

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України  
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
Інститут природничих наук  
Кафедра неорганічної та фізичної хімії

«Затверджено»

Проректор з навчальної роботи

\_\_\_\_\_ (Чобанюк В. М.)

«\_\_\_» січня 2012 р.

Є.Р.Лучкевич

**НАВЧАЛЬНА ПРОГРАМА**  
**курсу «МЕХАНІЗМИ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ»**  
для студентів напрямку «Хемія»

Затверджено  
на засіданні науково-  
методичної ради Інституту  
природничих наук  
(протокол №1 від 12.01.2012р.)  
Голова ради \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_ (професор Грицуляк Б.В.)  
«12» січня 2012р.

Затверджено  
на засіданні  
кафедри неорганічної та  
фізичної хімії (протокол №5 від  
15.12.2011р.)  
Завідувач кафедри \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_ (професор Сіренко Г.О.)  
«12» січня 2012р.

УДК 547.(075.8)

**Лучкевич Є.Р.** Навчальна програма курсу «Механізми органічних реакцій». – Методична розробка. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2011. – 12 с.

Репрезентовано навчальну програму курсу «Механізми органічних реакцій». Програма містить теоретичну частину та програму практичних занять.

Навчальна програма призначена для підготовки студентів за спеціальністю «Хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 14.

**Рецензент**

**Матківський М.П.** – кандидат технічних наук, доцент катедри неорганічної і фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

© Катедра неорганічної та фізичної хемії  
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника  
© Лучкевич Євген Романович

## Передмова

Сучасний підхід до великої кількості фактів, які складають основу органічної хімії, базується на вивченні механізмів хімічних реакцій. Головна перевага такого підходу полягає в тому, що опираючись на невелику кількість основних типів хімічних реакцій, вдається пояснити і пов'язати між собою велику кількість відомих реакцій і передбачити хід нових реакцій.

Високий рівень знань з цього предмету забезпечує майбутньому фахівцю можливість найкращого засвоєння наступних дисциплін професійного спрямування та кваліфікованого вирішення питань, пов'язаних зі швидко зростаючим прогресом теоретичних досліджень, синтезом нових хімічних сполук і розширенням можливостей їх застосування, потребами новітніх технологій.

Програма курсу містить перелік основних питань з органічної хемії, які необхідні майбутнім фахівцям і призначена для студентів третього курсу спеціальності «Хемія» (5 семестр). Основний матеріал викладений у лекціях та засвоюється на практичних заняттях. Вивчення курсу завершується іспитом.

До іспиту допускається студент, який за результатами поточного оцінювання набрав щонайменше 25 балів. У білеті міститься не менше чотирьох запитань, на які студенту слід дати письмову відповідь. У разі тестових завдань, кількість запитань повинна бути не меншою 25.

## Теоретична частина

### 1. Структура, реакційна здатність і механізми реакцій

1.1. Атомні орбіталі.

1.2. Гібридизація.

1.3. Утворення зв'язків у сполуках карбону

Одинарні, подвійні та потрійні зв'язки карбон-карбон. Зв'язки карбон-окисген та карбон-нітроген, Спряження, ароматичність, умови делокалізації електронів.

1.4. Ефекти замісників.

Індукційний та мезомерні ефекти. Статичні, динамічні та кінетичні фактори. Зверхспряження. Електронегативність.

### 2. Енергетика, кінетика та дослідження механізмів реакцій

2.1. Енергетика реакцій.

2.2. Кінетика реакцій.

Швидкість реакції і вільна енергія активації. Кінетика, поняття про стадію, що лімітує швидкість реакції. Кінетичний і термодинамічний контроль. Дослідження механізмів реакцій. Ідентифікація продуктів реакції. Ізотопні ефекти. Ідентифікація проміжних сполук. Стеричні ефекти.

### 3. Основні типи хімічних реакцій органічних речовин

Елементарний акт реакції. Реакційний центр. Механізм реакції. Реакції заміщення, приєднання, відщеплення (елімінування), ізомеризація і перегрупування. Гетеролітичні (йонні) та гомолітичні (радикальні) реакції. реагент і субстрат. Електрофіли і нуклеофіли. Реакції окислення і відновлення. Змішані типи реакцій.

### 4. Сила кислот і основ

4.1. Кислоти.

$pK_a$ , як показник кислотності. Кислотність органічних сполук. Вплив розчинника. Незаміщені аліфатичні кислоти. Заміщені аліфатичні кислоти. Феноли. Ароматичні карбонові кислоти. Дикарбонові кислоти. Залежність  $pK_a$  від температури.

## 4.2. Основи.

$pK_b$ ,  $pK(BH^+)$  і  $pK_a$ . Аліфатичні основи. Ароматичні основи. Гетероциклічні основи. Кислотно-основний каталіз. Специфічний і загальний кислотний каталіз. Специфічний і загальний основний каталіз.

## 5. Нуклеофільне та електрофільне заміщення біля насиченого атома карбону

### 5.1. Нуклеофільне заміщення.

Кінетика і механізм реакції. Вплив розчинника. Вплив структури реагуючих сполук. Стереохімічні аспекти механізмів реакцій. Механізм  $S_N2$ . Обернення конфігурації. Визначення відносної конфігурації. Механізм  $S_N1$ . Рацемізація. Конкуренція механізмів. Механізм  $S_Ni$ . Вплив нуклеофілів і нуклеофугів. Нуклеофіли. Нуклеофуги. Інші реакції нуклеофільного заміщення.

### 5.2. Електрофільне заміщення.

Електрофільне заміщення в аліфатичному ряду. Механізм  $S_E1$ . Механізм  $S_E2$  (з фронту). Механізм  $S_E2$  (з тилу). Механізм  $S_Ei$ . Електрофільне заміщення біля атома нітрогену. Приклади реакцій нуклеофільного заміщення.

## 6. Карбокатиони, електрондефіцитні атоми нітрогену оксигену та їхні реакції

### 6.1. Методи утворення карбокатионів.

Гетеролітичний розпад нейтральних частинок. Приєднання катіонів до нейтральних часток. Утворення карбокатионів з інших катіонів. Стабільність і структура карбокатионів.

### 6.2. Реакції за участю карбокатионів.

Перегрупування карбокатионів. Перегрупування без зміни карбонового скелету. Алільне перегрупування. Перегрупування зі зміною скелету. Неопентильні перегрупування. Пінаколінове перегрупування. Стереохімія перегрупувань. Перегрупування Вольфа. Катіони діазонію. Міграція до електрондефіцитного атома нітрогену. Реакції Гофмана, Курціуса, Лоссена і

Шмідта. Перегрупування Бекмана. Міграція до електронодефіцитного атома кисню. Окислення кетонів за Байєром-Віллігером. Перегрупування пероксидів.

## **7. Електрофільне і нуклеофільне заміщення в ароматичних системах**

### 7.1. Електрофільна атака бензену.

$\pi$ - і  $\sigma$ -Комплекси. Нітрування. Галогенування. Сульфування. Реакції Фріделя-Крафтса (алкілування і ацилування). Азосполучення. Електрофільна атака монозаміщених бензолів. Електронні ефекти замісників. Фактори парціальних швидкостей і селективність. Співвідношення *орто*- , *пара*- і *мета*-ізомерів під час електрофільного заміщення. Кінетичний і термодинамічний контроль. Електрофільне заміщення в інших ароматичних системах.

### 7.2. Нуклеофільне заміщення в ароматичних системах.

## **8. Електрофільне і нуклеофільне приєднання по зв'язку C=C.**

### 8.1. Електрофільне приєднання.

Приєднання галогенів. Вплив замісників на швидкість приєднання. Орієнтація приєднання. Інші реакції приєднання. Приєднання галогенпохідних. Гідратація. Приєднання карбокатионів. Гідроксилування. Гідрування. Озоноліз. Приєднання до спряжених дієнів.

### 8.2. Нуклеофільне приєднання.

Ціанетилювання. Реакція Міхаеля.

### 8.3. Приєднання до системи зв'язків C=C-C=O.

Приєднання спиртів. Приєднання тіолів. Приєднання ціанідів. Приєднання іона  $\text{HSO}_3^-$  і інших іонів. Реакції за участю гідрид-іонів. Йони комплексних гідридів металів. Реакція Мейєрвейна - Понндорфа.

### 8.3. Періциклічне приєднання.

Реакція Дільса-Альдера. Гідрування.

### 8.4. Реакції приєднання-відщеплення.

Реакції з похідними амоніаку. Приєднання нуклеофілів з вуглецевим центром. Взаємодія з реактивами Грін'єра і металорганічними сполуками. Приєднання ацетиленід-іонів. Реакції з іншими аніонами. Альдольна конденсація. Приєднання нітроалканів. Реакція Перкіна. Складноєфірна конденсація Кляйзена. Бензойна конденсація. Реакція Віттіга.

8.5. Реакції приєднання-відщеплення похідних карбонових кислот.

Приєднання реактивів Грін'єра і інших металорганічних сполук. Реакції з іншими нуклеофільними реагентами. Реакції, що каталізуються кислотами.

8.6. Приєднання по звязку  $C=N$ .

## **9. Реакції відщеплення (елімінування)**

1,2-елімінування ( $\beta$ -елімінування). Механізм E1. Механізм E2 та його стереоспецифічність. Орієнтація елімінування за механізмом E2. Правила Зайцева і Гофмана. Конкуренція реакцій елімінування і заміщення. Вплив активуючих груп. 1,1-елімінування ( $\alpha$ -елімінування). *Цис*-елімінування.

## **10. Карбаніони та їх реакції**

10.1. Утворення карбаніонів.

Стабілізація карбаніонів. Конфігурація карбаніонів. Карбаніони і таутомерія. Механізми таутомерних перетворень. Швидкість таутомеризації. Положення рівноваги і будова таутомерів.

10.2. Реакції карбаніонів.

Реакції приєднання. Карбоксилювання. Реакції елімінування. Декарбоксилювання. Реакції заміщення. Реакції карбаніонних нуклеофілів. Реакції Реймера-Тімана. Перегрупування. Реакції окиснення. Галогенування кетонів.

## **11. Радикали та їх реакції**

11.1. Утворення радикалів.

Фотоліз. Термоліз. Окисно-відновні реакції. Методи знаходження радикалів. Просторова будова і стабілізація радикалів.

11.2. Реакції радикалів.

Реакції приєднання. Приєднання галогенів. Приєднання гідрогенброміду.  
Інші реакції приєднання. Вінільна полімеризація.

Реакції заміщення. Галогенування. Автоокислення. Ароматичне заміщення. Перегрупування.

Бірадикали.

## **12. Інші типи реакцій.**

12.1. Періциклічні реакції.

12.2. Окисно-відновні реакції.

12.3. Карбени та реакції з їх участю.



## Практична частина

1. Проведення реакцій за мономолекулярним нуклеофільним механізмом  $S_N1$ .
2. Проведення реакцій за бімолекулярним нуклеофільним механізмом  $S_N2$ .
3. Приклади реакцій нуклеофільного заміщення:
  - а) утворення тетраалкіламонію;
  - б) розклад солей діазонію;
  - в) утворення алкілгалогенідів;
  - г) утворення етерів;
  - д) утворення естерів.
4. Приклади електрофільного заміщення в ароматичних системах:
  - а) за механізмом  $S_E1$ ;
  - б) за механізмом  $S_E2$ .
5. Розклад етерів за кислотним каталізом.
6. Перегрупування карбаніонів:
  - а) алільне;
  - б) неопентильне;
  - в) пінаколінове;
  - г) перегрупування Вольфа.
7. Електрофільне заміщення в нафталені та піридині.
8. Відщеплення по Зайцеву і Гофману;
9. Реакції карбаніонів:
  - а) алкілування;
  - б) взаємодія з реактивами Грін'єра.
10. Декарбоксілювання та перегрупування карбаніонів.
11. Реакції з участю радикалів.

## **Вимоги до іспиту**

Оцінювання студентів проводиться за накопичувальною системою. Максимальна кількість балів, які студент може набрати впродовж навчального семестру складає – 100 балів. Підсумкова оцінка обчислюється як сума поточного оцінювання (до 50 балів) і оцінки за іспит (до 50 балів)

Поточне оцінювання включає контрольну роботу (модуль 1), яка оцінюється з розрахунку 40 балів, та підсумкової оцінки за практичний курс, який оцінюється з розрахунку 10 балів.

Студенти, які за результатами поточного оцінювання набрали менше 25 балів до іспиту не допускаються.

Іспит може проходити як тестове завдання або як контрольна письмова робота. Якщо іспит проходить як тестове завдання, кількість запитань повинна бути щонайменше 25. Кількість балів за правильний розв'язок тестів вказується для кожного завдання.

Якщо іспит проходить у режимі контрольної роботи, кількість запитань кількість запитань повинна біти чотири і більше. Кожне питання оцінюється за десятибальною шкалою, а сумарна оцінка перераховується з розрахунку отримання суми балів до 50.

За необхідності уточнення результатів оцінювання або за вимогою студента, іспит може бути доповнений співбесідою.

## Рекомендована література

1. Сайкс П., Механизмы реакций в органической химии. – М.: Химия, 1991. – 447 с.
2. Марч Дж., Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. В 4 т. – М.: Мир, 1987. – т.1 381 с., т.2 504 с., т.3 459 с., т 4 468 с.
3. Ли Дж. Дж., Именные реакции. Механизмы органических реакций. – М.: БИНОМ, 2006. – 456 с.
4. Ким А.М., Органическая химия. – Новосибирск: Сибирское университетское издат., 2002 – 971 с.
5. Терней Ф. Современная органическая химия. – М.: Мир, 1981. – 678 с.
6. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. – М.: Химия, 1981. – 739 с.
7. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. – М.: Издание московского университета, 1975. – 419 с.
8. Carey, F.A., Sundberg R.J., Advanced organic chemistry. Part A: Structure and Mechanisms. – New York: Kluwer Academic, 2001 – 823 p.
9. Clayden Y., ets., Organic Chemistry. – Oxford: University Press, 2008. – 1512 p.
10. Дашевский В.Г., Конформация органических молекул. – М.: Химия, 1974. – 432 с.
11. Днепровский А.С., Темникова Т.И., Теоретические основы органической химии. – Л.: Химия, 1979. – 515 с.
12. Жданов Ю.А., Теория строения органических соединений. – М.: Высшая школа, 1971. – 288 с.
13. Коптюг В.А., Аренониеиевые ионы. – Новосибирск: Наука, 1983. – 269 с.
14. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М., Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. – М.: Химия, 1986. – 246 с.



