

Studentská vědecká konference 2003

Sekce: ORGANICKÁ CHEMIE

Ústav organické chemie, 21.11.2003
Zahájení v 9:00 hodin, budova A, posluchárna A20

Komise (ústav 110):

Doc. Ing. František Hampl, CSc. – předseda
Doc. Ing. Igor Linhart, CSc.
Prof. Ing. Ivan Stibor, CSc.
Prof. Ing. Jiří Svoboda, CSc.
Ing. Jan Budka, Ph.D. – organizační tajemník

+ zástupci sponzorů:

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.

Přihlášeno: 12 účastníků

Václav Dekoj
Martin Havlík
Denisa Hořčicová
Filip Kielar
Anna Kovářová
Martin Kuchař
Aleš Machara
Martin Skalický
Jan Storch
Markéta Šimánová
Tomáš Šmejkal
Roman Zieba

Syntéza a vlastnosti bis-aminokyselin s crownetherovým kruhem

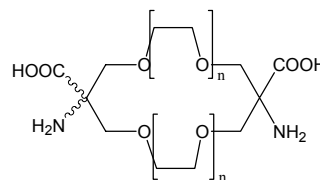
Autor: Václav Dekoj
Ročník: 4.
Ústav: ÚOCHB AV ČR
Školitel: Ing. Martin Bělohradský, CSc.

Prezentace obsahuje popis modulární syntézy bis-aminokyselin, jak je vidíme na obrázku, z n (ethylen glykol)-ových jednotek a příslušného oxazolidinového derivátu.

Dále se diskutuje původ *cis-trans*-isomerie aminokyselin a její vztah k zjištěným X-rayovým strukturám krystalů aminokyselin.

Prezentována bude i výroba Cu^{2+} komplexů aminokyselin, které mají přímé využití pro jejich efektivní purifikaci.

Připravené komplexy mají navíc pozoruhodnou X-rayovou strukturu ve vztahu k aminokyselinám, ze kterých byly vyrobeny.



Příprava polyfluorovaných acetylenů

Autor: Martin Havlík
Ročník: 4.
Ústav: organická chemie
Školitel: Ing. Tomáš Bříza, Ing. Jaroslav Kvíčala, CSc.

Elegantní metodou přípravy substituovaných cyklopentadienů je cyklizace alkynů pomocí komplexu zirkonia. Rozhodl jsem se proto připravit polyfluorované alkyne a využít je pro syntézu polyfluorovaných cyklopentadienů jako prekurzorů pro přípravu fluorofilních ligandů ve fluorových dvoufázových systémech. Jako výchozí suroviny jsem použil perfluoralkyljodid, který jsem radikálově adoval na allylalkohol. Po redukci jsem vzniklý jodalkanol redukoval tributylcínhydridem. Vzniklý alkohol jsem transformoval na odpovídající polyfluorovaný triflát, který je klíčovou látkou pro přípravu polyfluorovaných acetylenů.

Práce byla provedena za podpory grantu GA ČR 110/13/3435

Příprava 2,2' - a 3,3' - biindenu a jejich enantioselektivní hydroborace

Autor: Denisa Hořčicová
Ročník: 5.
Ústav: organické chemie
Školitel: Ing. Jaroslav Kvičala, CSc.

Chirální C_2 -symetrické dioly jsou perspektivní stavební bloky pro syntézu chirálních sloučenin využívaných pro další enantioselektivní transformace jako jsou hydroborace, asymetrické redukce apod. Studovala jsem enantioselektivní hydroboraci 3,3'-biindenu a 2,2'-biindenu pomocí isopinokamfeylboranu vedoucí k chirálním C_2 -symetrickým diolům (1,1'-biindan-2,2'-diolu a 2,2'-biindan-1,1'-diolu). Výchozí alkeny jsem připravila pinakolovým zdvojením indan-1-onu nebo indan-2-onu a jejich následnou dehydratací, 3,3'-biinden je navíc dostupný redukčním zdvojením indenu.

Práce byla provedena za podpory grantu GA ČR 110/13/3435

Deriváty penicillaminu jako potenciálně protinádorové látky

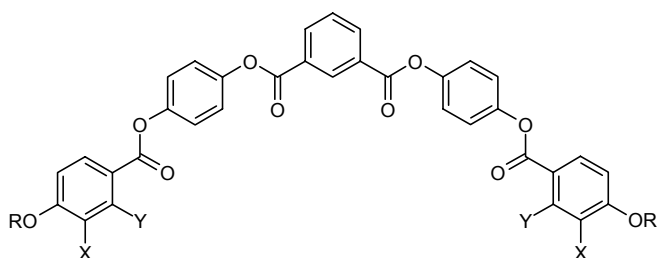
Autor: Filip Kielar
Ročník: 5.
Ústav: organické chemie
Školitel: prof. Ing. František Liška CSc.

(D)-Penicillamin (kyselina (S)-2-amino-3-methyl-3-sulfanylbutanová, DPA) je biologicky aktivní látka, s mnoha různými účinky na organismus. Mimo jiné DPA inhibuje růst některých typů nádorů. Tento účinek je připisován především jeho schopnosti inhibovat lysyl-oxidasu, což je enzym katalyzující síťování kolagenu. DPA jej blokuje komplexací měďnatých iontů, kofaktoru tohoto enzymu. DPA však působí na organismus i nepříznivě, proto je nutné jej dávkovat cíleně a jen v nutných množstvích. Jednou z možností je dávkování do místa nádoru v hydrogelu, z něž by byl DPA pomalu vyplavován a působil v potřebném místě. DPA je však příliš hydrofilní a je tudíž příliš rychle z hydrogelu vyplavován a odnášen pryč. Cílem této práce je proto připravit funkční deriváty DPA (estery, amidy), které budou lipofilnější a zachovají si volné amino a sulfanilové skupiny pro komplexaci měďnatých iontů.

Syntéza nových kapalných krystalů vycházející z kyseliny isoftalové

Autor : Anna Kovářová
Ročník : 4.
Ústav : organické chemie
Školitel : Ing. Václav Kozmík, CSc.

V této práci byla připravena řada nových kapalných krystalů banánového tvaru, kde centrálním jádrem je isoftalová kyselina. Syntéza vychází z isoftaloyldichloridu, z něhož byly sledem reakcí připraveny konečné cílové oligoestery. V první sérii byla měněna délka alkylového řetězce R na obou ramenech molekuly. Ve druhé sérii byl obměňován substituent v jádře postranního řetězce. V obou případech sledujeme vliv rozdílných substituentů na koncovém aromatickém systému na fyzikální vlastnosti syntetizovaných molekul.



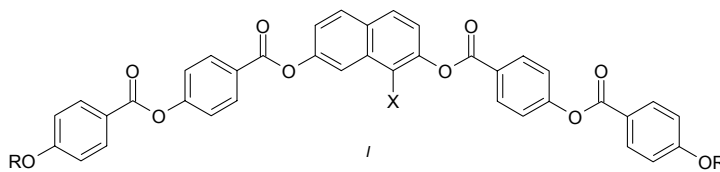
Série 1 : X = Y = H, pro: 1a: R = C₆H₁₃
1b: R = C₈H₁₇
1c: R = C₁₀H₂₁
1d: R = C₁₂H₂₅

Série 2 : R = C₁₀H₂₁, pro: 2a: X = H, Y = F
2b: X = F, Y = H
2c: X = Br, Y = H
2d: X = OCH₃, Y = H

Kapalné krystaly banánového tvaru odvozené od Substituovaných 2,7-dihydroxynaftalenů

Autor: Martin Kuchař
Ročník: 5.
Ústav: organické chemie
Školitel: Prof. Ing. Jiří Svoboda, CSc.

V rámci výzkumu nových kapalných krystalů banánového typu byla vypracována metodika syntézy 1-substituovaných 2,7-dihydroxynaftalenů a 4(4'-alkyloxybenzen-1'-karbonyloxy)benzoových kyselin. Z těchto prekurzorů bylo připraveno 20 nových kapalně krystalických látek obecného vzorce (I). U těchto látek bylo studováno mesomorfní chování v závislosti na substituci centrálního jádra a na délce koncových alkylových skupin. Výsledky jsou použity pro návrh dalších mesogenních struktur.

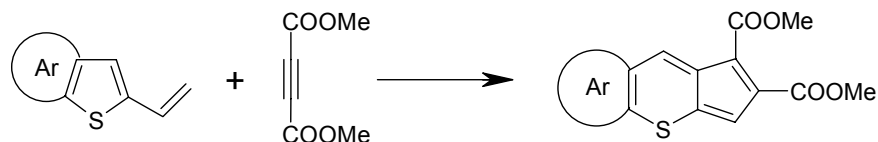


X = H, CH₃, NO₂, Cl, CN
R = C₆H₁₃, C₈H₁₇, C₁₀H₂₁, C₁₂H₂₅

Studium Dielsových-Alderových reakcí kondenzovaných 2-vinylthiofenů

Autor: Aleš Machara
Ročník: V.
Ústav: organické chemie
Školitel: Prof. Ing. Jiří Svoboda, CSc.

Studium reaktivity 2-vinylthieno[3,2-*b*][1]benzothiofenu a 2-vinylthieno[3,2-*b*]thiofenu v cyklizační reakci s dimethyl-butyndioátem (DMAD) vedlo k širokému spektru produktů včetně kondenzovaných thialenů. Jejich vznik si vysvětlujeme jako důsledek nesynchronního procesu cyklizační reakce následované dosud nepopsaným přesmykem. Širší studie ukázala, že analogický průběh mají i cyklizační reakce 2-vinyl[1]benzothiofenu a 2-vinylthiofenu.



Rozšířená studie diskutuje průběh reakce, vznik jednotlivých produktů a navrhuje mechanismus celého cyklizačního procesu.

Studium fluorhalomethylačních reakcí

Autor: Martin Skalický
Ročník: 5.
Ústav: organické chemie
Školitel: Ing. Jaroslav Kvičala CSc.

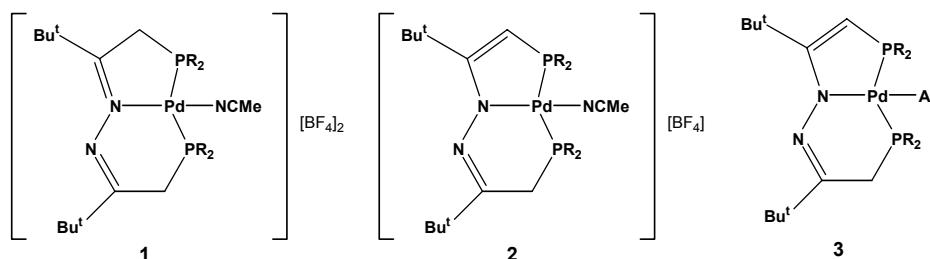
Ve své práci se zabývám studiem reakcí, při nichž dochází k přenosu substituované mono-, di- nebo trifluormethylové skupiny. Pomocí vysoce reaktivního Riekeho hořčíku jsem připravil Grignardova činidla z trifluorjodmethanu, chlordibromfluormethanu a 1,2-dibrom-1,1,2,2-tetrafluorethanu a následně provedl jejich reakce s různými elektrofilny. Pokusil jsem se také o přípravu Grignardových činidel z bromdifluormethylsilanů, kde by měla přítomnost silylové skupiny stabilizovat vznikající organokov.

V teoretické části jsem pokračoval ve studiu mechanismu nukleofilní di- a trifluormethylace, probíhajících za katalýzy fluoridovým iontem. Zaměřil jsem se na modelování přenosu aniontu na karbonylovou skupinu formaldehydu. Porovnáním energií získaných reakčních cest a tranzitních stavů jsem potvrdil větší náročnost provedení difluormethylace, což je v souladu s experimenty.

Aryl-amidové, hydridové a kationtové komplexy palladia s difosfinoaziny, využití v homogenní katalýze

Autor: Jan Storch
Ročník: 5.
Ústav: organické chemie
Školitel: Doc.Ing.D.Dvořák, CSc, Ing.J.Čermák, CSc

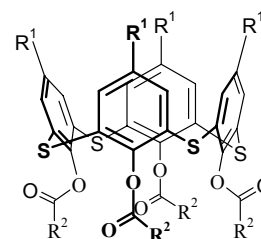
Nedávno jsme připravili kationtové difosfinoazinové komplexy palladia a jejich deprotonací en-hydrazonové chloro komplexy. Jejich chemie byla nyní rozšířena o acetonitrilové kationtové komplexy **1** a **2**, které jsou testovány jako hydroaminační katalyzátory. Dále jsme studovali hydridové komplexy, které budou využity v inzerčních reakcích pro přípravu alkenových komplexů a jako potenciální katalyzátory Heckovy reakce. Provedli jsme pokusy o katalýzu Heckovy reakce s využitím chloro komplexů. Budou diskutovány dva různé přístupy pro syntézu aryl-amidových komplexů **3** jako potenciálních katalyzátorů Heckovy reakce, ve kterých je arylem fenyl, o-tolyl nebo 2,6-dimethylfenyl.



Acylace spodního okraje thiacalix[4]arenů

Autor: Markéta Šimánová
Ročník: 5.
Ústav: organická chemie
Školitel: Doc. Ing. Pavel Lhoták, CSc.

V rámci systematického studia reaktivity thiacalix[4]arenů byla provedena série acylačních reakcí dolního okraje molekuly. Reakce byly provedeny nejen na základním tetra-*tert*-butylthiacalix[4]arenu, ale i na de-*tert*-butylovaném thiacalix[4]arenovém skeletu. Syntéza se soustředila na acetyl, propionyl, butanoyl, benzoyl a tosyl deriváty. Nezbytnou součástí syntézy, pro přípravu cílených derivátů, byla optimalizace reakčních podmínek a činidel. Struktura získaných acylderivátů byla charakterizována pomocí ^1H NMR a v některých případech pomocí rentgenostrukturní analýzy. Pokračováním výzkumu bude derivatizace charakterizovaných tetraacylderivátů thiacalix[4]arenů.



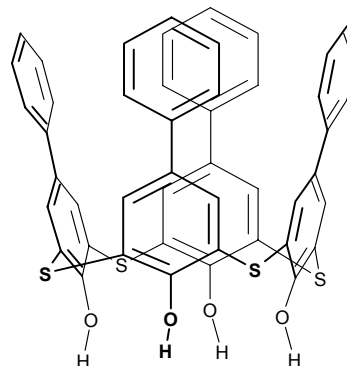
$\text{R}^1 = \text{H}, t\text{-Bu}$
 $\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Ph}$

Syntéza thiacalix[4]arenu s rozšířenou kavitou

Autor: Tomáš Šmejkal
Ročník: 4.
Ústav: organické chemie
Školitel: Doc. Ing. Pavel Lhoták, CSc.

Tato práce se zabývá přípravou 5,11,17,23-tetrafenylthia-calix[4]arenu kondenzační reakcí bifenylo-4-olu se sírou. Produkt reakce představuje nový thiacalixarenový derivát s hlubokou aromatickou kavitou.

Alkylace spodního okraje thiacalixarenového skeletu vede k tetraalkylovaným derivátům, jejichž konformační preference byly studovány pomocí ^1H NMR spektroskopie a rentgenostrukturní analýzy. Zatímco tetramethoxy a ethoxy deriváty jsou konformačně mobilní (termodynamická směs konformerů v roztoku CDCl_3), připravené tetrapropoxy deriváty jsou za pokojové teploty neomezeně stálé.



Využití McMurryho reakce pro přípravu rigidních struktur na bázi calixarenu a thiacalixarenu

Autor: Roman Zieba
Ročník: 5.
Ústav: organické chemie
Školitel: Doc. Ing. Pavel Lhoták CSc.

McMurryho reakcí karbonylových derivátů calixarenu a thiacalixarenu byly připraveny struktury vzniklé intramolekulární nebo intermolekulární tvorbou dvojně vazby. Příkladem je dimer, tvořený dvěma jednotkami calixarenu, spojenými přes horní okraj, jehož struktura byla prokázána pomocí NMR a hmotnostní spektrometrie. Byla provedena NMR titrace *N*-methylchinolinium jodidem ke zjištění jeho schopnosti komplexace amoniových solí. Byl připraven také derivát thiacalixarenu, nesoucí na svém spodním okraji stilbenovou jednotku navázanou na protilehlá benzenová jádra, který je analogem „nesirného derivátu“, majícího schopnost komplexovat neutrální molekuly s polarizovanou C-H vazbou.

