

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра органічної хімії**

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Заступник декана
з навчальної роботи

_____ Наталія
УСЕНКО

« ____ » _____ 2021 року

РОБОЧА ПРОГРАМА НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

**Механізми органічних реакцій у розчинах
для здобувачів освітньо-наукового рівня
доктор філософії**

галузь знань
спеціальність
освітній рівень
освітньо-наукова програма
вид дисципліни

**10 Природничі науки
102 Хімія
третій, освітньо-науковий
Хімія
вибіркова**

Форма навчання **денна**
Навчальний рік **2021/2022**
Період навчання **2 рік**
Кількість кредитів ECTS **4**
Мова викладання,
навчання та оцінювання **українська**
Форма заключного контролю **іспит**

Викладач:

Пивоваренко Василь Георгійович, д.х.н., професор кафедри органічної хімії

Пролонговано: на 2022-2023 н.р. _____ « ____ » _____ 202__ р.
Пролонговано: на 2023-2024 н.р. _____ « ____ » _____ 202__ р.
Пролонговано: на 2024-2025 н.р. _____ « ____ » _____ 202__ р.

КИЇВ-2021

Розробник: **Пивоваренко Василь Георгійович**, *д.х.н., професор кафедри органічної хімії*

Затверджено

«__» _____ 2021 року

Завідувач кафедри органічної хімії

_____ В.П. Хиля
(підпис)

Протокол № 16 від "03" березня 2021 року

Схвалено науково-методичною комісією хімічного факультету

Протокол № 7 від "20" квітня 2021 року

Голова науково-методичної комісії _____ Роїк О.С.

«__» квітня 2021 року

ВСТУП

1. Мета дисципліни – подати сучасну теорію структури і динаміки розчинів та механізмів хімічної взаємодії органічних молекул та їх залежності від просторової та електронної будови молекули і зовнішніх умов. Навчити передбачати результат реакції на основі аналізу просторової та електронної будови молекули, а також умов реакції.

2. Попередні вимоги до опанування навчальної дисципліни:

Знати: загальну, органічну, неорганічну, аналітичну, фізичну хімію, статистичні та комбінаторні методи в хімії, хімічні основи життя на рівні випускника магістратури за спеціальністю «Хімія».

Вміти: використовувати на практиці методи органічного синтезу, загальні теоретичні положення фізичних методів досліджень хімічних сполук на рівні магістра за спеціальністю «Хімія».

Володіти навичками пошуку інформації, її критичної обробки та представлення, застосовувати отримані знання для вирішення прикладних та теоретичних задач у галузі хімії.

3. Анотація. Дисципліна забезпечує особистісний і професійний розвиток аспіранта та спрямована на формування ефективного дослідника і викладача вищої школи, здатного до використання сучасних методів дослідження природних об'єктів та передачі знань. Вона призначена для поглибленого вивчення теорії органічних реакцій у аспектах, що стосуються міжмолекулярних взаємодій органічних сполук у розчинах, зміни властивостей органічних молекул у залежності від фізико-хімічних параметрів оточення, а також від інших умов: опромінення, ультразвукового та мікрохвильового поля тощо. Детально розглядаються механізми найбільш важливих типів реакцій: нуклеофільного та електрофільного приєднання до кратного зв'язку, елімінування, перегрупування катіонів, аніонів та вільних радикалів, металокаталізу, а також реакції, що контролюються симетрією. Значна увага приділена розгляду впливу електронної та просторової будови молекули на механізм взаємодії. Проводиться розгляд і аналіз методів вивчення механізмів органічних реакцій, природи розчинників, а також методів встановлення фізико-хімічних параметрів оточення молекул реагентів у розчинах.

4. Завдання: забезпечити підготовку аспірантів до дослідницької роботи в сучасних проєктах з тонкого органічного синтезу; розвинути навички планування складних експериментів, здатності отримані інтерпретувати дані і прив'язувати їх до відповідної теорії; сприяти розвиненню здатності розв'язувати комплексні проблеми в галузі хімії та/або дослідницько-інноваційної діяльності, що передбачає глибоке переосмислення наявних та створення нових цілісних знань в органічній хімії; сприяти розвитку абстрактного мислення, здатності формувати робочі гіпотези та перевіряти їх на практиці із застосуванням знання про новітні тенденції органічної хімії; розвиток здатності до опанування нових областей хімії шляхом самостійного навчання. Вміння передбачати результат реакції на основі аналізу просторової та електронної будови молекули, а також умов реакції. Знання методів вивчення механізмів органічних реакцій, а також методів встановлення фізико-хімічних параметрів мікрооточення молекул реагентів у розчинах.

Структура курсу

Лекції, контрольні роботи, самостійна робота, консультації. Контроль: поточне опитування, контрольні роботи, екзамен.

5. Результати навчання за дисципліною:

| <i>Код</i> | <i>Результат навчання (1. знати; 2. вміти; 3. комунікація; 4. автономність та відповідальність)</i> | <i>Форми викладання і навчання</i> | <i>Методи оцінювання</i> | <i>Відсоток у підсумковій оцінці з дисципліни</i> |
|------------|---|---|--------------------------|---|
| 1.1 | Знання та прогнозування залежності властивостей молекули від її електронної та просторової будови | <i>лекції, аналітична робота</i> | ПтК, ПсК | 20 |
| 1.2 | Знання класифікацій розчинників та типів міжмолекулярних взаємодій у них | <i>лекції, практичні, аналітична робота</i> | | 10 |
| 1.3 | Знання новітніх концепцій теоретичної органічної хімії та механізмів взаємодії молекул | <i>лекції, практичні, аналітична робота</i> | | 20 |
| 2.1 | Вміння прогнозувати механізм реакції | <i>лекції, практичні</i> | | 5 |
| 2.2 | Вміння підбирати умови реакції | <i>лекції, аналітична робота</i> | | 5 |
| 2.3 | Набуття універсальних навичок усної і письмової презентації теоретичних знань | <i>практичні, доповідь, аналітична робота</i> | | 20 |
| 3.1 | Застосування сучасних інформаційно-комунікаційних технологій для збору, аналізу, обробки та інтерпретації інформації у галузі новітньої органічної хімії | <i>лекції, практичні, аналітична робота</i> | | 5 |
| 3.2 | Вільне володіння науковою термінологією з метою вільного професійного спілкування з колегами щодо питань у галузі інновацій в органічній хімії, а також тих, що стосуються сфери наукових та експертних знань | <i>практичні, аналітична робота</i> | | 5 |
| 4.1 | Аналіз проблеми, самостійне планування та інтерпретування результатів експерименту | <i>практичні, аналітична робота</i> | | 5 |
| 4.2 | Дотримання правил наукової етики та доброчесності в процесі критичної обробки наявної та створенні нової інформації у галузі аналітичної та медичної хімії | <i>практичні, аналітична робота</i> | | 5 |

* підсумковий контроль **ПсК**

6. В результаті вивчення дисципліни аспірант отримає нові сучасні передові концептуальні та методологічні знання в галузі органічної хімії; відпрацює вміння формулювати наукову проблему з огляду на сучасні наукові тенденції. Це допоможе йому навчитись ініціювати, організовувати та проводити комплексні інноваційні наукові дослідження в галузі органічної хімії та відшліфувати вміння кваліфіковано відображати результати наукових

досліджень у наукових статтях в фахових виданнях, використовуючи при цьому сучасні інноваційні технології при плануванні експерименту, а також зборі, аналізі, обробці та інтерпретації експериментальних даних складних досліджень в галузі органічної хімії.

7. Схема формування оцінки

7.1. Результати навчальної діяльності аспірантів оцінюються за 100-бальною шкалою. Модульний контроль включає 1 змістовний модуль і комплексний підсумковий модуль (іспит). Впродовж навчання передбачається 3 практичні заняття.

- **семестрове оцінювання** за результатами написання контрольних робіт
 - **підсумкове оцінювання** – іспит.
- Максимальна оцінка за семестр: **60 балів**.
 Максимальна оцінка на іспиті: **40 балів**.
 Максимальна загальна оцінка за курс: **100 балів**.

7.2. **Організація оцінювання** (за формами контролю згідно з графіком навчального процесу):

| Види робіт | Змістові модулі 1-4 (ЗМ1) | |
|---------------------------------|---------------------------|-----------------|
| | Min. – 36 балів | Max. – 60 балів |
| Написання контрольних робіт 1-4 | 9 | 15 |
| Загальна сума | 36 | 60 |

Оцінка за контрольну роботу включає в себе суму балів (максимум 3 бали за кожне питання), віднормовану до максимуму в 15 балів.

На передостанньому тижні занять проводиться тематична консультація, на якій обговорюються проблемні моменти, що можуть виникнути у аспіранта при підготовці реферансу та/або презентації.

При простому розрахунку ПО = ЗМ1 + КІПМ отримаємо:

| | ЗМ1 | іспит | Підсумкова оцінка (ПО) |
|--------------------------|-----------|-----------|------------------------|
| Максимум | 60 | 40 | 100 |
| Мінімум | 36 | 24 | 60 |
| Критичний мінімум | 20 | 40 | 60 |

Теми для самостійного опрацювання також виносяться на іспит.

Для здобувачів, які набрали сумарно меншу кількість балів ніж *критично-розрахунковий мінімум – 20 балів* для одержання допуску до іспиту обов'язково слід відпрацювати всі заборгованості.

У випадку відсутності здобувача з поважних причин відпрацювання та перездачі МКР здійснюються у відповідності до „Положення про порядок оцінювання знань студентів при кредитно-модульній системі організації навчального процесу” від 1 жовтня 2010 року.

Шкала відповідності оцінок

| Оцінка (за національною шкалою) / National grade | Рівень досягнень, % / Marks, % |
|--|--------------------------------|
| Відмінно / Excellent | 90-100% |
| Добре / Good | 75-89% |
| Задовільно / Satisfactory | 60-74% |
| Незадовільно / Fail | 0-59% |

ПРОГРАМА НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

(Курсивом у тексті подані теми для самостійного опрацювання)

Вступ. Розмаїття сполук Карбону в природі. Природні та синтетичні органічні сполуки. Основні типи зв'язків в органічних сполуках; σ - та π -зв'язки. Взаємодія валентних електронів (кон'югація, гіперкон'югація). Полярність зв'язків. Індуктивний та мезомерний взаємний вплив атомів та груп атомів в молекулах органічних сполук.

Типи хімічних реакцій. Загальні уявлення про механізми органічних реакцій. Будова речовини та основні фактори, що визначають механізм реакції. Енергетика та кінетика реакції. Швидкість реакції та вільна енергія активації. Кінетичний та термодинамічний контроль. Методи дослідження механізмів: ідентифікація проміжних та кінцевих продуктів, кінетичні докази, ізотопні ефекти, стереохімічні докази.

Поняття про ізомери. Ізомерія. Типи ізомерії органічних сполук: структурна та просторова.

Розчинники та їх роль в хімічних реакціях. Загальні уявлення про міжмолекулярні взаємодії в газовій та конденсованій фазах. Типи міжмолекулярних взаємодій у розчинах. Специфічні та неспецифічні взаємодії. Приклади. Енергії окремих типів міжмолекулярних взаємодій. Комплекс типу донор електронної пари – акцептор електронної пари як необхідна передумова (післяумова) хімічної реакції. Приклади донорів та акцепторів електронної пари. Типи міжмолекулярних водневих зв'язків та їх вплив на поляризацію атомів. Залежність енергії міжмолекулярних взаємодій від будови молекули, її геометрії, кількості атомів та природи атомів.

Будова молекулярних рідин. Міжмолекулярні взаємодії в рідинах. Вибіркова (переважна) сольватація. Типи рідин і моделі рідких фаз. Кількісні характеристики міжмолекулярних взаємодій та їх шкали: кислотність, основність, донорність водневого зв'язку, акцепторність водневого зв'язку, фізична та емпірична полярність. Кількісні параметри полярності розчинників. Фізична шкала полярності середовища та її складові. Емпіричні шкали полярності середовища та їх складові. Іонні розчинники. Параметри кислотності та основності органічних розчинників.

Кислотність та основність неводних розчинів органічних сполук. Залежність кислотно-основних властивостей від будови. Теорія жорстких та м'яких кислот та основ (ЖМКО). Теорії кислот та основ Бренстеда-Лоурі та Льюїса. Загальний огляд кислотності та основності різних класів органічних сполук.

Реакції заміщення. Нуклеофільне заміщення біля насиченого атома вуглецю. Кінетика та механізм реакції. Стереохімія заміщення. Механізми мономолекулярного та бімолекулярного нуклеофільного заміщення (S_N1 та S_N2). Конкуренція механізмів. Вплив природи розчинника, будови субстрату, природи вступних та відхідних груп на механізм реакції. Участь сусідніх груп. Механізм S_Ni .

Електрофільне приєднання до кратного зв'язку. Вплив замісників на швидкість приєднання. Орієнтація приєднання. Приклади електрофільного приєднання галогенів, галогеноводнів, гіпогалогенітів, води, карбокатионів.

Реакції гідроксилування, гідрогенації та озонлізу. Електрофільне приєднання до супряжених дієнів. Механізм нуклеофільного приєднання до кратного зв'язку. Ціанетилування. Реакція Михаєля. Нуклеофільне приєднання до супряженої системи кратних зв'язків. Реакції по карбонільній групі. Стереоселективність реакцій приєднання до карбонільної групи.

Реакції елімінування. 1,2-Елімінування: механізми $E1$, $E1cB$ та $E2$. Стереохімія процесів елімінування. Орієнтація елімінування за механізмом $E2$. Правила Зайцева та Гофмана. Приклади реакцій елімінування. Конкуренція реакцій елімінування та заміщення. Вплив активуючих груп. 1,1-Елімінація. Піролітичне *син*-елімінування.

Перегрупування карбокатионів та інші секстетні перегрупування. Методи утворення карбокатионів: гетеролітичний розпад, приєднання катионів до нейтральних молекул, утворення

шляхом розпаду інших карбокатионів. Стабільність і структура карбокатионів. Перегрупування карбокатионів без зміни вуглецевого скелету. Алільні перегрупування. Перегрупування зі зміною вуглецевого скелету: неопентильне, пінаколінове, перегрупування Вольфа. Секстетні перегрупування азотовмісних та кисневмісних сполук. Реакції Гофмана, Курціуса, Лоссена, Шмідта. Перегрупування Бекмана. Окислення кетонів за Байсром-Вілігером. Перегрупування пероксидів. Реакції карбаніонів. Утворення, конфігурація та стабілізація карбаніонів. Таутомерні перетворення.

Реакції приєднання та елімінування: карбоксилювання і декарбоксилювання. Приклади реакцій заміщенняж дейтеро-водневий обмін, реакція Раймера-Тімана. Перегрупування карбаніонів. Реакції окислення.

Радикали та їх реакції. Методи утворення вільних радикалів: фотоліз, термоліз, окислювально-відновні реакції. Просторова будова й стабільність радикалів. Приклади реакцій приєднання: взаємодія з галогенами та бромоводнем. Вінільна полімеризація. Реакції заміщенняж галогенування, автоокислення, ароматичне заміщення. Перегрупування вільних радикалів.

Мікрохвильовий органічний синтез (МОС). Взаємодія мікрохвиль з речовиною. Принципи впливу мікрохвиль на розчини органічних сполук. Практичне застосування мікрохвильового устаткування в органічному синтезі Апаратура. Класифікація розчинників у мікрохвильовому синтезі.

Ультразвук в органічному синтезі. Принципи впливу акустичних хвиль на розчини Застосування ультразвуку низької інтенсивності. Ультразвук високої інтенсивності. Сонохімія.

Застосування світла в органічній хімії. Фотохімія. Найбільш поширені фотохімічні перетворення. Утворення синглетного кисню. Фотодисоціація і внутрішньомолекулярне фотоперенесення протону. Фотовідновлення та фотоокиснення органічних сполук. Фотовідновлення CO₂. Фотосинтез у природі. Селективний фотоліз органічних сполук. Фотоклік-реакції органічних сполук. Важливі типи фотоізомеризації органічних сполук.

Перициклічні реакції. Симетрія орбіталей. Реакції циклоприєднання [2+2], [3+2], [4+2], [4+4] та [6+4]. Електроциклічні реакції. Сигматропні перегрупування. Зсуви атомів водню. Зсуви замісників, що містять атоми вуглецю. Перициклічні еⁿ-реакції. Хелетропні та діотропні реакції.

Утворення зв'язків C–C C–O та C–N при каталізі комплексами паладію та інших перехідних металів. Реакція Хека. Реакція Негіші. Реакція Сузукі – Міяури. Реакція Хіями. Реакція Стіла. Крос-сполучення Кумади – Тамао – Кор'ю. Реакція Соногашіри. Реакція Цуджі – Троста. Реакція Бухвальда – Хартвіга.

Механізми окремих типів біохімічних реакцій. Ферменти та їх комплекси – обов'язкові учасники більшості біохімічних перетворень. Висока ефективність та специфічність ферментативного каталізу, її причини. Принципи ферментативного каталізу. Поняття про активний центр ферменту.

8. СТРУКТУРА НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

НАВЧАЛЬНО-ТЕМАТИЧНИЙ ПЛАН ЛЕКЦІЙ ТА ПРАКТИЧНИХ ЗАНЯТЬ

| № Теми | Назва Теми | Кількість годин | | |
|--------|---|-----------------|----------------------|----------------|
| | | Лекції | Практ. зняття +конс. | Самост. робота |
| 1 | Вплив будови молекули на її властивості: електронні та стеричні фактори | 4 | – | – |
| | Вплив електронної будови молекули на її властивості | – | – | 6 |
| | Вплив просторової будови молекули на її властивості | – | – | 6 |
| 2 | Теоретичні та емпіричні параметри розчинників | 2 | – | – |
| | Теорія ЖМКО | – | – | 12 |
| | Теорія діелектричного континууму конденсованого стану | – | – | 12 |
| | Емпіричні шкали полярності розчинників | – | – | 6 |
| 3 | Динаміка рідин та її вплив на хімічні процеси | 4 | – | – |

| | | | | |
|---|--|-----------|----------|-----------|
| | Механізми гомолітичних реакцій (у т.ч. перегрупування радикалів) | – | – | 6 |
| | Механізми гетеролітичних реакцій | – | – | 12 |
| | Перегрупування катіонів, інших електронозбіднених молекул та аніонів | | 2 | – |
| 4 | Мікрохвильовий органічний синтез та сонохімія органічних сполук | 4 | – | – |
| | Приклади застосування мікрохвильового органічного синтезу | | – | 6 |
| | Сонохімія у застосуванні до синтезу сполук різних класів | | | 6 |
| 5 | Перициклічні реакції та їх механізми | 2 | – | – |
| | Реакції циклоприєднання | – | – | 6 |
| | Електроциклічні реакції | – | – | 6 |
| 6 | Металокаталіз в органічній хімії | 2 | 4 | 12 |
| | ВСЬОГО | 18 | 6 | 96 |

Загальний обсяг **120 год.**, в тому числі:

Лекції – **18 год.**

Практичні заняття – **4 год.**

Консультації – **2 год.**

Самостійна робота – **96 год.**

Список рекомендованої літератури.

1. Пивоваренко В. Г. Механізми органічних реакцій у розчинах (навчальний посібник). Київ, ВПЦ «Київський університет», 2019, 304 с.
2. М.В. Горічко, В.Г. Пивоваренко «Органічна хімія. Реакції карбонільних сполук».- Навч. посібник для студентів хімічних факультетів. Вид-во Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Київ, 2012, 380 с.
3. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М., "Химия", 1991 г., 446 с.
4. Clayden J., Greeves N., Warren S., Wothers P. Organic chemistry, V 1-3. ISBN: 978-0199270293, Oxford University Press, 2001.
- 3.J. Jacob. Microwave Assisted Reactions in Organic Chemistry: A Review of Recent Advances
Microwave Assisted Reactions in Organic Chemistry: A Review of Recent Advances. International Journal of Chemistry; 2012, Vol. 4, No. 6; p. 29-43.
4. Wu, T.Y., Guo, N., Teh C.Y., Hay, J.X.W. Advances in Ultrasound Technology of Ultrasound Remediation. Chapter 2. Theory and Fundamentals of Ultrasound. 2013, p. 5-12. Springer, ISBN 978-94-007-5532-1
5. N.H. Ince, G. Tezcanli, R.K. Belen, I.G. Apikyan. Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications. Applied Catalysis B: Environmental 29 (2001) 167–176.
6. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 765 с.
7. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. М., "Просвещение", 1987, 876 с.
10. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М., "Мир", 1973.