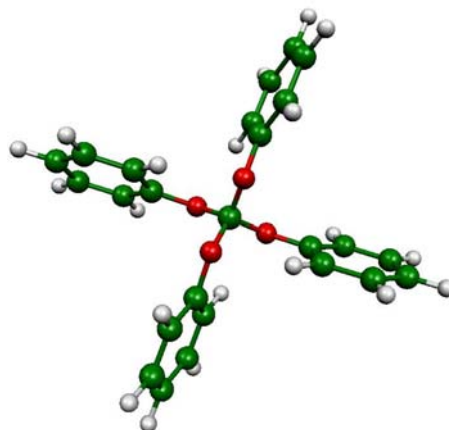
Cílem práce bylo připravit tereftalbis(amidinium) dichlorid a následně jej využít k přípravě komplexů se solemi karboxylových kyselin. Modifikovanou Pinnerovou syntézou z 1,4-dikyanobenzenu byl připraven dichlorid výchozího amidinu, který byl podroben reakcím se sodnými nebo draselnými solemi karboxylových kyselin, včetně di- a trikarboxylových, a studován vznik komplexů se zajímavou lineární i rovinnou geometrií. Ze solí byly připraveny a využity: sůl kyseliny benzoové (vhodné zakončení řetězce), bis-sůl kyseliny tereftalové, mono-, bis- a tris- sůl kyseliny trimesiové. Benzamidinium chlorid připravený klasickou Pinnerovou syntézou slouží pro porovnání struktur získaných komplexů a podobně jako kyselina benzoová k zakončení řetězce.



Konformační analýza tetraarylorthouhličitanů

Autor: Martin Krupička
Ročník: 5.
Ústav: Ústav organické chemie
Školitel: Doc. Ing. Stanislav Böhm, CSc.

Výsledky NMR měření ukazují, že při teplotách nad 200 K vykazuje molekula signál v ^1H a ^{13}C NMR spektrech takový, který odpovídá plně symetrické molekule. Jedná se o dominantní konformer, nebo rychlou výměnu? Tomu odpovídají i energetické rozdíly mezi jednotlivými konformacemi nalezené metodami kvantové chemie.

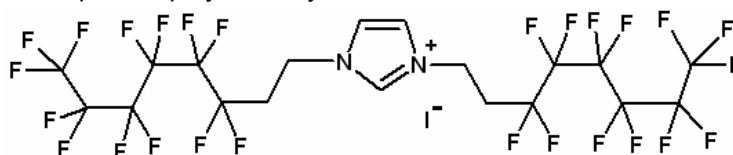


Příprava polyfluoralkylovaných imidazolů

Autor: Ondřej Kysilka
Ročník: 3
Ústav: Ústav organické chemie
Školitel: Doc. Ing. Jaroslav Kvíčala, CSc.

Deriváty imidazolů, např. karbeny a imidazoliové soli, nacházejí široké použití v organické syntéze jako iontové kapaliny nebo ligandy přechodných kovů (nově např. v Grubbsových katalyzátorech). Problémem je jejich odstranění z reakční směsi a s tím související regenerace použitého katalyzátoru. Cílem mé práce je připravit vhodné kapalné polyfluoralkylované imidazoly, jejichž soli by mohly sloužit jako iontové kapaliny, díky svým fluorofilním vlastnostem snadno separovatelné z reakčních směsí. V první fázi práce jsem připravil 1,3-bis[(2-perfluorhexyl)ethyl]imidazolium-jodid, jehož nevýhodou je poměrně vysoká teplota tání. Proto jsem se dále soustředil na syntézu jeho kapalných analogů, obsahujících místo polyfluoralkylového perfluorpolyetherový substituent na bázi trimeru hexafluorpropylenoxidu (HFPO).

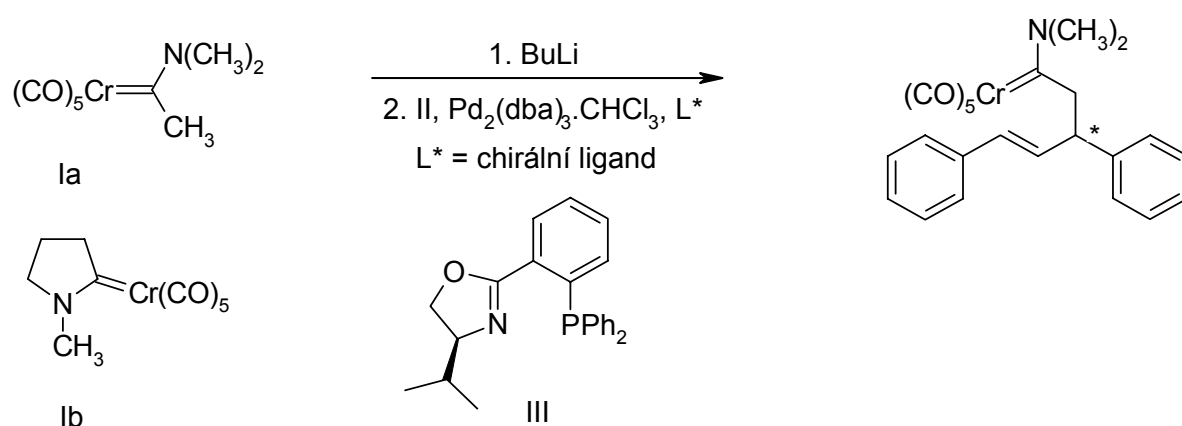
V teoretické části práce jsou pomocí *ab initio* a DFT metod porovnány vlastnosti nefluorovaných a polyfluoralkylovaných imidazolových karbenů.



Aminokarbenové komplexy chromu jako nukleofily v enantioselektivní palladiem katalyzované allylové substituci

Autor: Jaroslav Padevět
Ročník: 5.
Ústav: Ústav organické chemie
Školitel: Prof. Ing. Dalimil Dvořák, CSc.

Palladiem katalyzovaná reakce karbaniontů aminokarbenových komplexů chromu s allylovými acetáty a karbonáty poskytují odpovídající aminokarbeny. Asymetrická indukce byla studována na reakci aniontu aminokarbenového komplexu **Ia** s difenylallylacetátem v přítomnosti $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ a chirálního ligandu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití fosfinooxazolinového ligandu **II** v THF (90% ee). Při použití karbenového komplexu **Ib** se v této reakci jevil účinnější BINAP $\cdot\text{PdCl}_2$.



Syntéza 7-(2-hydroxybut-3-en-1-yl)guaninu, DNA aduktu odvozeného od 1,3-butadienu

Autor: Martin Pluskal
Ročník: 4.
Ústav: Ústav organické chemie
Školitel: Doc. Ing. Igor Linhart, Csc.

1,3-Butadien, který je jedním z významných průmyslových monomerů, je v lidském organismu transformován na vinyloxiran, který může atakovat nukleofilní centra v nukleových bázích. Dochází tak k poškození informace uložené v DNA, což může vést k chybě při transkripci a následně ke vzniku rakovinného bujení. Cílem mé práce je vypracovat postup přípravy aduktů nukleových bází, které budou následně využity jako standardy pro další toxikologické výzkumy.

Jelikož reakce s vinyloxiranem vede ke směsi izomerů a probíhá s nízkým výtěžkem bylo mým úkolem vypracovat vhodný postup pro přípravu alkylačního činidla nahrazujícího výše zmíněný vinyloxiran a jeho následné zavedení do polohy N7 guaninu. Cílová látka byla připravena alkylací 2-amino-6-chlorpurinu 1-brom-but-3-en-2-olem a následující alkalickou hydrolýzou.

MCE software pro vizualizaci a interpretaci dat mapy elektronové hustoty

Autor: Jan Rohlíček
Ročník: 5.
Ústav: Ústav chemie pevných látek
Školitel: Dr. Ing. Michal Hušák

Je vhodné mít možnost interaktivně zobrazit některé vlastnosti molekul získané kombinací matematických a experimentálních způsobů. Typickým příkladem je mapa elektronové hustoty získaná RTG strukturní analýzou. Pro tento účel jsme vyvinuly program MCE optimalizovaný pro interaktivní vizualizaci výsledků RTG strukturní analýzy. Program spolupracuje s řadou standardních programů pro řešení struktury z monokrystalů (CRYSTALS, WinGX, SHELX), ale i s programy pro řešení struktury molekul z práškových dat (GSAS) nebo programy pro QM výpočty (XD). Náš program umožňuje mapu nejen zobrazit, ale i interpretovat a dát do souvislosti s krystalovou strukturou zkoumané látky. V poslední době byl software v praxi nasazený při výzkumu fází lycoreninu.

Syntéza styren-1,2-oxidu

Autor: Jan Scharff
Ročník: 4.
Ústav: Ústav organické chemie
Školitel: Doc. Ing. Igor Linhart, CSc.

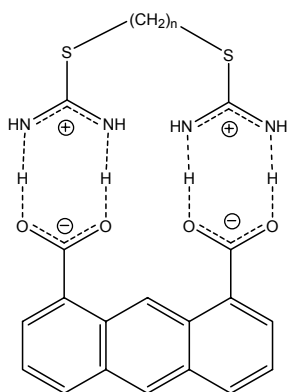
Styren je v průmyslu hojně využívaná látka. Jeho biotransformací vznikají příslušné arenoxidy, látky schopné ataku na nukleofilní centra nukleosidů. Zatímco reaktivita styren-7,8-oxidu je dobře známá, styren-1,2-oxid a 3,4-oxid jsou obtížně dostupné a málo prozkoumané.

Cílem mé práce byla optimalizace známé 5ti stupňové syntézy (Birchova redukce, substituční a adiční bromace, epoxidace a eliminace) styren-1,2-oxidu z komerčně dostupného 2-fenylethanolu. Známá syntéza¹ je obtížně reprodukovatelná, proto bylo zapotřebí optimalizovat postup volbou jiných reakčních podmínek a činidel. V tomto okamžiku byl připraven a charakterizován 3,4-dibrom-1-(2-bromethyl)-7-oxa-bicyklo[4.1.0]heptan, přímý prekurzor žádaného produktu.

1. Watanabe, T.; Hiratsuka, A.; Aizawa, T.; Sawahata, T.: *Tetrahedron Lett.* **23** (11) 1185-1188 (1982).

Bifunkční karboxyláty S-substituovaných isothiomočovín

Autor: Marta Sládková
Ročník: 3.
Ústav: Ústav organické chemie
Školitel: Ing. Svatava Voltrová, CSc.



V rámci studia komplexace aniontů pomocí slabých mezimolekulárních interakcí bylo mým cílem připravit sloučeniny obsahující dvě amidinium-karboxylátové interakce. Z příslušných bis(isothiuronium) bromidů $[(\text{NH}_2)_2\text{C-S-(CH}_2)_n\text{-S-C(NH}_2)_2]^{2+} 2\text{Br}^{1-}$ ($n = 3, 4, 6$) byly reakcí se sodnými nebo draselnými solemi kyseliny připraveny a charakterizovány komplexy s kyselinou anthracen-1,8-dikarboxylovou (Obr.). Dále bylo studováno chování bis(isothiuroniových) solí se solemi kyseliny ftalové, m-fenylendioctové a maleinové. Byl studován vliv reakčních podmínek (koncentrace, pH, rozpouštědla) na tvorbu kyselých solí, případně bis-solí.

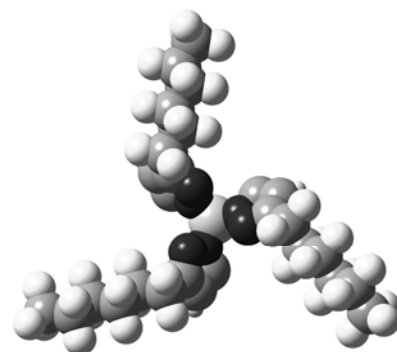
Příprava perfluoralkylovaných škorpionátů

Autor: Kryštof Šigut
Ročník: 3.
Ústav: Ústav organické chemie
Školitel: Doc. Ing. Jaroslav Kvíčala, CSc.

Škorpionáty jsou poměrně novou skupinou dusíkatých ligandů, které vykazují obdobné komplexační vlastnosti jako cyklopentadienidový anion. V rámci chemie nových fluorofilních ligandů, rozvíjené v současné době naší laboratoři, je mým cílem syntéza vysoce fluorovaných škorpionátů.

Transmetalací perfluorhexyljodidu s ethylmagnesium-bromidem jsem připravil perfluorhexylmagnesium-bromid, který reakcí s diethyl-karbonátem poskytl příslušný fluorovaný ester. Jeho aldolizací s acetonem jsem získal perfluorovaný β -diketon. Reakcí tohoto β -diketonu s hydrazinem vznikl 3-(perfluorhexyl)pyrazol (Knorrova syntéza). Působení chloroformu či NaBH_4 na fluorovaný pyrazol vede ke vzniku škorpionátu nebo jeho uhlíkatého analoga.

Z ^1H NMR spekter jsem zjistil, že převládající tautomer intermediárního fluorovaného β -diketonu má neočekávanou strukturu. Následná studie tautomerů modelového fluorovaného β -diketonu pomocí *ab initio* a DFT metod potvrdila výsledky experimentu.



Syntéza nesymetrických lomených kapalných krystalů na bázi substituovaných naftalen-2,7-diolů

Autor : Jiří Žurek
Ročník : 4.
Ústav : Ústav organické chemie
Školitel : Prof. Ing. Jiří Svoboda, CSc.

V naší pracovní skupině byly syntetizovány a podrobně zkoumány různé typy lomených kapalných krystalů s centrálním jádrem na bázi 1-substituovaných naftalen-2,7-diolů. Cílem této práce bylo připravit sérii nesymetrických kapalných krystalů s rozdílným počtem (1~3) navázaných jader v jednotlivých větvích. Bude diskutován syntetický přístup a mesomorfní chování nových materiálů.