

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки
Кафедра органічної та біоорганічної хімії

ЗАТВЕРДЖЕНО

Проректор з наукової
роботи та інновацій
проф. Бояр А. О.

«23» 06 2016р.

ЗАТВЕРДЖЕНО

Проректор з науково-педагогічної
та навчальної роботи та рекрутації
проф. Гаврилюк С. В.

«23» 06 2016р.

СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ

РОБОЧА ПРОГРАМА
вибіркової навчальної дисципліни

підготовки: доктора філософії

галузі знань: 10 Природничі науки


спеціальності: 102 Хімія

Робоча програма навчальної дисципліни “Сучасні тенденції розвитку органічного синтезу” для підготовки докторів філософії (PhD) за освітньо-науковою програмою «Хімія». - ____ травня 2016 р. - ____ с.


Розробник: Сливка Наталія Юріївна, завідувач кафедри органічної та біоорганічної хімії, доцент, кандидат хімічних наук

Рецензент: Корольчук Світлана Іванівна, доцент кафедри аналітичної хімії та екотехнології, кандидат хімічних наук

Робоча програма навчальної дисципліни затверджена на засіданні кафедри органічної та біоорганічної хімії
протокол № 12 від 6. 05. 2016 р.

Завідувач кафедри:  (Сливка Н.Ю.)
(підпис)

Робоча програма навчальної дисципліни
схвалена науково-методичною комісією хімічного факультету
протокол № 13 від 10. 06. 2016 р.

Голова науково-методичної
комісії факультету (інституту)  (Музиченко О.С.)
(підпис)

Робоча програма навчальної дисципліни
схвалена науково-методичною радою університету
протокол № 10 від 15. 06. 2016 р.

Робоча програма навчальної дисципліни
схвалена науковою радою університету

протокол № 11 від 16. 06. 2016 р.

Вступ

Робоча програма навчальної дисципліни “Сучасні тенденції розвитку органічного синтезу”, складена відповідно до освітньо-професійної програми підготовки доктора філософії (PhD) за освітньо-науковою програмою «Хімія».

Предметом вивчення навчальної дисципліни є: будова, властивості, методи одержання та ідентифікації органічних сполук на сучасному етапі розвитку органічної хімії, синтез як метод відкриття нових реакцій та реагентів, мистецтво органічного синтезу.

Міждисциплінарні зв'язки: Базою для вивчення курсу “Сучасні тенденції розвитку органічного синтезу” є курси, які вивчалися в магістратурі “Хімія гетероциклічних сполук”, “Хімія природних сполук”.

Програма навчальної дисципліни складається з таких змістових модулів:

1. **ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ. Основні операції в органічному синтезі. Сучасні тенденції його розвитку.**
2. **ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ. Сучасні методи синтезу циклічних сполук.**

1. Опис навчальної дисципліни

Таблиця 1

Найменування показників	Галузь знань, напрям підготовки, освітньо-кваліфікаційний рівень.	Характеристика навчальної дисципліни
		денна форма навчання
Кількість кредитів: 3	10 Природничі науки	вибіркова
Модулів: 3	102 хімія	Рік підготовки: 1-й
Змістових модулів: 2		Семестр: 1-й
Загальна кількість годин: 90		Лекції: 20 год.
Тижневих годин (для денної форми навчання): Аудиторні 2 год самостійної роботи 3 год	доктор філософії	Практичні: 16 год.
		Самостійна робота: 54 год.
		Форма контролю: залік

2. Мета та завдання навчальної дисципліни

1.1. Метою викладання навчальної дисципліни "Сучасні тенденції розвитку органічного синтезу" є: поглиблення знань аспірантами про методи синтезу органічних сполук в сучасній хімії (реакції приєднання, заміщення, конденсації, окиснення, відновлення). Засвоєння основних сучасних методів елементарного та ускладненого органічного синтезу з дотриманням правил техніки експерименту та техніки безпеки. Вміння аспіранта самостійно планувати органічний синтез і корелювати ним.

1.2. Основними завданнями вивчення дисципліни "Сучасні тенденції розвитку органічного синтезу" є:

- сприяти розвитку у здобувачів хімічного мислення і діалектичного світогляду;
- ознайомити здобувачів з методиками сучасного органічного синтезу;
- навчити здобувачів практичній роботі з сучасними органічними сполуками;
- виробити навички самостійної роботи в лабораторії, інтерпретації та узагальнення одержаних результатів.

1.3. Згідно з вимогами освітньо-професійної програми аспіранти повинні:

знати :

- новітні операції органічного синтезу;
- сучасні методи синтезу одержання органічних сполук як вихідних сполук;
- основні методи ускладненого органічного синтезу для одержання сполук певного класу з дотриманням правил техніки експерименту та техніки безпеки;
- сучасні методи встановлення будови органічних сполук.

вміти :

- застосовувати теоретичні знання, отримані на заняттях, для розв'язання конкретних хімічних задач;
- визначати структуру органічної сполуки за назвою;
- грамотно складати план проведення синтезу визначеної органічної сполуки;
- підбирати сучасні методики та умови для виконання визначеного синтезу;
- використовувати сучасні методи синтезу для одержання відповідних органічних сполук;
- проводити складні синтези органічних сполук за літературними методиками;
- вміти прогнозувати одержання нової сполуки та ідентифікувати синтезовану сполуку.

3. Програма навчальної дисципліни

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ I. Основні операції в органічному синтезі. Сучасні тенденції його розвитку.

Тема 1. Етапи розвитку органічного синтезу.

Задачі органічного синтезу на сучасному етапі розвитку органічної хімії. Синтез безперечно (умовно) корисних для діяльності людини сполук, синтез як метод дослідження (відкриття нових реакцій та реагентів, модельні дослідження – перевірка гіпотез у різних галузях науки), мистецтво органічного синтезу. Тактика органічного синтезу як сукупність синтетичних прийомів, що використовуються на кожній стадії. Стратегія синтезу – генеральний план, що враховує особливості всіх стадій синтезу. Органічна реакція та синтетичний метод: порівняння. Ознаки ефективного синтетичного методу в органічній хімії: надійність, селективність, технологічність, безпека, достатня вивченість границь застосування і особливостей. Приклади деяких синтетичних методів та історії їх відкриттів. Іменні реакції в органічній хімії.

Тема 2. Ізогієнічні перетворення функціональних груп.

Захист функціональних груп. Класифікація захисних груп відповідно до умов їх зняття та відповідно до груп, що захищають. Способи захисту ОН-груп. Силільний, ацильний, карбаматний, ацетальний, етерний захист ОН-груп. Захист 1,2- та 1,3-діолів. Захист фенолів. Ацетальний захист альдегідів та кетонів. Тіоацетальний захист альдегідів та кетонів. Естерний захист карбоксильної групи. Ортоестерний захист карбоксильної групи. Карбаматний захист аміногрупи. Амідний, сульфамідний та алкільний захист.

Тема 3. Неізогієнічні перетворення функціональних груп.

Реагенти окиснення спиртів на основі хрому. Реагент Сверна та його модифікації. Діоксид мангану як реагент окиснення спиртів. Реагент Десса-Мартіна. ІВХ. Реагенти на основі рутенію. Окиснення альдегідів. Окиснення кетонів з розривом С–С зв'язку. Окиснення кетонів за α -положенням. Оксиазиридини Девіса. Епоксидування алкенів. Епоксидування за Шарплесом.

Епоксидування за Якобсеном. Епоксидування за Ши. Цис-гідроксилювання алкенів Цис-гідроксилювання алкенів за Шарплесом. Окиснення алкенів з розривом C=C зв'язку та споріднені реакції. Окиснення сульфурвмісних сполук. Окиснення за Тамао–Флемінгом.

Тема 4. Крос-сполучення за участі металоорганічних сполук як синтетичний метод.

Способи одержання металоорганічних сполук. Комерційно доступні літійорганічні сполуки. Одержання літійорганічних сполук прямим металюванням, депротонуванням, обміном галогену. Реакція Шапіро. Комерційно доступні магнійорганічні сполуки. Одержання магнійорганічних сполук прямим металюванням, депротонуванням, обміном галогену. Одержання арилборонових кислот. Одержання *цис*- та *транс*-вінілборонових кислот. Одержання арилстананів. Одержання *цис*- та *транс*-арилстананів. Одержання алілсиланів. Класифікація купратних реагентів. Одержання гомокупратних реагентів. Одержання гетерокупратних реагентів. Одержання купратів вищого порядку. Напрямки використання купратних реагентів. Крос-сполучення з використанням купратних реагентів: коло алкільних та функціоналізованих субстратів, стереохімія у випадку алкільних та вінільних субстратів, механізм, алільні субстрати. Реакція купратних реагентів з епоксидами та лактонами. Карбокупрування алкінів.

Тема 5. Реакції карбонільних сполук як синтетичні методи.

Реакція Гриньяра: коло субстратів, побічні процеси. Церієві реагенти. Селективне одержання альдегідів/кетонів з похідних карбонових кислот. Одержання цинкорганічних сполук прямим металюванням, з діетилцинку та переметалюванням. Реакція Реформатського. Реакції приєднання цинкорганічних сполук до карбонільних сполук. Діастереоселективне приєднання до карбонільних сполук: модель Фелкіна-Ана. Діастереоселективне приєднання до карбонільних сполук: модель хелатування за Крамом, похідні циклогексанону. Енантіоселективне приєднання діалкілцинків до альдегідів. Реакція Сакураї: коло субстратів, механізм. Алілборування: діастереоселективний варіант. Енантіоселективне

алілборування за Брауном. Енантіоселективне алілборування за Рушем. Реакція Петасиса. Обернення полярності карбонільної групи: похідні ціангідринів. Реакція Міхаеля: коло субстратів та нуклеофілів, кислотний та основний катализ, гетероатомні нуклеофіли, приєднання ціаніду, приєднання аніонів нітроалканів. Реакція Міхаеля з метиленактивними сполуками, енамінами, силіленолятами, алілсиланими та -стананами. Реакція Міхаеля з органокупратами: механізм, коло субстратів та купратів. Реакція приєднання-елімінування за участі органокупратів та енонів. АТРН. Тандем приєднання за Міхаелем – реакція з С-електрофілом: коло субстратів та реагентів. Реакція Бейліса-Хілмана: механізм, умови. Реакція Штеттера.

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ II. Сучасні методи синтезу циклічних сполук

Тема 6. Методи синтезу циклопропанів.

Одержання циклопропанів реакцією Вюрца. Одержання циклопропанів алкілюванням енолятів. Циклопропанування за Корі-Чайковським: регіоселективність основних реагентів, вплив субстрату, приклади реагентів; синтез спіропентанів. Карбени та карбеноїди. Синглетні та триплетні карбени. Генерація карбенів з полігалогеналканів. Способи генерації карбенів/карбеноїдів з діазоалканів. Одержання діазоалканів, що не містять стабілізуючих замісників. Одержання діазоалканів з акцепторними замісниками. Перегрупування Вольфа. Синтез Арндта-Ейстреда. Діазоалкани, найбільш уживані у синтезі циклопропанів. Металовмісні катализатори циклопропанування за участі діазоалканів: вплив металу, вплив алкену. Енантіоселективне циклопропанування за Евансом. Енантіоселективне циклопропанування за Девісом.

Тема 7. Методи синтезу циклобутанів.

Одержання циклобутанів реакцією Вюрца. Одержання циклобутанів алкілюванням малонату. Одержання циклобутанів алкілюванням карбаніонів, стабілізованих гетероатомами. Одержання циклобутанів зціклоїною конденсацією. Одержання циклобутанів розширенням циклопропанів. [2+2]

циклоприсєднання: розгляд граничних орбіталей. Полярний механізм [2+2] циклоприсєднання: донорний алкен + акцепторний алкен, каталіз кислотами Льюїса, енантіоселективний варіант реакції. Одержання кетенів. [2+2] циклоприсєднання за участі кетенів: механізм реакції, кетен та диметилкетен, дихлорокетен, метиленокетен, внутрішньомолекулярні реакції. Механізм фотохімічного [2+2] циклоприсєднання. Міжмолекулярне фотохімічне [2+2] циклоприсєднання за участі енонів. Реакція де Майо. Внутрішньомолекулярне фотохімічне [2+2] циклоприсєднання за участі α,β -ненасичених сполук. Правило «п'яти». Внутрішньомолекулярне фотохімічне [2+2] циклоприсєднання: каталіз трифлатом міді (I).

Тема 8. Методи синтезу циклопентанів.

Одержання циклопентанів алкілюванням/ацилюванням енолятів: ретросинтетичні підходи за схемами C1+C4, C2+C3, використання циклопропілфосфонію. Одержання циклопентанів внутрішньомолекулярною альдольною реакцією: загальна схема, синтетичні еквіваленти α -галогенокетонів (пропаргілгалогеніди, похідні 2,3-дигалогеноалкенів, алілгалогеніди, нітроалкени, 2-(діетилоксифосфорилокси)-3-хлоропропен-1). Реакція Міхаєля у синтезі похідних циклопентану. Синтезпохідних біцикло[3.3.0]октану з гліоксалу. Циклізація 5-алкеніллітієвих похідних: стереохімія реакції. Тандемні циклізації 5-алкеніллітієвих похідних. Циклізації 5-алкенілмагнієвих похідних. Синтез циклопентанів реакціями вклинення карбенів, одержаних з діазоалканів, за C–N зв'язками. Синтез циклопентанів реакціями вклинення віпілкарбенів.

Тема 9. Методи синтезу циклогексанів.

Циклізація 1,5-дикарбонільних сполук: загальна схема. Реакція Робінсона: класичні умови, підвищення селективності (1,3-дикарбонільні сполуки, фенаміни та силіленоляти як субстрати, еквіваленти метилвінілкетону). Катіонні циклізації 1,5-полієнів: умови, вирішення проблеми регіоселективності.

Тема 10. Метатезис алкенів та алкінів як синтетичний метод. Види метатезису. RCM-реакція. Крос-метатезис алкенів.

4. Структура навчальної дисципліни

Таблиця 2

Назви змістових модулів і тем	Кількість годин			
	Усього	у тому числі		
		Лек.	Практ.	Сам. роб.
ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ I. Основні операції в органічному синтезі. Сучасні тенденції його розвитку.				
Тема 1. Етапи розвитку органічного синтезу.	6	2		4
Тема 2. Ізогісичні перетворення функціональних груп.	10	2	2	6
Тема 3. Неізогісичні перетворення функціональних груп.	10	2	2	6
Тема 4. Крос-сполучення за участі металоорганічних сполук як синтетичний метод.	10	2	2	6
Тема 5. Реакції карбонільних сполук як синтетичні методи.	10	2	2	6
<i>Разом за змістовим модулем 1</i>	46	10	8	28
ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ II. Сучасні методи синтезу циклічних сполук				
Тема 6. Методи синтезу циклопропанів.	10	2	2	6
Тема 7. Методи синтезу циклобутанів.	10	2	2	6
Тема 8. Методи синтезу циклопентанів.	10	2	2	6
Тема 9. Методи синтезу циклогексанів.	10	2	2	6
Тема 10. Метатезис алкенів та алкінів як синтетичний метод.	4	2		2
<i>Разом за змістовим модулем 2</i>	44	10	8	26
Усього годин	90	20	16	54

5. Темі практичних занять

№ з/п	Тема	Кількість годин
1	Практична робота 1. Ізогісичні перетворення.	2
2	Практична робота 2. Неізогісичні перетворення.	2
3	Практична робота 3. Крос-сполучення як синтетичний метод.	2
4	Практична робота 4. Реакції карбонільних сполук.	2

5	Практична робота 5. Відомі методи одержання циклопропанів.	2
6	Практична робота 6. Відомі методи одержання циклобутанів.	2
7	Практична робота 7. Відомі методи одержання циклопентанів.	2
8	Практична робота 8. Відомі методи одержання циклогексанів.	2
	Разом	16

6. Самостійна робота

№ з/п	Тема	Кількість годин
1	Іменні реакції в органічній хімії.	4
2	Карбаматний захист аміногрупи.	6
3	Епоксидування за Ши. Окиснення за Тамао-Флемінгом.	6
4	Реакція купратних реагентів з епоксидами та лактонами. Карбокупрування алкінів.	6
5	Реакція Бейліса-Хілмана: механізм, умови. Реакція Штеттера.	6
6	Енантіоселективне циклопропанування за Евансом. Енантіоселективне циклопропанування за Девісом.	6
7	Реакція де Майо. Внутрішньомолекулярне фотохімічне [2+2] циклоприсєднання за участі α,β -ненасичених сполук. Правило \square п'яти \square . Внутрішньомолекулярне фотохімічне [2+2] циклоприсєднання: каталіз трифлатом міді (I).	6
8	Синтез циклопентанів реакціями вплинення вінілкарбенів.	6
9	Катіонні циклізації 1,5-полієнів; умови, вирішення проблеми регіоселективності.	6
10	Крос-метатезис алкенів.	2
	Разом	54

7. Методи та засоби навчання

Лекційні, практичні заняття при підготовці до яких ведеться самостійна робота з літературними джерелами, науковими публікаціями.

8. Форма підсумкового контролю успішності навчання – залік

9. Методи та засоби діагностики успішності навчання

- модульні контрольні роботи;
- оцінювання практичних робіт;
- самостійна робота.

10. Розподіл балів, які отримують аспіранти та критерії оцінювання

Поточний контроль (max = 40 балів)								Модульний контроль (max = 60 балів)		Сума
Модуль I (оцінювання практичних робіт)								Модуль 2 (контрольні опитування)		
Змістовий модуль I				Змістовий модуль II				ЗМ I	ЗМ II	
П.р.1	П.р.2	П.р.3	П.р.4	П.р.5	П.р.6	П.р.7	П.р.8	МКР 1	МКР 2	
5	5	5	5	5	5	5	5	30	30	
40								60		100

Шкала оцінювання (національна та ECTS):

Сума балів за всі види навчальної діяльності	Оцінка ECTS	Оцінка за національною шкалою
90 – 100	A	Відмінно
82 – 89	B	Добре
75 - 81	C	
67 - 74	D	Задовільно
60 - 66	E	
51 – 59	Fx	Незадовільно

11. Методичне забезпечення

1. Лабораторные работы по органической химии: учеб. изд. / Под ред. О.Ф. Гинзбурга. М.: Высш. шк., 1987. –295 с.
2. Органический синтез: учеб. изд. / Под ред. Н.В. Васильевой. М.: Просвещение, 1979. –256 с.

12. Список джерел

1. Матъе Ж., Панико Р., Вейль-Рейналь Ж. Изменение и введение функций в органическом синтезе: учеб. изд. / Ж. Матъе, Р. Панико, Ж.М. Вейль-Рейналь. -М.: Мир, 1980. – 221 с.
2. Мандельштам Т.В. Стратегия и тактика органического синтеза: учеб. изд. / Т.В. Мандельштам. –Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1989. – 174 с.

3. Глубіш П.А. Органічний синтез: навч. посіб. / П.А. Глубіш.–К.: ІЗМН, 1997.-320 с.
4. Маки Р., Смит Д. Путеводитель по органическому синтезу: учеб. изд. / Р. Маки, Д. Смит. – М.: Мир, 1985. – 256 с.
5. Бочков А.Ф., Смит В.А. Органический синтез: учеб. изд. / А.Ф. Бочков, В.А.Смит. – М.: Мир, 1987. – 187 с.
6. Смит В., Бочков А., Кейпл Р. Органический синтез. Наука и искусство: учеб. изд. / В.Смит, А. Бочков, Р.Кейпл. – М.: Мир, 2001. –208 с.
7. Ласло П. Логика органического синтеза: учеб. изд. / П. Ласло М.: Мир, 1998; Т. 1, 2.
8. Черных В.П., Грищенко И.С., Лозинский М.О., Коваленко З.И. Общий практикум по органической химии: учеб. изд. / В.П. Черных, И.С. Грищенко, М.О. Лозинський и др. - Х.: Изд-во НФАУ, 2002. –518 с.
9. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии: В 2-х кн.: учеб. изд./ А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. –М.: Химия, 1974.
10. Нейланд О.Я. Органическая химия: учеб. изд. / О.Я. Нейланд. –М.: Высшая школа, 1990. -750 с.