

# C3055 – Organická chemie II - seminář

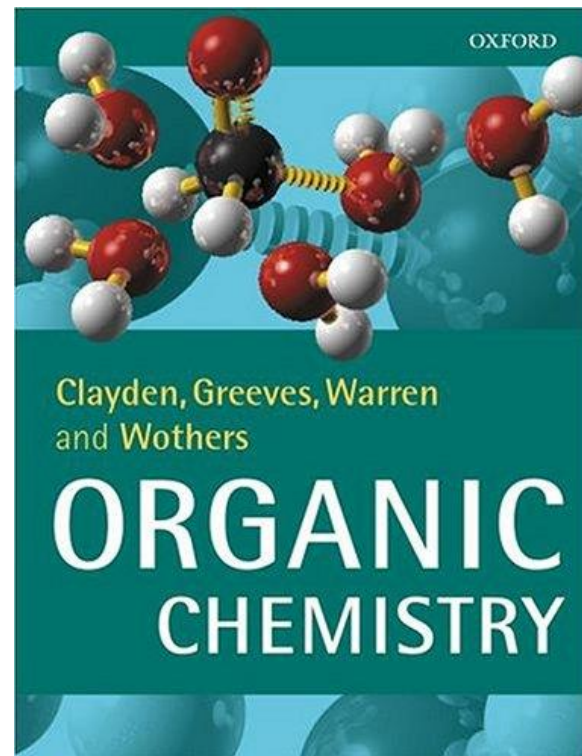
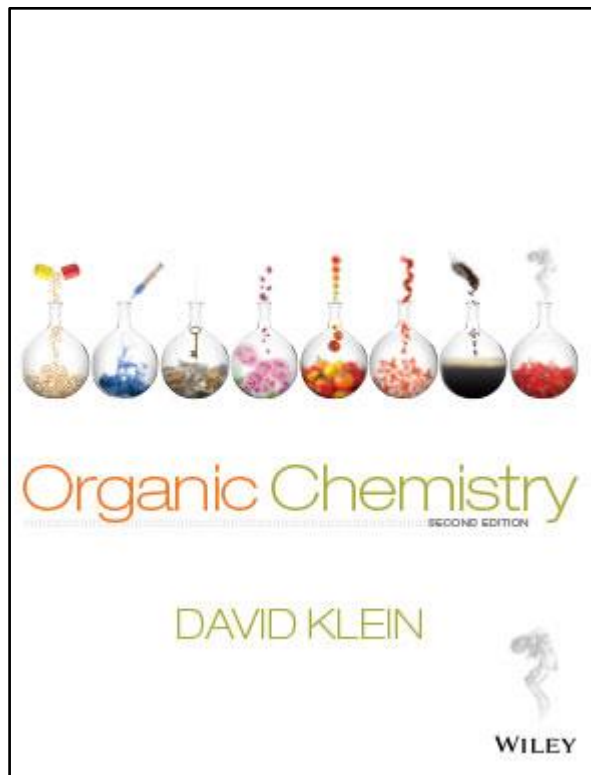
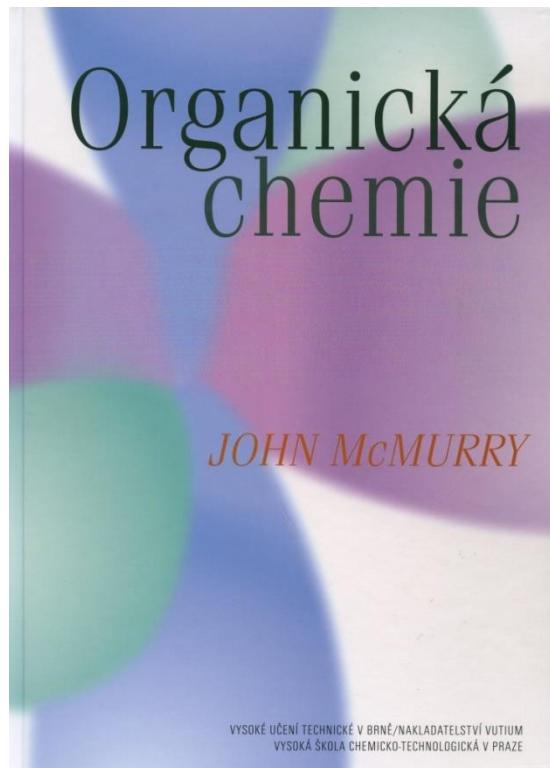
Ondřej Hylse (A8/316)

hylse@mail.muni.cz

C3055/05: Út 11:00–12:50 [A8-309](#)

Požadavky k ukončení (zápočet):

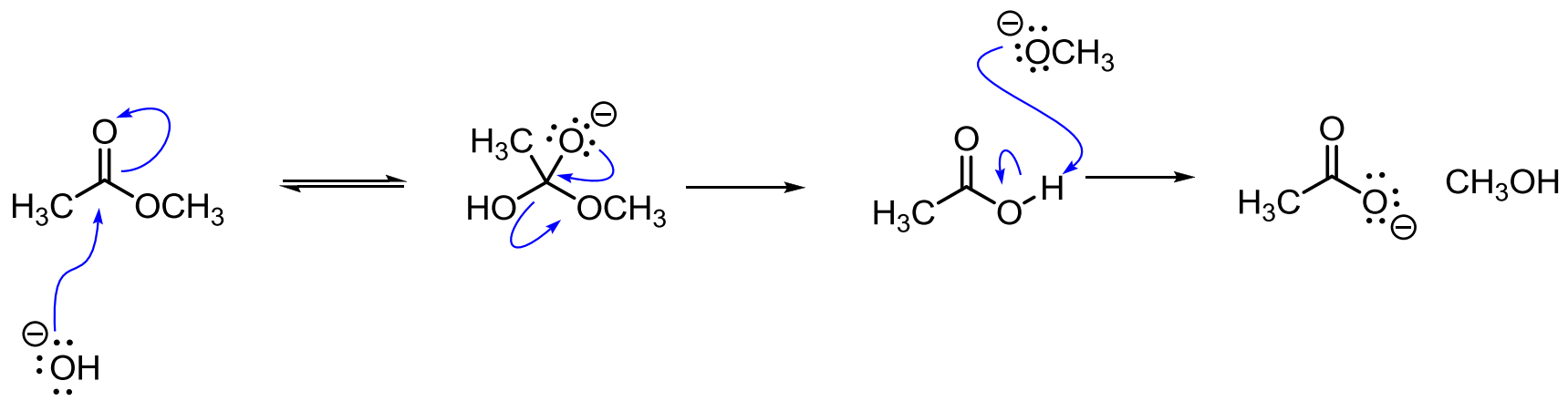
- **docházka**
- **průběžné testy** ( $\geq 50$  % bodů z průběžných testů na přednášce)



- 1. Formální mechanismus a přesun elektronů (arrow pushing)**
- 2. Interpretace reaktivity**
- 3. Predikce hlavního produktu reakce**
- 4. Návrh syntetické sekvence**

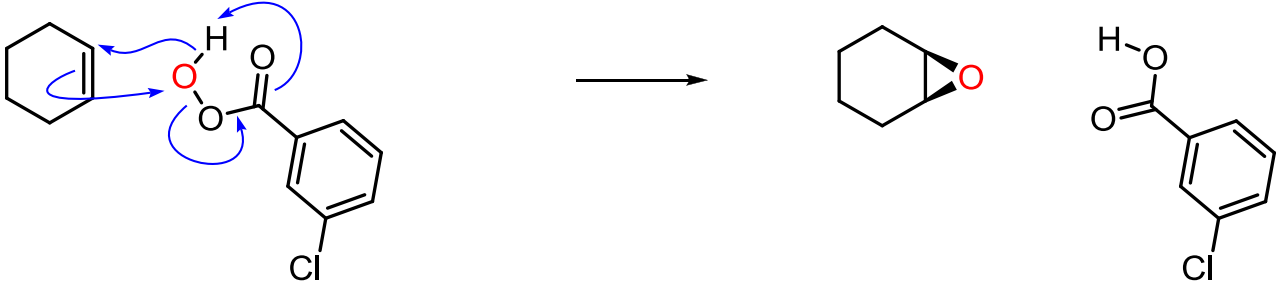
# 1. Formální mechanismus a přesun elektronů (arrow pushing)

Bazická hydrolýza esterů

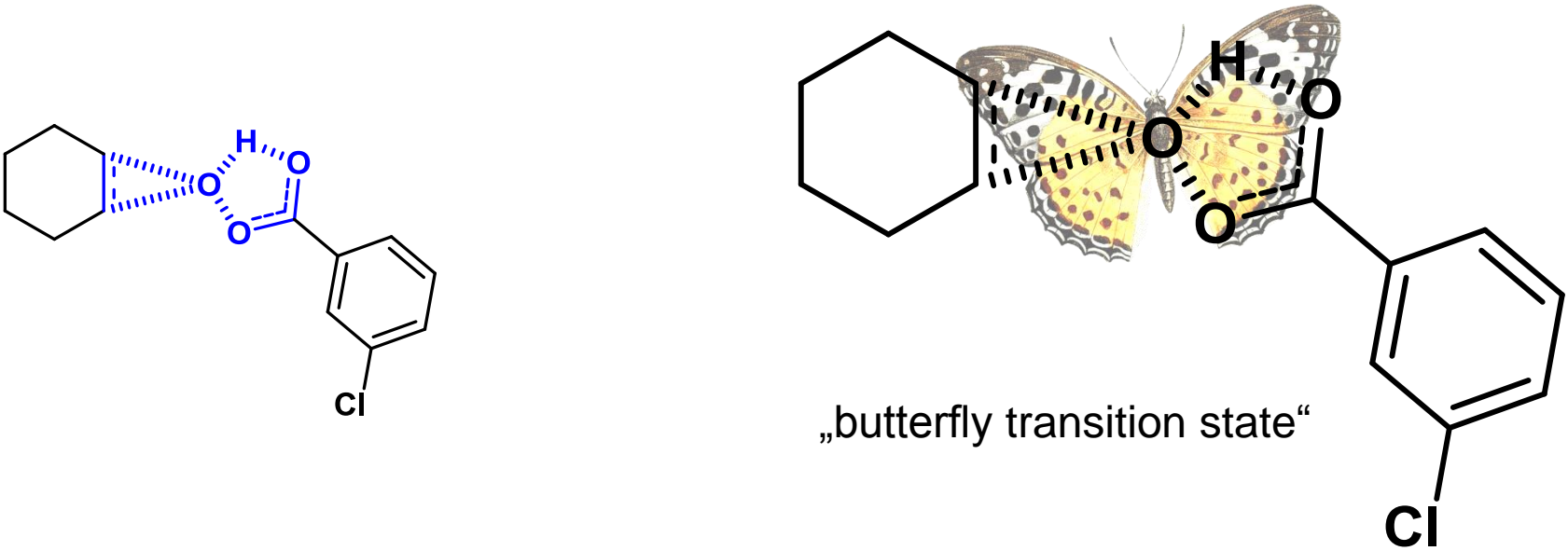


# 1. Formální mechanismus a přesun elektronů (arrow pushing)

Syntéza epoxidů: epoxidace dvojně vazby peroxykyselinou

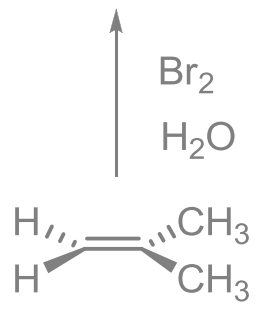
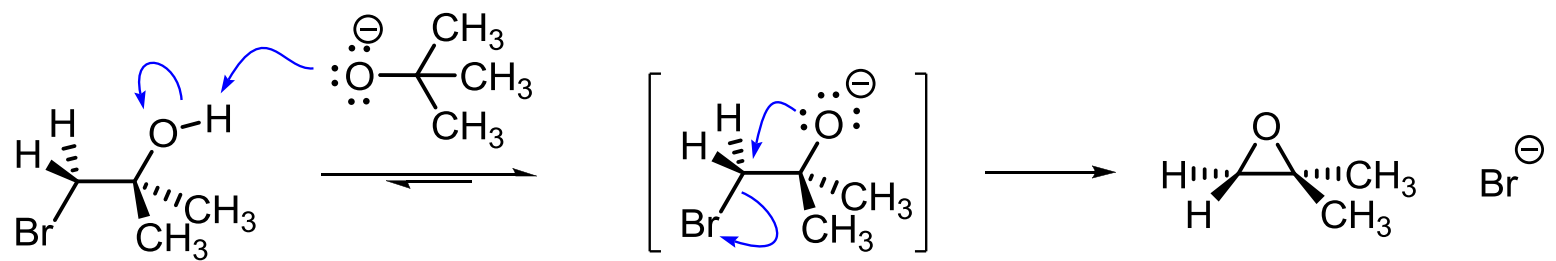


**MCPBA**  
*meta*-chlorperoxybenzoová kyselina  
*meta*-chlorperoxybenzoic acid

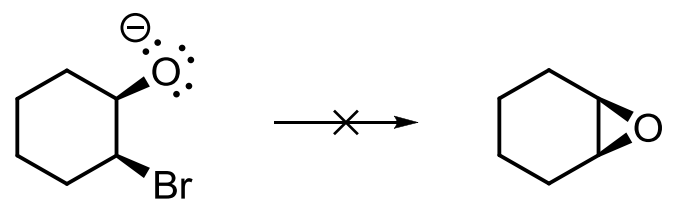


# 1. Formální mechanismus a přesun elektronů (arrow pushing)

## Syntéza epoxidů: cyklizace



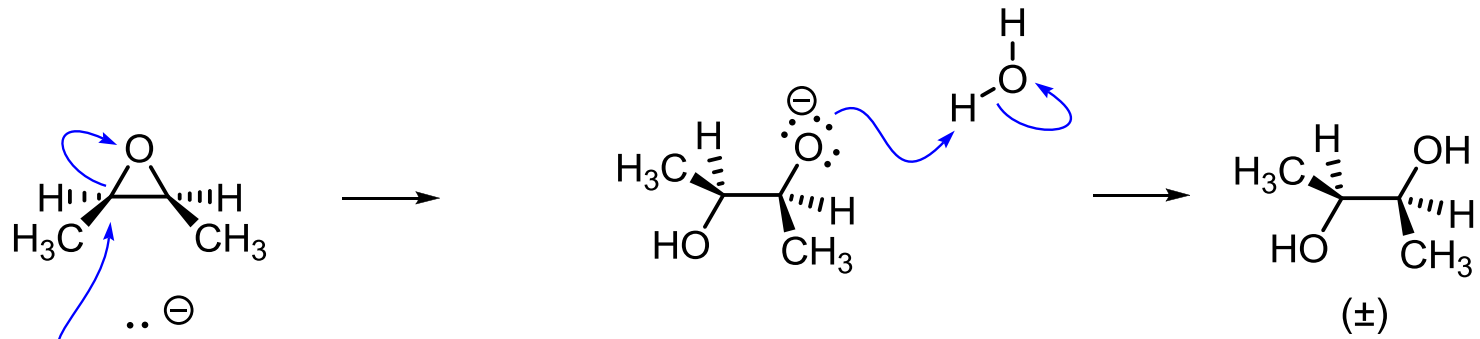
**Uzavírání epoxidu**  
 $\text{S}_{\text{N}}2$  charakter; nukleofilní atak z **opačné** strany



Nelze uskutečnit atak z opačné strany

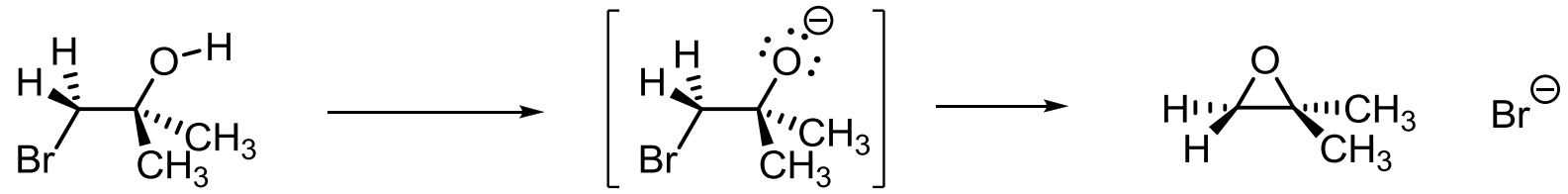
# 1. Formální mechanismus a přesun elektronů (arrow pushing)

## Otevírání epoxidů nukleofilem



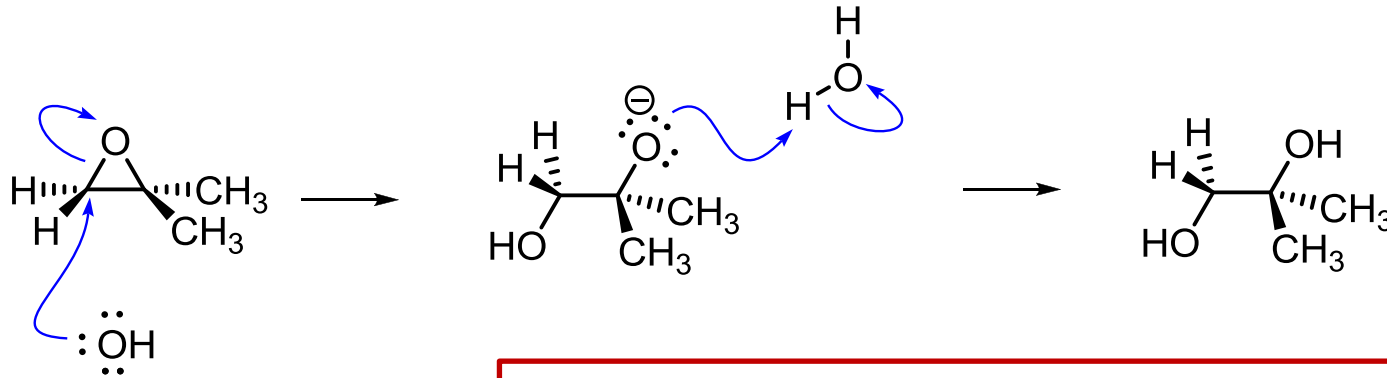
**Otevírání epoxidu nukleofilem**  
 $\text{S}_{\text{N}}2$  charakter; nukleofilní atak z **opačné** strany

srovnejme:



# 1. Formální mechanismus a přesun elektronů (arrow pushing)

## Otevírání epoxidů nukleofilem

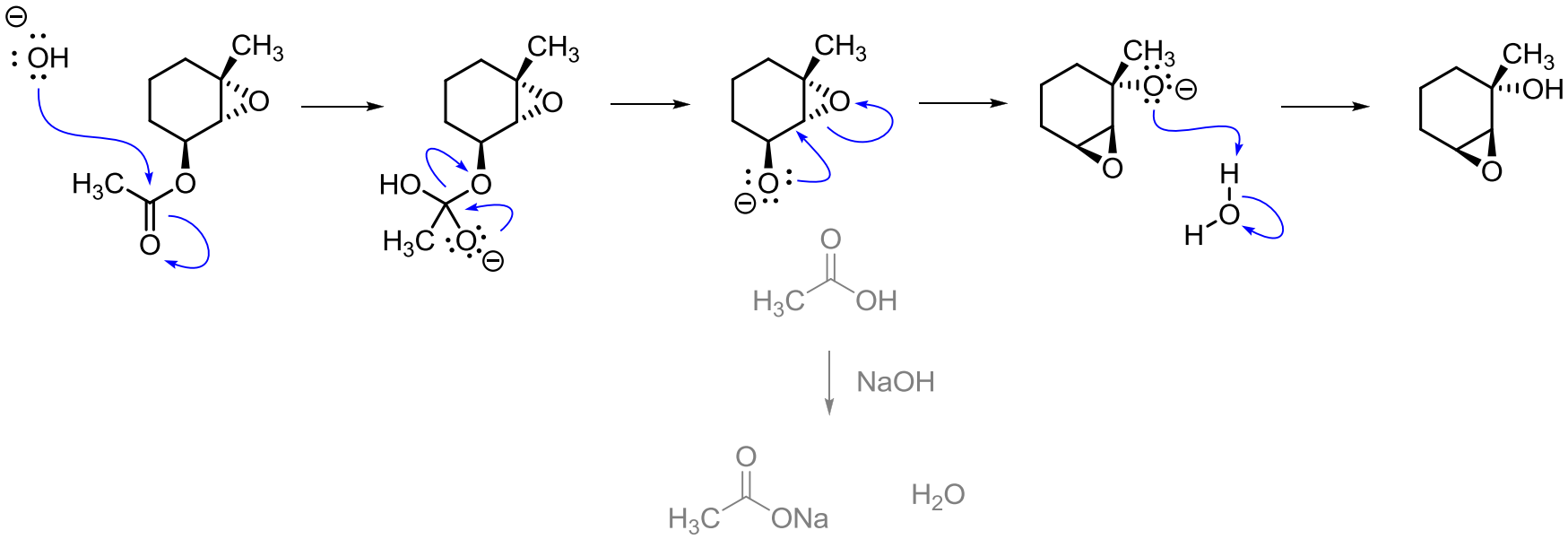
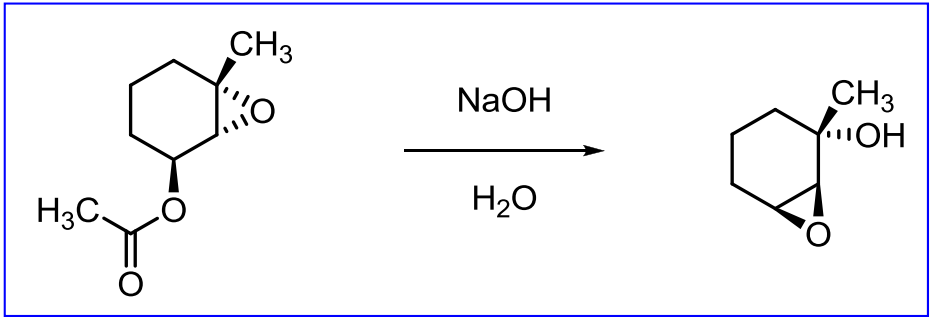


### Otevírání epoxidu nukleofilem

$\text{S}_{\text{N}}2$  charakter; nukleofilní atak z **opačné** strany na **méně stericky bráněnou** pozici

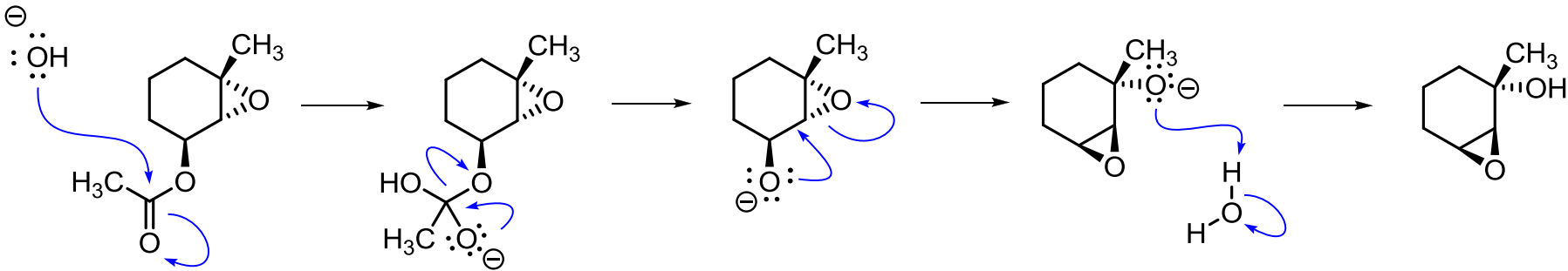


# 1. Formální mechanismus a přesun elektronů (arrow pushing)

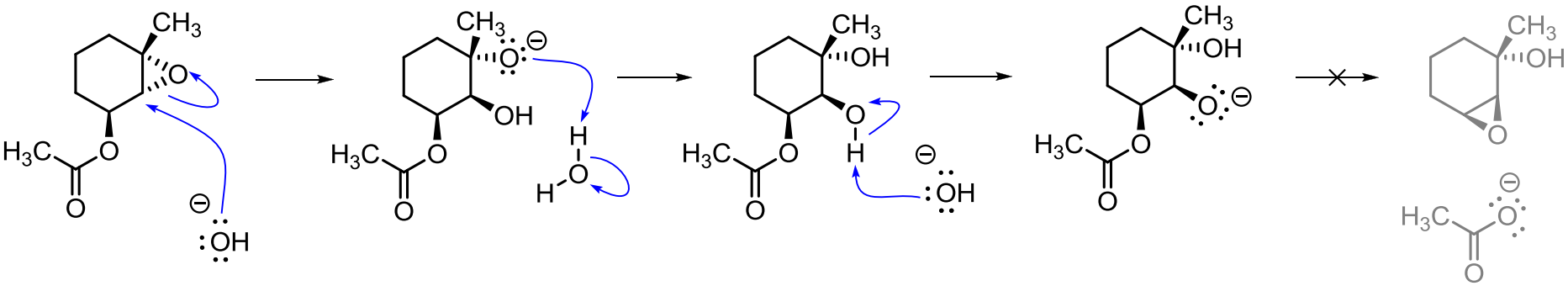


vedlejší produkty lze vynechat

# 1. Formální mechanismus a přesun elektronů (arrow pushing)



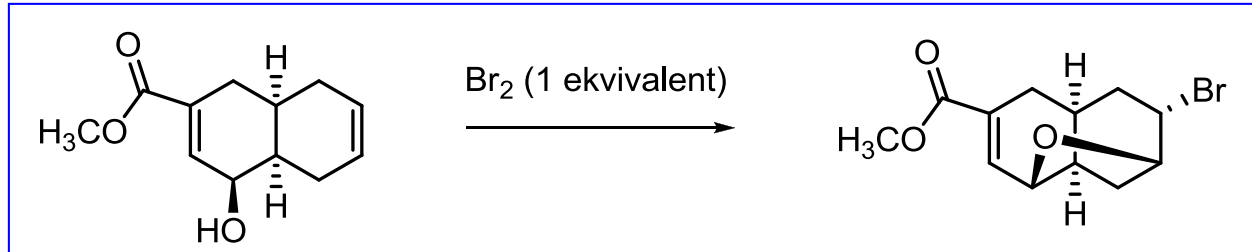
A proč nezačít atakem na epoxid?



**Uzavírání epoxidu**  
 $\text{S}_{\text{N}}2$  charakter;  
nukleofilní atak z  
**opačné strany**

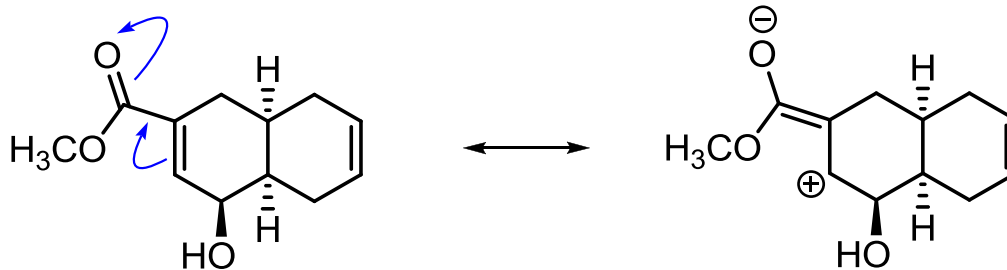
## 2. Interpretace reaktivity

Prostudujte si uvedené reakční schéma a odpovězte na otázky:



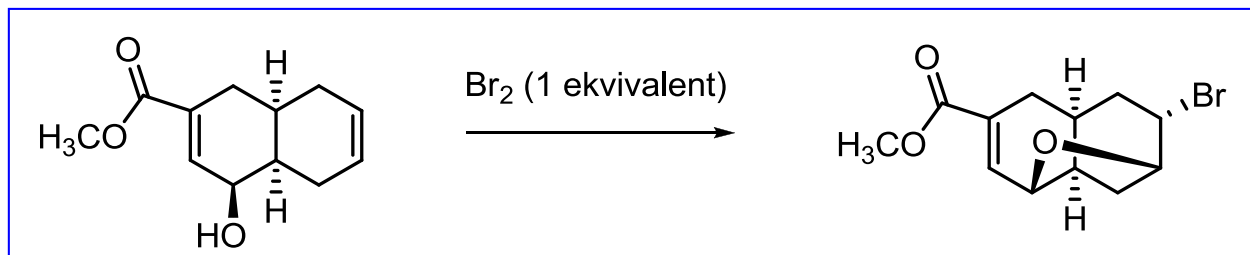
- 1) Proč reaguje pouze jedna dvojná vazba?
- 2) Proč vzniká uvedený stereoizomer?
- 3) Proč vzniká uvedený regioizomer

- 
- 1) Levá dvojná vazba je výrazně horší nukleofil kvůli konjugaci s akceptorní skupinou



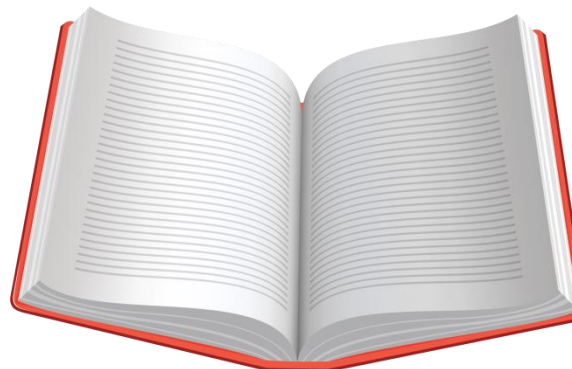
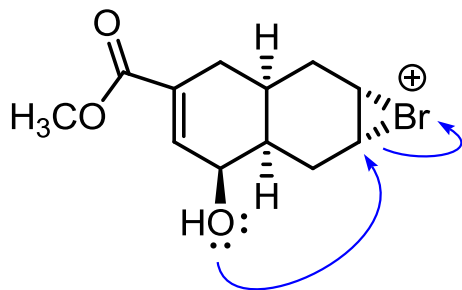
## 2. Interpretace reaktivity

Prostudujte si uvedené reakční schéma a odpovězte na otázky:



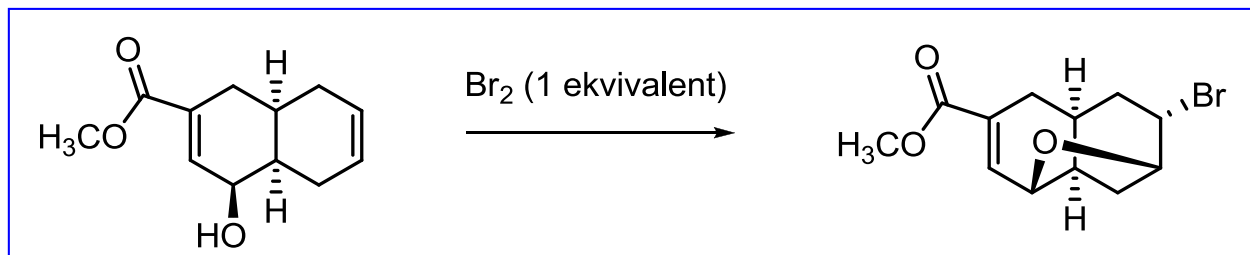
- 1) Proč reaguje pouze jedna dvojná vazba?
- 2) Proč vzniká uvedený stereoizomer?
- 3) Proč vzniká uvedený regioizomer

2) Konfigurace bicyklického systému (*cis* spojení) způsobuje, že molekula bromu přistupuje mnohem snáz ke spodní straně



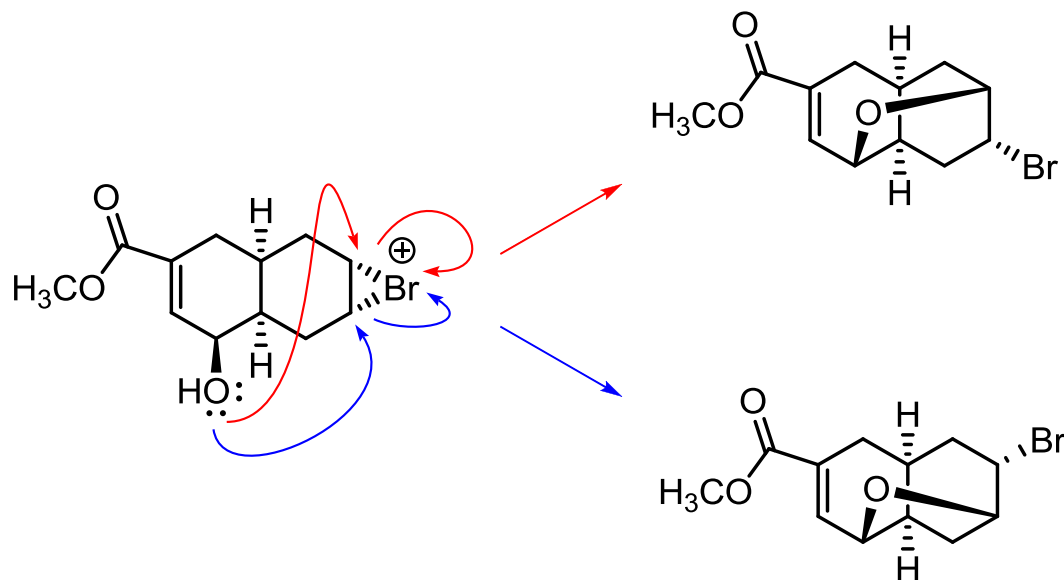
## 2. Interpretace reaktivity

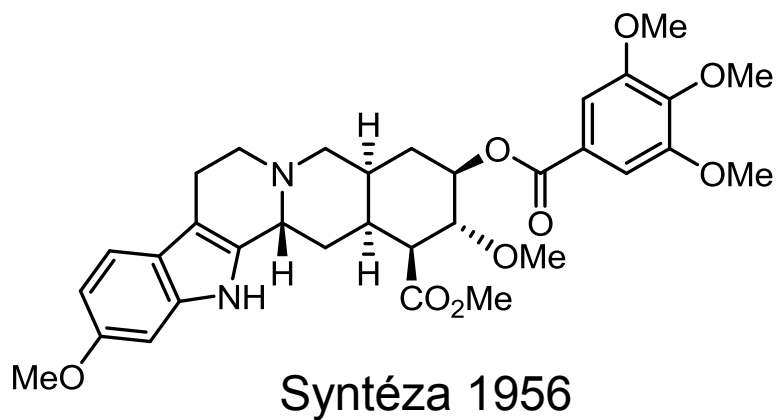
Prostudujte si uvedené reakční schéma a odpovězte na otázky:



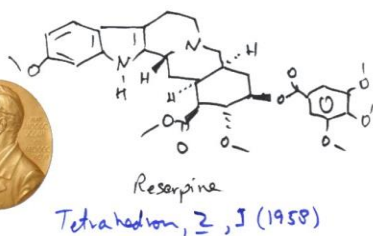
- 1) Proč reaguje pouze jedna dvojná vazba?
- 2) Proč vzniká uvedený stereoizomer?
- 3) Proč vzniká uvedený regioizomer

3) Rychlost cyklizace: pětičetný vs. šestičetný kruh. Pětičetný se uzavírá rychleji.

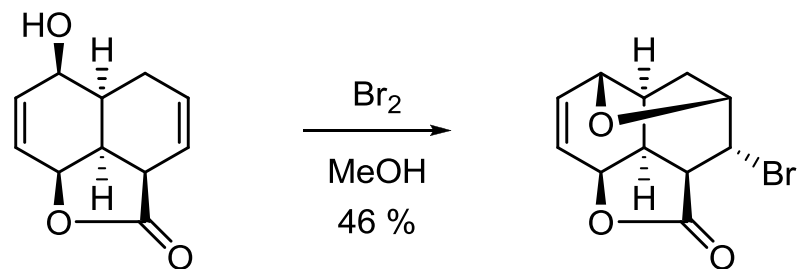




# Reserpine



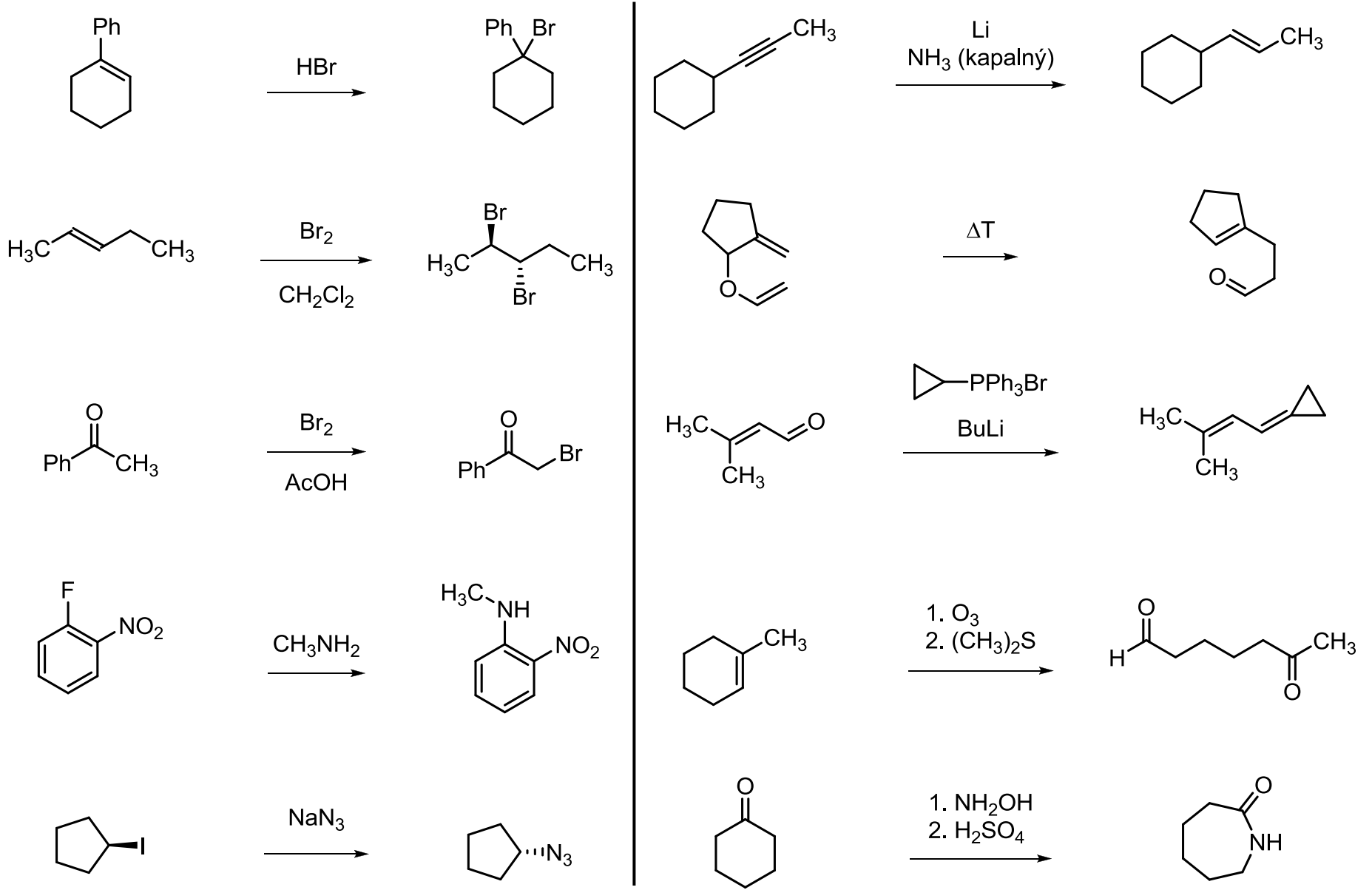
# Total Synthesis



**R. B. Woodward**

Nobelova cena za chemii 1965

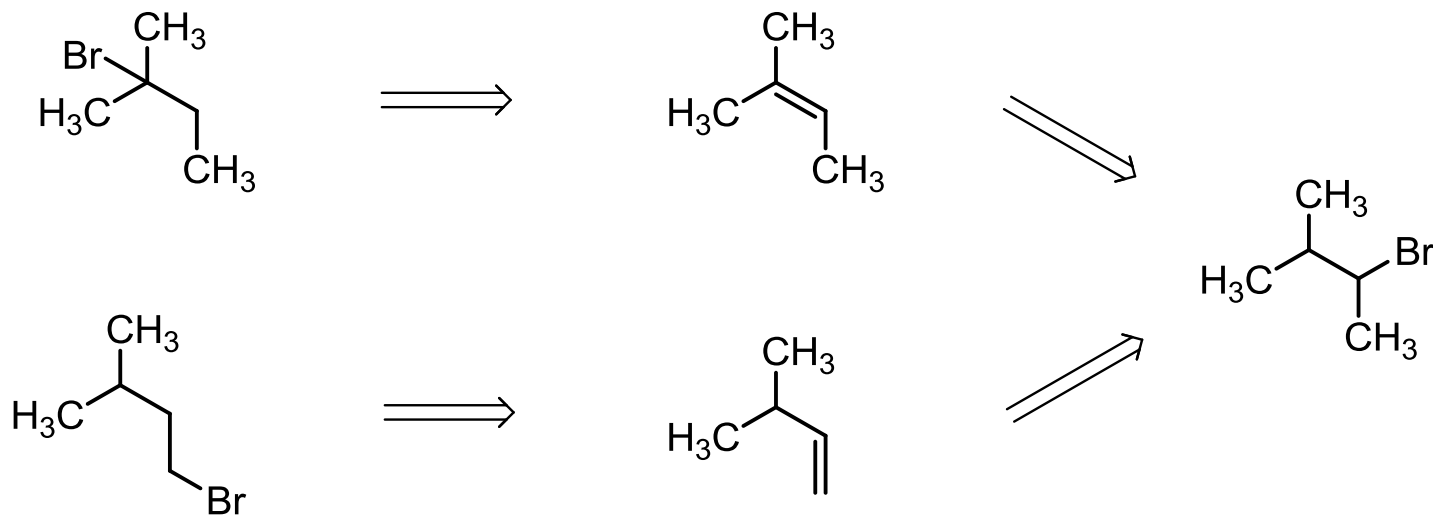
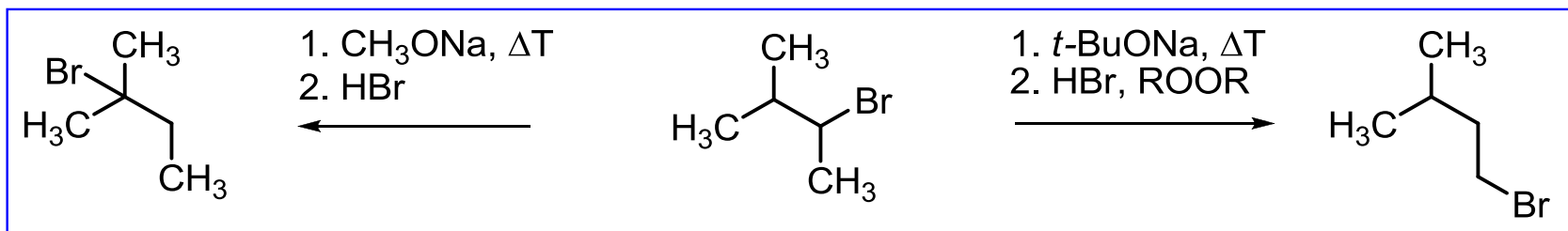
### 3. Predikce hlavního produktu reakce



## 4. Návrh syntetické sekvence

### Retrosyntetická analýza

### Regioselektivita

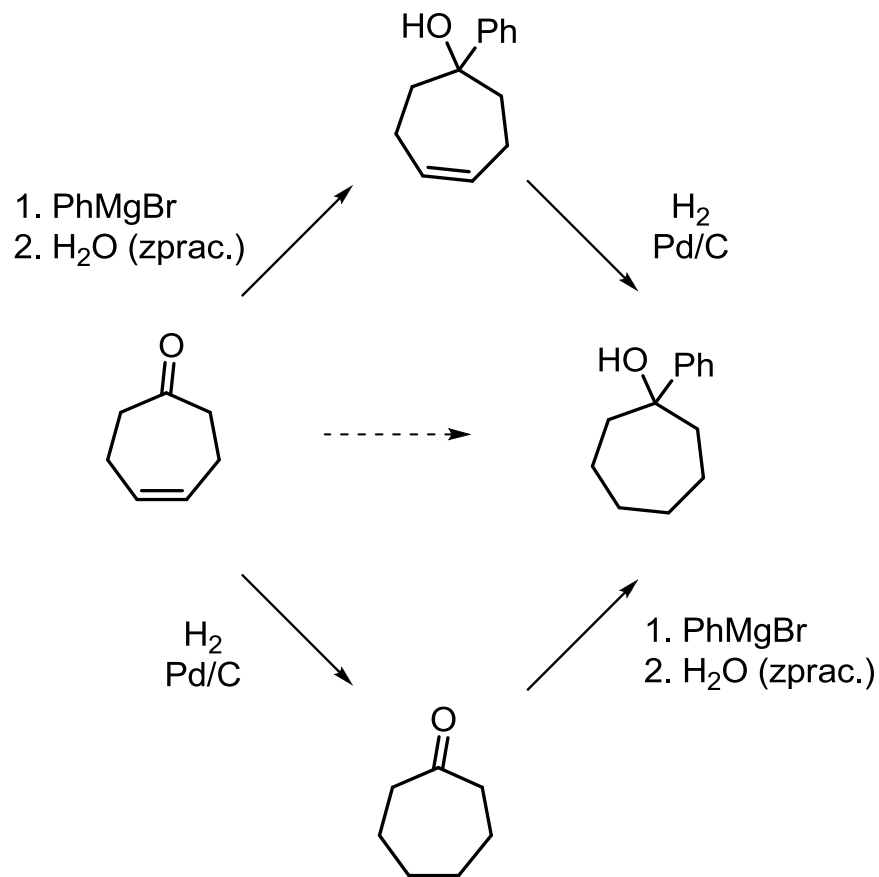






## 4. Návrh syntetické sekvence

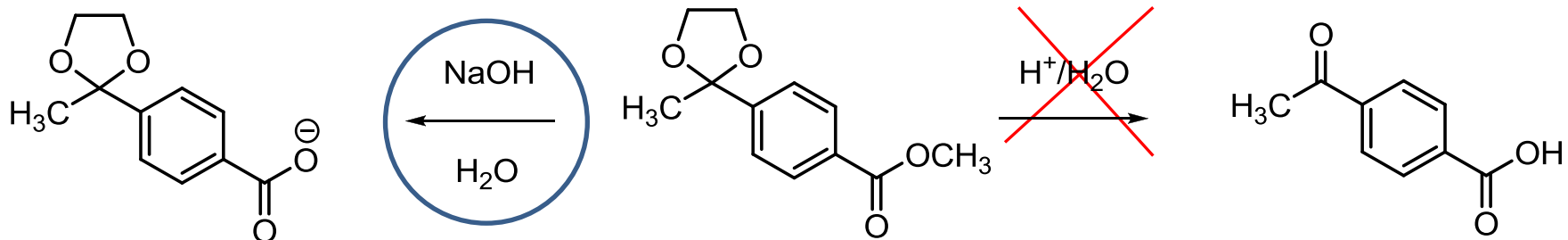
### Pořadí syntetických kroků



## 4. Návrh syntetické sekvence

### Vhodné reakční podmínky

Snažíme se provést hydrolýzu esteru:

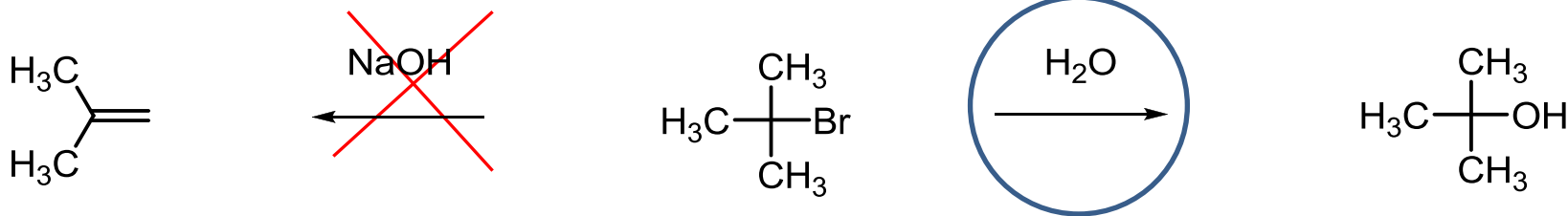


**acetal není stabilní  
ve vodné kyselině**

## 4. Návrh syntetické sekvence

### Vhodné reakční podmínky

Snažíme se připravit *tert*-butanol z *tert*-butylbromidu:

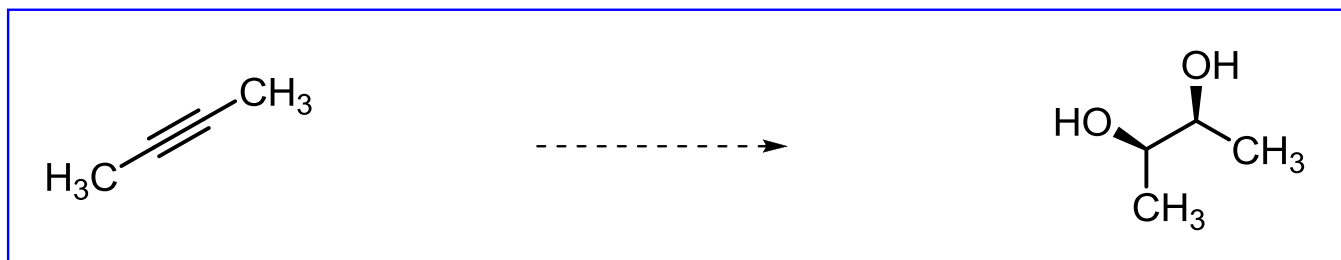


**3° substrát**  
**se silnou bází**  
→ E2

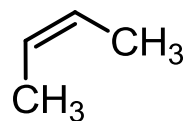
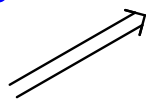
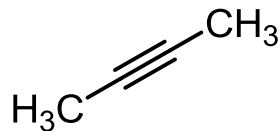
## 4. Návrh syntetické sekvence

Stereochemie

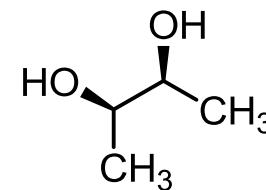
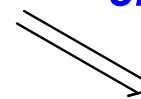
Různé syntetické přístupy



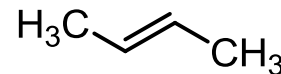
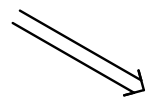
*cis*-hydrogenace



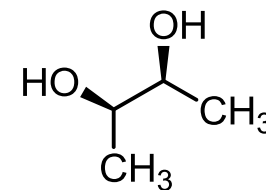
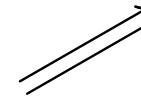
*cis*-dihydroxylace



*trans*-hydrogenace

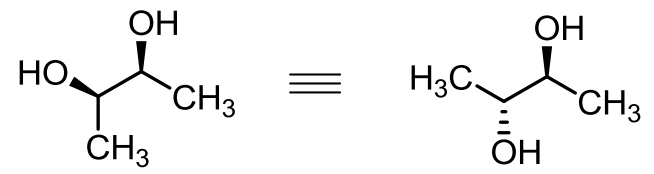
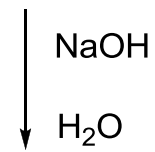
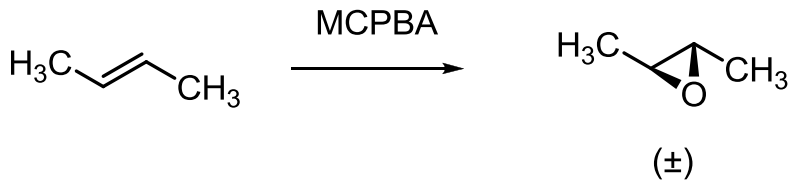
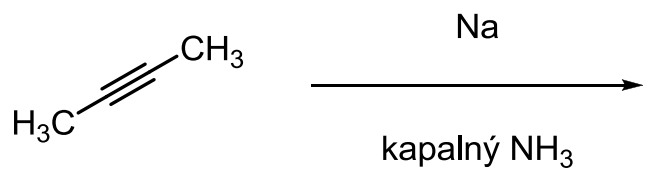
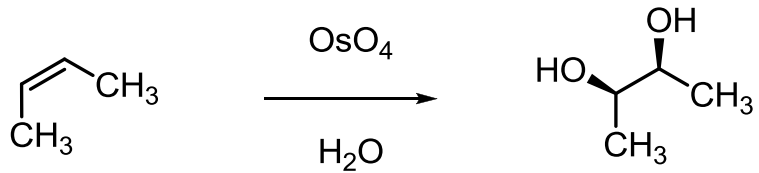
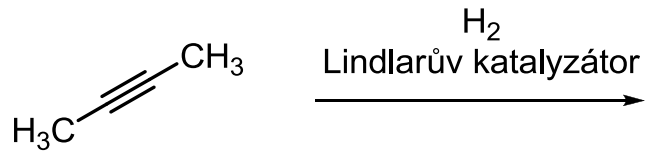
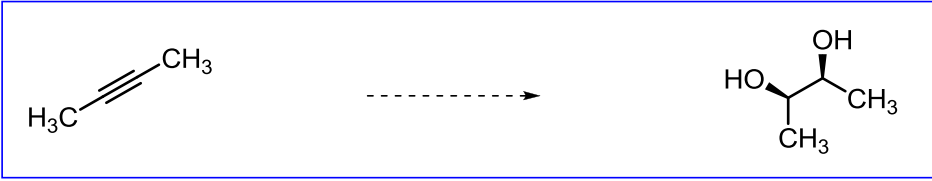


*trans*-dihydroxylace



# 4. Návrh syntetické sekvence

## Stereochemie Různé syntetické přístupy

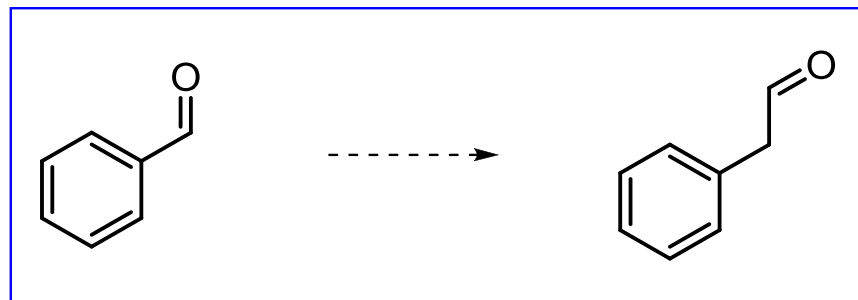


## 4. Návrh syntetické sekvence

Různé syntetické přístupy

Počet kroků

Homologace aldehydu: kde vzít ten uhlík navíc?



# 4. Návrh syntetické sekvence

Různé syntetické přístupy  
Počet kroků

