

---

## Harmonogram laboratorium

---

- do zaliczenia przedmiotu wymagane jest otrzymanie co najmniej 5 preparatów o odpowiednim stopniu czystości,
  - ćwiczenia z bloków tematycznych 2, 6 i 7 wykonywane są w parach; pozostałe preparaty studenci wykonują indywidualnie,
  - każdy ze studentów prowadzi, co najmniej jedną syntezę na linii próżniowej,
  - prowadzący może w trakcie semestru zmodyfikować indywidualny harmonogram ćwiczeń studenta kierując się poziomem jego umiejętności oraz dostępnością odczynników i aparatury,
  - w przypadku gdy przypisane preparaty zostaną otrzymane przed zakończeniem 8 tygodni student(ka) może wykonać dodatkowy, wybrany przez siebie preparat z rozdziału 8;
- 

### Lista ćwiczeń z podziałem na bloki tematyczne

#### 1. Zajęcia wprowadzające (3 godziny)

- A) harmonogram i cele laboratorium;
- B) bezpieczeństwo i higiena pracy w laboratorium syntetycznym
- C) przegląd aparatury wykorzystywanej w laboratoriach organicznych

#### 2. Oczyszczanie rozpuszczalników i reagentów oraz synteza katalizatorów (6 godzin)

- A) oczyszczanie *n*-heksanu i synteza katalizatora do sprzęgania Glasera (chlorku miedzi(I))
- B) destylacja tiofenu i TMEDA
- C) destylacja pirydyny i synteza katalizatora Wilkinsona
- D) destylacja trietyloaminy i metanolu

#### 3. Metody katalityczne w chemii organicznej (6 godzin)

##### 3.1 Biokataliza

- A) asymetryczna synteza (*S*)-3-hydroksybutanianu etylu z wykorzystaniem drożdży piekarskich - metoda fermentacyjna
- B) asymetryczna synteza (*S*)-3-hydroksybutanianu etylu z wykorzystaniem drożdży piekarskich - metoda w rozpuszczalniku organicznym
- C) synteza 1-amino-3-nitrobenzenu z wykorzystaniem drożdży piekarskich

##### 3.2 Organokataliza

- A) katalizowana L-proliną asymetryczna synteza aldoli z acetonu (długi czas reakcji)
- B) katalizowana L-proliną asymetryczna synteza aldoli z hydroksyacetonu (długi czas reakcji)
- C) katalizowana L-proliną synteza zasad Mannicha z 1-hydroksyacetonu (acetolu)

##### 3.3 Kataliza przeniesienia międzyfazowego (PTC)

- A) międzyfazowe utlenianie alkoholi za pomocą NaOCl katalizowane czwartorzędowymi solami amoniowymi
- B) międzyfazowa reakcja Darzensa - synteza 2-fenyl-1-etoksykarbonyloksiranu katalizowana eterem koronowym [18]korona-6

##### 3.4 Kataliza kompleksami metali przejściowych

- A) selektywna, homogeniczna redukcja karwonu do 7,8-dihydrokarwonu z wykorzystaniem katalizatora Wilkinsona (ćwiczenie wymaga generowania wodoru lub użycia butli z wodorem)
- B) krzyżowa metateza olefin - synteza estru metylowego kwasu 4-chlorocynamonowego (synteza na linii próżniowej, wymagany katalizator Grubbsa I generacji)

#### 4. Grupy ochronne i umpolung (6 godzin)

##### 4.1 Wybrane metody zabezpieczania grup funkcyjnych

- A) synteza *p*-nitroaniliny z aniliny z wykorzystaniem metody protekcji i deprotekcji grupy aminowej
- B) blokowanie grupy aminowej aminokwasu poprzez przeprowadzenie w <sup>t</sup>Boc-pochodną
- C) blokowanie grup hydroksylowych cukrów - syntezy 1,2,3,4,6-penta-*O*-acetylo- $\alpha$ -D-glukopiranozy i 1,2,3,4,6-penta-*O*-acetylo- $\beta$ -D-glukopiranozy
- D) blokowanie grupy karbonylowej - synteza 1,3-dioksolanu z acetylooctanu etylu z azeotropowym usuwaniem wody

#### 4.2 Umpolung

- A) synteza fenylopirogronianu etylu poprzez alkilację etylo-1,3-ditiano-2-karboksylanu i następczą oksydatywną hydrolizę z NBS (synteza na linii próżniowej)

### 5. Reakcje pericykliczne i syntezy z reaktywnymi reagentami (karbeny, rodniki, benzyn) (6 godzin)

#### 5.1 Reakcje pericykliczne

- A) reakcja Dielsa-Aldera - synteza dihydroksytriptycenu
- B) reakcja Dielsa-Aldera - synteza 2,3-dimetylo-buta-1,3-dienu i jego reakcja z bezwodnikiem maleinowym
- C) przegrupowanie Claisena - synteza 2-allilofenolu

#### 5.2 Reakcje z bardzo reaktywnymi reagentami

- A) otrzymywanie benzynu i jego reakcja z furanem
- B) addycja karbenu do alkenu w warunkach PTC - synteza 7,7-dichlorobicyklo[4.1.0]heptanu
- C) otrzymywanie i właściwości stabilnych karbokationów - synteza tetrafluoroboranu trifenylo-metylowego i tetrafluoroboranu tropyliowego
- D) synteza 7-trichlorometylo-8-bromo- $\Delta^1$ -*p*-mentanu na drodze addycji wolnorodnikowej bromotrichlorometanu do  $\beta$ -pinenu
- E) epoksydacja z wykorzystaniem nadkwasów - synteza 3 $\beta$ -hydroksy-5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ -epoksycholestanu z cholesterolu

### 6. Selektywne tworzenie wiązań węgiel-węgiel (6 godzin)

- A) krzyżowe sprzęganie Suzuki - synteza niesymetrycznych biaryli (synteza na linii próżniowej)
- B) sprzęganie Sonogashiry - synteza 1-nitro-4-(fenyloetynylo)benzenu (synteza na linii próżniowej)
- C) sprzęganie Hecka: synteza pochodnych kwasu cynamonowego (synteza na linii próżniowej)
- D) sprzęganie Glasera-Eglingtona-Haya - synteza 1,1'-(buta-1,3-diyno-1,4-diylo)dicykloheksanolu

### 7. Wykorzystanie związków metaloorganicznych i fosforoorganicznych w syntezie (6 godzin)

- A) związki Grignarda - synteza bromku fenylo-magnezowego i jego reakcja z ketalem etylenowym 3-oksobutanianu etylu (druga część ćwiczenia 4.1d, synteza na linii próżniowej)
- B) wodorek diizobutyloglinu (DIBAL-H) - redukcja butyrolaktonu i określenie zawartości produktów w mieszaninie poreakcyjnej przy wykorzystaniu spektroskopii <sup>1</sup>H NMR (synteza na linii próżniowej)
- C) związki litoorganiczne - synteza 2,5-bis(tolilohydroksymetylo)tiofenu (synteza na linii próżniowej)
- D) związki fosforoorganiczne - synteza kwasu 4-winylobenzoowego na drodze reakcji Wittiga przebiegającej w wodzie
- E) związki fosforoorganiczne - synteza *p*-metoksystilbenu na drodze reakcji Wittiga

### 8. Inne współczesne techniki syntezy (6 godzin)

- A) mechanochemiczna synteza racemicznego 1,1'-bi-2-naftolu i 2,3-difenylochinoxaliny (synteza w młynku kulkowym)
- B) otrzymywanie związków makrocyclicznych - synteza triangliminy
- C) otrzymywanie związków makrocyclicznych - synteza *p*-tert-butylokaliks[6]arenu
- D) otrzymywanie związków makrocyclicznych - synteza fenantriporfiryny
- E) synteza templatowana - otrzymywanie ftalocyjaniny miedzi(II)
- F) otrzymywanie układu zablokowanego mechanicznie - synteza [2]katenanu (synteza na linii próżniowej)
- G) otrzymywanie związków chiralnych - synteza racemicznej metylowej zasady Trögera i jej deracemizacja kontrolowana pomiarami skręcalności optycznej i spektroskopią dichroizmu kołowego