

Specializace **Organická chemie**

Státní závěrečná zkouška sestává ze tří povinných předmětů, přičemž první z nich je povinný pro všechny specializace studijního programu Chemie.

- Metody chemického výzkumu
- Struktura a reaktivita organických molekul a mechanismy jejich reakcí
- Organická syntéza

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. Metody chemického výzkumu

- **Metody založené na absorpci elektronů** (hmotnostní spektrometrie – ionizace nárazem elektronů a chemická ionizace, analýza a detekce iontů, hmotnostní spektrum, fragmentace iontů, metastabilní ionty). Metody založené na difrakci elektronů, neutronů a rentgenového záření (difrakční metody).
- **Metody založené na absorpci ultrafialového a viditelného záření** (elektronová spektroskopie – typy přechodů, luminiscence, fluorescence, fosforescence, Jablonského diagram, vyhasínání luminiscence, přechody odpovědné za luminiscenci, typy excitace, instrumentace pro fluorescenční spektrometrii, fluorescenční značky a sondy).
- **Metody založené na absorpci infračerveného a mikrovlnného záření** (spektra rotační, vibrační a rotačně-vibrační, princip vzniku infračervených spekter, dipólový moment a symetrie molekul, valenční a deformační vibrace vazeb, měření IR spekter v transmisním módu, ATR měření, FTIR).
- **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).
- **Separční metody:** Chromatografie, základní princip chromatografické separace, kolonová chromatografie, planární chromatografie, retenční charakteristiky, Van Deemterova rovnice. Plynová chromatografie (instrumentace, způsoby dávkování vzorku, kolony náplňové a kapilární, složení stacionárních fází, typy konvenčních detektorů). Kapalinová chromatografie (instrumentace, vysokoúčinná LC, rozdělení separačních mechanismů – reverzní fáze, normální fáze, hydrofilní interakce, iontová výměna, sterická vyluka) Kapilární elektroforéza (elektroforéza, elektroosmóza, elektroforetická pohyblivost, elektroosmotický tok, pufr, instrumentace pro kapilární elektroforézu, účinnost elektroforetické separace, izotachoforéza).
- **Elektroanalytické metody:** Redox, elektroda a elektrodový potenciál (Galvani, Volta, standardní, formální, absolutní), Fermiho energie, elektrochemický článek, potenciometrie, ISE a pH elektroda, polarizace elektrody, přepětí (Butler-Volmer a Tafel). Potenciostatické/galvanostatické techniky, stacionární voltametrie (RDE, μ elektroda), nestacionární voltametrie (LSV, CV, pulzní metody), metody založené na úplné elektrolýze, analytické aplikace, senzor, biosenzor, nanosenzor.
- **Metody termické analýzy:** Tepelné zpracování materiálů, křivky chladnutí, kalorimetrické metody stanovení tepla fázových přeměn a tepelné kapacity materiálů, základní metody termické analýzy (TGA, DTA, DSC, simultánní termická analýza). Fázové přeměny 1. a 2. řádu.

Literatura:

- Atkins, Peter W. *Physical chemistry*. 6th ed. Oxford: Oxford University Press, 1998. ISBN 0-19-850101-3.
- Atkins, Peter W. a Julio DE PAULA. *Fyzikální chemie*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013. ISBN 9788070808306.
- Kalous, V. a kol. *Metody chemického výzkumu*. 1. vyd. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1987.
- Kratochvíl, Bohumil a Lubor JENŠOVSKÝ. *Úvod do krystalochemie*. 1. vyd. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1987.
- Holba, Vladislav. *Fyzikálno-chemické vlastnosti atómov a molekúl*. 1. vyd. Bratislava: Slovenské pedagogické nakladateľstvo, 1980.
- Exner, Otto. *Struktura a fyzikální vlastnosti organických sloučenin*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1985.
- Barker, James. *Mass spectrometry: analytical chemistry by open learning*. Edited by David J. Ando. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1998. 509 s. ISBN 0-471-96764-5.
- Atkins, Peter W. *Physical chemistry*. 6th ed. Oxford: Oxford University Press, 1998. ISBN 0-19-850101-3.
- Lakowicz, Joseph R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3rd. ed. Springer US, 2006. ISBN 978-0-387-46312-4.
- Kalous, V. a kol. *Metody chemického výzkumu*. 1. vyd. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1987.
- WORKMAN, Jerry a Art W. SPRINGSTEEN. *Applied Spectroscopy a Compact Reference for Practitioners*. San Diego: Academic Press, 1998. ISBN 9780127640709.
- COLTHUP, Norman B., Lawrence H. DALY a Stephen E. WIBERLEY. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Third edition. San Diego: Academic Press, [1990]. ISBN 978-0121825546.
- Introduction to Modern Liquid Chromatography, Lloyd R. Snyder Joseph J. Kirkland John W. Dolan, 2009 John Wiley & Sons, Inc.
- Analytická separace látek. Jaroslav Churáček a kol., 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1990.
- Nováková, J.; Douša, M. a kol. *Moderní HPLC separace v teorii a praxi I a II*. 1. vyd., Hradec Králové, 2013, ISBN 978-80-260-4243-3.

2. Struktura a reaktivita organických molekul a mechanismy jejich reakcí

Struktura, interakce a reaktivita molekul

- **Molekulové orbitály a reaktivita.** Konstrukce molekulových orbitalů. Hückelova aproximace. Korelační diagramy. Salemova-Klopmanova rovnice.
- **Stabilita molekul.** Termochemické aditivní výpočty. Konformační chování sloučenin. Torzní a stereoelektronové efekty. Hyperkonjugace. Anomerní efekt.
- **Aromaticita.** Aromaticita. Antiaromaticita. Homoaromaticita. Aromatické ionty a dipóly.
- **Nekovalentní interakce a solvatace.** Chemie v plynné a kapalné fázi. Efekty rozpouštědel. Hughesův-Ingoldův model. Vodíková vazba. Halogenová vazba. π -Interakce. Hydrofobní efekt. CT interakce. Molekulární rozpoznávání.
- **Kyseliny a zásady.** Acidobazické rovnováhy ve vodném i nevodném prostředí a v plynné fázi. Aciditní funkce. Vliv substituentů na sílu Brønstedových kyselin a zásad.

Reaktivita molekul

- **Popis chemické reaktivity.** Tvrdé a měkké kyseliny, báze, nukleofily a elektrofilny (teorie HSAB). Rychlostní konstanty a teorie tranzitního stavu. Aktivace a hnací síla chemických reakcí. Hammondův postulát. Bellův-Evansův-Polanyiho princip. O'Ferrallov diagramy.
- **Termodynamika a kinetika jako prostředky ke studiu mechanismů.** Vztah pro Gibbsovu energii (LFER): Hammettova rovnice. Taftova rovnice. QSAR. Hammondův postulát. Kinetické izotopové efekty.
- **Katalýza.** Termodynamický cyklus. Specifická a obecná acidobazická katalýza. Brønstedovy koeficienty.
- **Fotochemie.** Excitace elektromagnetickým zářením. Přechody mezi elektronovými stavy. Zářivé a nezářivé procesy. Přenos energie. Sternova-Volmerova analýza.
- **Přenos elektronu.** Ionizační potenciál, elektronová afinita a CT komplexy. Marcusova teorie. Přenos elektronu v S_N2 reakcích.

Mechanismy organických reakcí

- **Reaktivní intermediáty.** Karbokationty, karbanionty, radikály, karbeny, nitreny, aryny, elektrondeficitní atomy.
- **Elektrofilní adice na násobnou vazbu.** Halogenace. Oxymerkurace. Hydroborace. Epoxidace. Adice na alkyne.
- **Nukleofilní adice na karbonyl.** Adice nukleofilu. Hydrolyza. Stereoelektronové efekty adice. Kyselá a bazická katalyzovaná adice. Tautomerie. Redukce. Hydrolyza acetalů a esterů.
- **Eliminační reakce.** E1, E2 a E1_{CB} mechanismy. Stereo- a regioselektivita eliminací. Zajcevovo pravidlo. Hofmannova eliminace.
- **Elektrofilní aromatická substituce.** S_EAr mechanismy; σ -komplex; efekty substituentů.
- **Nukleofilní aromatická a vinylová substituce.** S_NAr reakce. Nukleofilní substituce benzylnového typu.
- **Nukleofilní alifatická substituce.** S_N1 a S_N2. Substituce s přenosem elektronu.
- **Reakce radikálů.** Substituční a adiční reakce. Fragmentace. Řetězové reakce. Přesmyky. Redoxní procesy. Reakce s přenosem elektronu.
- **Reakce za účasti přechodných kovů.** Typy reakcí. Kovem zprostředkované reakce. Kovem katalyzovaná reakce.
- **Pericyklické reakce.** Výběrová pravidla. Cykloadice. Elektrocyklizace. Sigmatropní přesmyky.
- **Fotochemické reakce.** Fotocykloadice. Fotoindukovaný přenos vodíku. Fotoeliminace. Reakce singletového kyslíku. Fotokatalýza.

Stereochemie

- Stereoisomerie. Energetické vymezení stereoisomerů. Residuální stereoisomery.
- Vztah chiralita a symetrie. Vztah symetrie a molekulárních vlastností.
- Metody určování absolutní a relativní konfigurace.
- Vlastnosti racemátů a jejich enantiomerních složek. Metody určování enantiomerního a diastereomerního složení.
- Separace stereoisomerů. Resoluce. Racemizace.
- Homotopické a heterotopické ligandy a strany, prostereoisomerie a prochiralita.
- Stereochemie molekul s dvojnou vazbou.
- Konformace nasycených a nenasycených acyklických a cyklických molekul.
- Stereoselektivní syntéza. Využití chirálních neracemických reagentů a katalyzátorů.
- Chiroptické vlastnosti. Optická aktivita. Optická rotační disperse (ORD). Cirkulární dichroismus (CD). Využití CD a ORD při určování konfigurace a konformace. Polarimetrie.
- Chiralita molekul bez center chiralita. Atropisomerie.

Literatura:

- Eliel, E. P.; Wilen, S. H.; Doyle, M. P. *Basic organic stereochemistry*. Wiley-Interscience, New York 2001. ISBN 0-471-37499-7.
- Eliel, E. P.; Wilen, S. H.; Mander, L. N. *Stereochemistry of organic compounds*. John Wiley & Sons, New York 1993. ISBN 0-471-01670-5.
- Jonas, J.; Mazal, C. *Konspekt ze základů organické stereochemie*. Masarykova univerzita, Brno 2002. ISBN 80-210-2941-2.

3. Organická syntéza

- Základní principy, retrosyntéza.
- Chemie enolů a enolátů: příprava enolátů a jejich použití v organické syntéze: alkylace, aldolová reakce, Robinsonova anelace apod; enaminy a enol ethery; Mannichova reakce, Eschenmoserova sůl, Streckerova reakce.
- Stereoselektivní reakce karbonylových sloučenin: Felkinův-Ahnův model, chiral auxiliaries.
- Přeměny funkčních skupin: Wittigova reakce, McMurryho reakce, Mitsunobuova reakce, esterifikace, jodolaktonizace, hydroborace, eliminační reakce (Burgessův a Martinův reagent).
- Oxidace: allylická oxidace, oxidační činidla na bázi kovů, Swernova and Dessova-Martinova oxidace, epoxidace, asymetrická epoxidace a dihydroxylace.
- Redukce: redukce s pomocí hydridů, Corey-Bakshi-Shibata (CBS) redukce, reduktivní aminace, Birchova redukce, katalytická hydrogenace, diimid, redukce s pomocí silanů, Bartonova-McCombieho deoxygenace.
- Synteticky používané pericyklické reakce: Dielsova-Alderova reakce (regioselektivita, stereoselektivita, inter- a intramolekulární varianty, typické dieny and dienofily), cheletropní reakce, Copeho a Claisenův přesmyk a jejich varianty.
- Organokovová činidla: organochořčnatá a organolithná činidla, ortho-lithiace, Weinrebovy amidy, 1,3-dithiany, organokupráty, cyklopropanace.
- Palladiem katalyzované transformace: hlavní typy couplingových reakcí (např. Stille, Negishi, Suzuki, Buchwald-Hartwig, Heck).
- Metateze alkenů a alkynů: Grubbsovy a Schrockovy katalyzátory; Tebbeho činidlo a Petasisův reagent.
- Chránící skupiny: protekce a deprotece typických reaktivních skupin (např. OH, C=O, COOH, NH).

Literatura:

- Petr Beňovský: Organická chemie – Organická syntéza, MU Brno 2003
- László Kürti, Barbara Czako: Strategic applications of named reactions in organic synthesis
- K. C. Nicolaou et al.: Classics in Total Synthesis