

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
Кафедра органічної хімії

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Декан
хімічного факультету



Олег КАЛУГІН
“27” серпня 2024 р.

РОБОЧА ПРОГРАМА НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

**ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНІ ПЕРЕГРУПУВАННЯ ТА ПЕРИЦИКЛІЧНІ
РЕАКЦІЇ В ОРГАНІЧНІЙ ХІМІЇ**

рівень вищої освіти _____ магістр _____
галузь знань _____ 10 Природничі науки _____
(шифр і назва)
спеціальність _____ 102 Хімія _____
(шифр і назва)
освітня програма _____ освітньо-професійна та освітньо-наукова програма «Хімія» _____
(шифр і назва)
спеціалізація _____
(шифр і назва)
вид дисципліни _____ обов'язкова _____
(обов'язкова / за вибором)
факультет _____ хімічний _____

2024/2025 навчальний рік

Програму рекомендовано до затвердження вченою радою **хімічного** факультету

“27” серпня 2024 року, протокол № 7

Розробник програми: Надія КОЛОС, д.х.н., професор кафедри органічної хімії

Програму схвалено на засіданні кафедри органічної хімії
Протокол № 1 від “26” серпня 2024 року

Завідувач кафедри органічної хімії



(підпис)

Андрій ДОРОШЕНКО
(прізвище та ініціали)

Програму погоджено гарантом освітньо-професійної програми (керівником проектної групи) другого (магістерського) рівня «Хімія»

Гарант освітньо-професійної програми (керівником проектної групи) другого (магістерського) рівня «Хімія»



(підпис)

Андрій ДОРОШЕНКО
(прізвище та ініціали)

Програму погоджено гарантом освітньо-наукової програми (керівником проектної групи) другого (магістерського) рівня «Хімія»

Гарант освітньо-наукової програми (керівником проектної групи) другого (магістерського) рівня «Хімія»




(підпис)

Микола МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН
(прізвище та ініціали)

Програму погоджено методичною комісією хімічного факультету

Протокол № 1 від “26” серпня 2024 року

Голова методичної комісії хімічного факультету



(підпис)

Павло ЄФІМОВ
(прізвище та ініціали)

ВСТУП

Програма навчальної дисципліни «Внутрішньомолекулярні перегрупування та перициклічні реакції в органічній хімії»

складена відповідно до освітньо-професійної (освітньо-наукової) програми підготовки вищого рівня освіти
спеціальності (напряму) спеціалізації
магістр
102 Хімія
органічна хімія

1. Опис навчальної дисципліни

1.1. Мета викладання навчальної дисципліни:

Сформуванню уявлення про найважливіші типи перициклічних реакцій (ПР) та внутрішньомолекулярних перегрупувань як приклади стратегічних реакцій в сучасній органічній хімії, особливо в синтезі природних сполук.

1.2. Основні завдання вивчення дисципліни:

*ознайомити студентів з відомими підходами до опису ПР (метод ГМО, метод кореляційних діаграм, ароматичність перехідного стану, правила Вудварда-Гофмана);

*сформуванню уявлення про ПР і їх відмінність від типових органічних реакцій (механізм, стереоселективність, регіоселективність, кінетика, вплив розчинника та замісників);

* ознайомити студентів з основними типами ПР (Дільса-Альдера, 1,3-диполярного циклоприєднання, [2+2]-приєднання кетенів, електроциклічні реакції, приєднання гетерокумуленів та інші);

*ознайомити студентів з внутрішньомолекулярними перегрупуваннями, які проходять за перициклічними механізмами;

*ознайомити студентів з внутрішньомолекулярними перегрупуваннями, які проходять несинхронно при фотохімічній або термічній активації.

1.2.1. Формування наступних загальних компетентностей:

1. Знання та розуміння предметної області та власної професійної діяльності.
2. Здатність до абстрактного мислення, аналізу та синтезу (ЗК1).
3. Здатність вчитися і оволодівати сучасними знаннями (ЗК2).
4. Здатність працювати у команді (ЗК3).
5. Здатність до адаптації та дії в новій ситуації (ЗК4).
6. Навички використання інформаційних і комунікаційних технологій (ЗК5).
7. Здатність спілкуватися іноземною мовою (ЗК6).
8. Здатність спілкуватися з представниками інших професійних груп різного рівня (з експертами з інших галузей знань/видів економічної діяльності) (ЗК7).
9. Здатність діяти на основі етичних міркувань (мотивів) (ЗК8).
10. Прагнення до збереження навколишнього середовища (ЗК9).
11. Здатність до пошуку, оброблення та аналізу інформації з різних джерел (ЗК10).
12. Здатність бути критичним і самокритичним (ЗК11).
13. Здатність реалізувати свої права і обов'язки як члена суспільства, усвідомлювати цінності громадянського (вільного демократичного) суспільства та необхідність його сталого розвитку, верховенства права, прав і свобод людини і громадянина в Україні (ЗК12).

1. 1.2.2. Формування наступних фахових компетентностей: Здатність застосовувати знання і розуміння інших природничих наук та математики для вирішення якісних та кількісних проблем в хімії (ФК1).

2. Здатність розпізнавати і аналізувати проблеми, застосовувати обґрунтовані методи вирішення проблем, приймати обґрунтовані рішення в області хімії (ФК2).

3. Здатність до використання спеціального програмного забезпечення та моделювання в хімії (ФК4).
4. Здатність оцінювати ризики (ФК6).
5. Здатність здійснювати типові хімічні лабораторні дослідження та використовувати стандартне хімічне обладнання (ФК7, ФК8).
6. Здатність до опанування нових областей хімії шляхом самостійного вивчення (ФК10).
7. Здатність формулювати етичні та соціальні проблеми, які стоять перед хімією, та здатність застосовувати етичні стандарти досліджень і професійної діяльності в галузі хімії (академічна доброчесність) (ФК11).
8. Здатність використовувати основні поняття хімії, основні закони хімії, загальні закономірності перебігу хімічних реакцій, теорію будови атома, теорії хімічних зв'язків, вчення про розчини, загальні відомості про хімічні елементи та їх сполуки у вирішенні конкретних задач хімії відповідно до сучасних потреб (ФК14).
9. Здатність до роботи у синтетичній органічній лабораторії, вміння коректно інтерпретувати результати фізико-хімічних досліджень органічних сполук (ФК18).
10. Здатність до розуміння вимог охорони праці та дотримування їх під час праці у лабораторних та промислових умовах (ФК27).
11. Здатність розуміння актуальних проблем сучасної теоретичної і експериментальної органічної хімії (ФК33).
12. Здатність використовувати ретросинтетичний підхід при розробці методів синтезу активних фармацевтичних інгредієнтів (субстанцій) та передбачати ті хімічні властивості сполук, які можуть бути використані для аналізу їх якості (ідентифікації та кількісного визначення) (ФК35).
13. Здатність користуватись сучасним експериментальним обладнанням, яке може бути застосовано для дослідження молекул, речовин, хімічних процесів та явищ (ФК36).

1.3. Кількість кредитів – 6.

1.4. Загальна кількість годин – 180

1.5. Характеристика навчальної дисципліни	
Нормативна	
Денна форма навчання	Заочна (дистанційна) форма навчання
Рік підготовки	
1-й магістратура	1-й магістратура
Семестр	
2-й магістратура	2-й магістратура
Лекції	
32 год.	10 год.
Практичні, семінарські заняття	
-	-
Лабораторні заняття	
32 год.	10 год.
Самостійна робота	
116 год.	160 год.
Індивідуальні завдання	

1.6. Заплановані результати навчання

У результаті вивчення даного курсу студент повинен:

знати: типи перциклічних реакцій, їх особливості, переваги порівняно з неперциклічними процесами та основні типи внутрішньомолекулярних перегрупувань, що проходять за перциклічним механізмом, а також несинхронні перегрупування;

вміти: використовувати набуті знання при вирішенні практичних задач синтетичної органічної хімії.

P01. Розуміти ключові хімічні поняття, основні факти, концепції, принципи і теорії, що стосуються природничих наук та наук про життя і землю, а також хімічних технологій на рівні, достатньому для їх застосування у професійній діяльності та для забезпечення можливості в подальшому глибоко розуміти спеціалізовані області хімії.

P03. Описувати хімічні дані у символічному вигляді.

P04. Розуміти основні закономірності та типи хімічних реакцій та їх характеристики.

P05. Розуміти зв'язок між будовою та властивостями речовин.

P07. Застосовувати основні принципи квантової механіки для опису будови атома, молекул та хімічного зв'язку.

P08. Знати принципи і процедури фізичних, хімічних, фізико-хімічних методів дослідження, типові обладнання та прилади.

P09. Планувати та виконувати хімічний експеримент, застосовувати придатні методики та техніки приготування розчинів та реагентів.

P11. Описувати властивості аліфатичних, ароматичних, гетероциклічних та органометалічних сполук, пояснювати природу та поведінку функціональних груп в органічних молекулах.

P12. Знати основні шляхи синтезу в органічній хімії, включаючи функціональні групові взаємоперетворення та формування зв'язку карбон-карбон, карбон-гетероатом.

P14. Здійснювати експериментальну роботу з метою перевірки гіпотез та дослідження хімічних явищ і закономірностей.

P17. Працювати самостійно або в групі, отримати результат у межах обмеженого часу з наголосом на професійну сумлінність та наукову добросовісність.

P18. Демонструвати знання та розуміння основних фактів, концепцій, принципів та теорій з хімії.

P21. Здійснювати моніторинг та аналіз наукових джерел інформації та фахової літератури.

P25. Оцінювати та мінімізувати ризики для навколишнього середовища при здійсненні професійної діяльності.

P32. Знати: методи синтезу та взаємоперетворень органічних сполук основних класів, механізми найважливіших процесів та теоретичні основи органічної хімії. Вміти: використовувати комплекс експериментальних методів для синтезу та вдосконалення структури нових сполук з певним набором властивостей, що обумовлюють їх практичне значення.

P41. Знати: зміст основних законів та підзаконних актів, що регулюють правові та організаційні питання охорони праці в Україні; вимоги охорони праці при роботі з хімічними речовинами та приладами; Вміти: працювати з дотриманням вимог нормативних документів з охорони праці.

P47. Знати: методологію проведення синтезу і дослідження в області органічної хімії; Вміти: планувати стратегію рішення поставлених завдань, скласти план синтезу органічної сполуки.

2. Тематичний план навчальної дисципліни

Розділ 1. Перициклічні реакції.

Тема 1. Теорія перициклічних реакцій.

Загальна характеристика перициклічних реакцій: визначення, класифікація, особливості. Теорія перициклічних реакцій: використання методу ВМО, методу кореляційних діаграм, ароматичні та антиароматичні перехідні стани. Класифікація реакцій циклоприєднання та циклорозпаду. Супраповерхнева та антароповерхнева взаємодія. Ароматичність перехідного стану.

Тема 2. Реакції Дільса-Альдера.

Типи дієнів та дієнофілів. Енергії граничних орбіталей та реакційна здатність. Форма граничних орбіталей та реакційна здатність. Стереоселективність і ендо-ефект. Неперициклічні (2+4) циклоприєднання. Ретродієнові реакції. Приклади типових реакцій

Тема 3. 1,3-Диполярне циклоприєднання і 2+2-циклоприєднання. Реакційна здатність 1,3-диполей та диполярофілів, регіоселективність реакцій. Вторинні орбітальні взаємодії. Хелетропні реакції. Реакції типу (2+2+2). Одержання 1,3-диполей та їх стабільність. Термічне (2+2)-циклоприєднання через бірадикальні інтермедіати, через цвітер-іонні інтермедіати. (2+2)-циклоприєднання кумуленів, хелетропні (2+2)-реакції. Фотохімічне (2+2)-циклоприєднання.

Тема 4. Електроциклічні реакції.

Поняття про електроциклічні реакції. Типи електроциклічних реакцій: конротаторні та дисротаторні процеси. Двохелектронні реакції, чотирьохелектронні реакції: трьохцентрові чотирьохелектронні та чотирьохцентрові чотирьохелектронні реакції, шестиелектронні реакції: стереохімія, вплив будови, триєни з гетероатомами, використання триєнів в синтезі. Фотохімічні електроциклічні реакції.

Розділ 2. Внутрішньомолекулярні перегрупування

Тема 1. Сигматропні перегрупування.

Типи сигматропних перегрупувань: супраповерхнева та антароповерхнева міграція. Класифікація сигматропних зсувів на основі базисного набору орбіталей. Правила орбітальної симетрії Вудварда-Гофмана. [1,3]-супраповехневий зсув атома гідрогена та алкільних груп. Стереохімія цих процесів: збереження та зміна конфігурації мігруючих груп. Термічні [1,5]-сигматропні зсуви. Їх типи та стереохімія. Тауомерія норкарадієна. Дальні сигматропні зсуви. Антароповерхневий [1,7]-сигматропний зсув гідрогена.

Тема 2. Нуклеофільні перегрупування.

Нуклеофільні перегрупування до електродефіцитного атома карбону, нітрогену, кисню. Перегрупування Вагнера-Меєрвейна. Пінокалінове та ретропінаколінове перегрупування. Ізомерні перетворення з проміжним утворенням аренонієвих іонів. Циклогександієнон-фенольне перегрупування. Перегрупування α -оксидів, перегрупування альдегідів та кетонів. Перегрупування Фаворського. Реакції Курціуса, Шмідта, перегрупування Бекмана.

Тема 3. Електрофільні перегрупування.

Електрофільні перегрупування до електрононадлишкового атома карбону. Перегрупування Стівенса та близькі до нього перегрупування. Перегрупування Віттіга та близькі до нього. Перегрупування Мезингеймера. Міграція від атома бора до атома карбону. Використання сполук бору в синтезі альдегідів, кетонів, спиртів, амінів, кислот.

Тема 4. Перегрупування як приклади [2,3]-і [3,3]-сигматропних зсувів.

Перегрупування Коупа, окси-Коуп. Перегрупування Кляйзена. Синтетична модифікація цих перегрупувань. Радикальні та фотохімічні перегрупування. Нециклічні перегрупування: перегрупування Валлаха, бензидинове. Механізми цих перегрупувань. Вплив природи замісника та розчинника на хід перегрупувань.

3. Структура навчальної дисципліни

Назви розділів і тем	Кількість годин												
	денна форма						заочна форма						
	усього	у тому числі					усього	у тому числі					
		л	п	лаб.	інд.	с. р.		л	п	лаб.	інд.	с. р.	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Розділ 1. Перициклічні реакції													
Тема 1. Теорія перициклічних реакцій	23	4		4		15	27	2		2		23	
Тема 2. Реакції Дільса-Альдера	22	4		4		14	28	2		2		24	
Тема 3. 1,3-Дипольярне циклоприєднання і 2+2-циклоприєднання.	23	4		4		15	28	2		2		24	
Тема 4. Електроциклічні реакції.	22	4		4		14	26	1		1		24	
Разом за розділом 1	90	16		16		58	109	7		7		95	
Розділ 2. Внутрішньомолекулярні перегрупування													
Тема 1. Сигматропні перегрупування.	23	4		4		15	25	-		-		25	
Тема 2. Нуклеофільні перегрупування.	23	4		4		15	28	2		2		24	
Тема 3. Електрофільні перегрупування.	20	4		4		12	22	-		-		22	
Тема 4. Перегрупування як приклади [2,3]-і [3,3]-сигматропних зсувів.	24	4		4		16	26	1		1		24	
Разом за розділом 2	90	16		16		58	101	3		3		95	
Усього годин	180	32		32		116	210	10		10		190	

Проведення лекцій може відбуватися у дистанційному режимі за допомогою платформ ZOOM або Google Meet.

Теми семінарських (лабораторних) робіт

№ з/п	Назва теми	Кількість годин
1	Використання методу ВМО та кореляційних діаграм при аналізі перициклічних реакцій, правила Вудварда-Гофмана.	2
2	Реакції Дільса-Альдера, регіо- та стереоселективність реакцій.	4
3	1,3-дипольярне циклоприєднання, аналіз орбітальних коефіцієнтів.	2
4	Чотирьохелектронні реакції циклоприєднання та циклорозпаду.	2
5	Електроциклічні термічні реакції, їх стереохімія. Фотохімічні електроциклічні реакції	2
6	Сигматропні перегрупування. Типи сигматропних перегрупувань: супраповерхнева та антаповерхнева міграція. Термічні сигматропні	4

зсуви: [1,5], [1,7], [1,9]. Їх стереохімія.	
---	--

Продовження таблиці

7	Нуклеофільні перегрупування до електродефіцитного атома карбону, нітрогену, кисню.	4
8.	Електрофільні перегрупування до електроннадлишкового атома карбону. Перегрупування Стівенса, Віттига, Мезенгеймера.	2
9.	2,3-сигматропні зсуви. Їх стереохімія.	2
10.	Перегрупування Коупа – нова стратегія в синтезі природних сполук, окси-Коуп.	2
11.	Перегрупування Кляйзена. Перегрупування ацеталів кетенів, сілілацеталів. Аміно- та тіа-Кляйзен.	2
12.	Термічні та фотохімічні перегрупування. Використання в органічному синтезі.	4

5. Завдання для самостійної роботи

№ з/п	Види, зміст самостійної роботи	Кількість годин
1	Аналіз перциклічних реакцій за методом ВМО, методом кореляційних діаграм, за ароматичністю перехідного стану. Правила Вудварда-Гофмана.	15
2	Реакції Дільса-Альдера. Внутрішньомолекулярні типи реакції. Нові синтетичні підходи до реакції Д-А. Гетерореакція Д-А.	15
3	1,3-Диполярне циклоприєднання, аналіз орбітальних коефіцієнтів. Типи 1,3-диполей і диполярофілів.	10
4	Електроциклічні термічні реакції, їх стереохімія. Фотохімічні електроциклічні реакції.	10
5	Сигматропні перегрупування. Типи сигматропних перегрупувань: супраповерхнева та антароповерхнева міграція. Термічні сигматропні зсуви: [1,5], [1,7]. Їх стереохімія.	10
6.	Нуклеофільні перегрупування до електродефіцитного атома карбону, нітрогену, кисню. Стере- та регіоселективність	10
7	Електрофільні перегрупування до електроннадлишкового атома карбону. Перегрупування Стівенса та близькі до нього. Неперциклічний характер електрофільних перегрупувань	10
8	2,3-Сигматропні зсуви. Іліди сульфуру та нітрогену в перегрупуваннях.	13
9	Перегрупування Коупа. Окси-Коуп. Стереохімія, вплив розчинника.	10
10.	Перегрупування Кляйзена. Нові модифікації цього перегрупування. Аномальне перегрупування Кляйзена.	13
Разом		116

6. Індивідуальні завдання.

Не заплановані

7. Методи навчання

Лекції, лабораторні роботи, співбесіди з викладачем, відповіді у дошки.

8. Методи контролю

Опитування, перевірка контрольних та домашніх письмових самостійних робіт, семестровий екзамен.

9. Схема нарахування балів

Поточний контроль, самостійна робота, індивідуальні завдання					Екзамен	Сума
Розділ 1	Розділ 2	Практикум	Курсова робота	Разом		
T1-T4	T1-T4					
25	25	10	-	60	40	100

домашні самостійні роботи за розділами 1-2 враховані у наведених оцінках
Мінімальна позитивна оцінка на екзамені – 10 балів.

Шкала оцінювання

Сума балів за всі види навчальної діяльності протягом семестру	Оцінка
90 – 100	відмінно
70-89	добре
50-69	задовільно
1-49	незадовільно

10. Рекомендована література

Основна література

1. Carey, F. and Sundberg, R. *Advanced Organic Chemistry* – Springer, 5th edition 2007.
2. Smith, M. B. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*. – Wiley, 8th edition, 2019.
3. McMurry *Organic Chemistry*. Cengage Learning; 8th edition, 2011.
4. Clayden, J.; Greeves, N; Warren, S. *Organic Chemistry* - Oxford University Press; 2nd edition, 2012.
5. Чирва В. Я.; Ярмолук С.М.; Толкачева Н. В.; Земляков О.Є. *Органічна хімія*. – Львів: БаК, 2009.

Допоміжна література

1. Maitland, J. Jr. *Organic Chemistry*. - W.W. Norton and Company, 1997.
2. Kumar, S.; Kumar, V.; Singh, S. P. *Pericyclic Reactions – A Mechanistic and Problem-Solving Approach*. - Elsevier Publications; 2016.
3. Joule, J. A.; Mills, K. *Heterocyclic Chemistry*. –John Wiley & Sons, Ltd., 2010.
4. Carruthers, W.; Coldham, I. *Modern Methods of Organic Synthesis*. - Cambridge University Press; 4th edition, 2014.

Посилання на інформаційні ресурси в Інтернеті, відео-лекції, інше методичне забезпечення.

1. Evans D.A, Dunn T.B. <http://www.courses.fas.harvard.edu/colgsas/1063>
2. Файл-сервер хімічного факультету: chemistry.univer.kharkov.ua/node/424