

Київський університет імені Тараса Шевченка

Нормативні курси спеціальних хімічних дисциплін

*Довідник для студентів і викладачів
хімічного факультету
кафедри органічної хімії*

Київ
Видавничо-поліграфічний центр
“Київський університет”
2005

Нормативні курси спеціальних хімічних дисциплін. Довідник для студентів і викладачів хімічного факультету кафедри органічної хімії / Упорядники М.С.Слободяник, С.А.Неділько та ін. – К. : ВПЦ “Київський університет”, 2005. –

Затверджено радою
хімічного факультету

Збірник включає програми ... нормативних курсів спеціальній хімічній хімічних дисциплін, що викладаються студентам кафедри органічної хімії, хімічного факультету Київського університету ім. Тараса Шевченка.

У квадратних дужках міститься матеріал, який можна розглядати як додатковий. У списках літератури наведено навчальні та наукові матеріали, наявні в бібліотеці Київського університету.

Вживана у цьому Збірнику наукова хімічна термінологія пройшла апробацію та затверджена на Національній комісії з хімічної термінології та номенклатури і Термінологій комісії з природничих наук Київського університету ім. Тараса Шевченка.

Науковий редактор С.А.Неділько
©Київський університет ім. Тараса Шевченка, 2005

Зміст

3 курс

1. „**Асиметричний синтез**” (для студентів третього курсу спеціалізації органічна хімія).
2. “**Аналіз органічних сполук**” (для студентів третього та четвертого курсів спеціалізації органічна хімія та хімія природних сполук).
3. “**Аналіз органічних сполук**” (спецпрактикум) (для студентів третього та четвертого курсів спеціалізації органічна хімія та хімія природних сполук).
4. “**Хімія гетероциклічних сполук**” (для студентів третього курсу).
5. “**Хімія вуглеводів**” (для студентів третього курсу спеціалізації хімія природних сполук).
6. “**Комп’ютери в наукових дослідженнях**” (для студентів третього курсу спеціалізації органічна хімія).
7. “**Хімія лікарських засобів**” (для студентів третього курсу кафедри органічної хімії).
8. “**Механізми органічних реакцій**” (для студентів четвертого курсу спеціалізації хімія природних сполук).
9. “**Номенклатура і термінологія в органічній хімії**” (для студентів третього курсу).
10. “**Сtereoхімія природних сполук**” (для студентів третього курсу спеціалізації хімія природних сполук).
11. “**Сtereoхімія**” (для студентів третього курсу спеціалізації органічна хімія).

4 курс

12. “**Хімія алкалоїдів**” (для студентів четвертого курсу спеціалізації хімія природних сполук).
13. “**Хімія білка**” (для студентів четвертого курсу спеціалізації хімія природних сполук).
14. “**Хімія білка**” (для студентів четвертого курсу спеціалізації органічна хімія).
15. “**Методи синтезу та дослідження природних сполук**” (для студентів четвертого курсу спеціалізації хімія природних сполук).
16. “**Низькомолекулярні біорегулятори**” (для студентів четвертого курсу спеціалізації хімія природних сполук).
17. “**Методи виділення та дослідження природних сполук**” (для студентів четвертого курсу спеціалізації хімія природних сполук).
18. “**Фізичні методи дослідження природних сполук**” (для студентів четвертого курсу спеціалізації хімія природних сполук).
19. “**Механізми органічних реакцій**” (для студентів четвертого курсу).
20. “**Основи матеріалознавства**” (для студентів четвертого курсу).
21. “**Методи дослідження та синтезу органічних сполук**” (для студентів четвертого курсу спеціалізації органічна хімія).

5 курс

22. “**Новітні фізичні методи дослідження органічних сполук – ЯМР**” (для студентів п’ятого курсу)
23. “**Хімія природних та модифікованих ізофлавоноїдів**” (для студентів п’ятого курсу спеціалізації хімія природних сполук).

24. **“Хімія ліпідів”** (для студентів-магістрів п’ятого курсу).
25. **“Біоорганічна хімія”** спецпрактикум (для студентів п’ятого курсу спеціалізації хімія природних сполук).
26. **“Методи синтезу органічних сполук”** (для студентів п’ятого курсу).
27. **“Хімія нуклеїнових кислот”** (для студентів п’ятого курсу).

Програма спецкурсу
„Асиметричний синтез”

для студентів третього курсу
спеціалізації органічна хімія
(34 години)

Детермінація поняття «асиметричний синтез». Об'єктивні і суб'єктивні причини розвитку асиметричного синтезу. Історичні відомості. Сучасна стадія розвитку асиметричного синтезу. Місце асиметричного синтезу у системі хімічних та загальнонаукових знань.

Види селективності в хімії. Субстрактна діастерео- та енантіоселективність. Кінетичне розщеплення. Продуктоселективність. Кінетика та термодинаміка стереоселективних реакцій.

Види асиметричної індукції. Оптично активні центри у субстратах, реагентах, каталізаторах. Допоміжні групи для асиметричної індукції. Класифікація. Визначні приклади з сучасної хімічної літератури.

Абсолютний асиметричний синтез. Історичні відомості та приклади таких процесів.

Діастереоселективне відновлення C=O зв'язку. Правило Крама. Модель Фелкіна – Анча. Кут Бюргі – Дюніса (Burgi - Dunitz). Альтернативні моделі перехідних станів (ПС). Приклади реакцій, що добре описуються в рамках вказаної моделі.

Реакції відновлення у разі можливості координації нуклеофільного реагента за атомом кисню. Модель Хоука. Приклади реакцій, що добре описуються в рамках вказаної моделі.

Діастереоселективне відновлення C=O зв'язку у циклічних сполуках. Моделі перехідних станів. Вплив об'єму бета-замісника та нуклеофілу. Реакції відновлення функціоналізованих кетонів та альдегідів, дикарбонільних сполук, бета-кетоестерів, бета-кетоамідів, бета-кетосульфоксидів.

Енантіоселективне відновлення кетонів та альдегідів. Енантіоселективні реагенти та допоміжні реагенти. Видатні приклади з літератури.

Каталітичне асиметричне гідрування подвійного C=C зв'язку. Каталізатор Уілкінсона. Два типи його подальших модифікацій для асиметричних реакцій. Синтези фосфінових та дифосфінових лігандів та їх комплексів. Гіпотези будови ПС при відновленні. Рутенієві каталізатори, їх відміна від родієвих. Каталізатори, що іммобілізовані на поверхні.

Асиметричне гідрування ненасичених кислот. Праці Нойорі. Асиметричне гідрування циклічних енамідів, прохіральних алілових та гомоалілових спиртів, функціоналізованих кетонів, супряжених дієнів. Приклади подвійної асиметричної індукції при гідруванні дієнів та інших сполук. Каталізатори Циглера – Натта для гідрування нефункціоналізованого подвійного зв'язку.

Каталітичне гідросилілування, гідроборування та гідроалюмініування подвійних C=C, C=O та C=N груп.

Реакції стереоселективного окиснення: енантіо- та діастереоселективне окиснення. Епоксидування хіральними окисниками. Хіральні каталізатори.

Стереоселективний синтез амінокислот. Приклади реакцій, що проходять з високою стереоселективністю. Видатні імена хіміків та наукових шкіл у синтезі амінокислот.

Перециклічні процеси. Каталітичні і некаталітичні реакції $[4+2]\pi$ циклоприєднання. Найбільш вдалі допоміжні групи. Реакції гетеродієнів та гетеродієнофілів. Огляд успіхів у цьому напрямку за останні 10-15 років.

Асиметрична індукція у реакціях $[3+2]\pi$ та $[2+2]\pi$ циклоприєднання. Стереоселективне приєднання карбенів.

Перенос хіральності у сигматропних перегрупуваннях. Біометичні полієнові циклізації.

Список літератури

- 1) Ногради М. Стереоселективний синтез. - М: "Мир", 1989, с.406
- 2) Gawley R.E. Principles of Asymmetric Synthesis// Tetrahedron Organic Chemistry Series.-Vol.14.-Pergamon.-P.372.
- 3) Seyden-Penne J. Reductions by the Alumino- and Borohydrides in Organic Synthesis.-Wiley-VCH.-P.224.
- 4) Seyden-Penne J. Reductions par les alumino- et borohydrides en synthese organique.-Paris, 1988.
- 5) Jurczak J., Bauer T., Chapuis C. Hetero $[4+2]$ Cycloaddition.//Houben-Weyl.-Vol.E 21.-P.2905-2952.
- 6) Jurczak J., Bauer T., Chapuis C. Formation of C-C Bonds by Pericyclic Reaction //Houben-Weyl.-Vol.E 21.-P.2735-2771.
- 7) Seyden-Penne J. Chiral Auxiliaries and Ligands in Asymmetric Synthesis.-New York: John Wiley.-P.716.
- 8) Eliel E.L., Wilen S. H. Stereochemie des composes organiques.-Technique & Documentation, 1996. -P.1312.
- 9) Eliel E.L., Wilen S. H. Stereochemistry of Organic Compounds.-John Wiley, Inc.-1994.

Додаткова література

- 10) Книжки з стереохімії (Ковтуненко В.О. „Загальна стереохімія”; Потапов М.С. „Сtereoхимия”; Ногради „Stereoхимия”).
- 11) Войтенко З.В., Корнілов М.Ю., Сунцова І.П., Ягупольська Л.Н., Ягупольський Л.М. “Видатні імена в історії вітчизняної науки: С.М. Реформатський та його знаменита реакція” -Київ: Київський університет. - 1996.
- 12) Сучасні огляди та публікації з асиметричного синтезу за розділами.

Упорядник – **Войтенко Зоя Всеволодівна**, канд. хім. наук, доцент.

Програма спецкурсу "Аналіз органічних сполук"

для студентів третього та четвертого курсів
спеціалізації органічна хімія та хімія природних сполук
(72 години)

I. Відмінності якісного та кількісного аналізу органічних сполук від аналізу неорганічних речовин. Мікрометоди аналізу, аналіз сумішей та індивідуальних речовин.

1.1. Підготовка органічної речовини до аналізу. Найважливіші методи очистки органічних речовин: перекристалізація, перегонка, возгонка хроматографічні методи. Контроль чистоти та індивідуальності органічних речовин: визначення фізичних констант - температури топлення, температури кипіння, питомої ваги, показника заломлення. Фактори, що впливають на точність та достовірність визначення фізичних констант. Хроматографічні методи: газова хроматографія, адсорбційна хроматографія, розподільча хроматографія. Спектральні методи дослідження - ядерний магнітний резонанс, інфрачервона спектроскопія, спектроскопія в УФ та видимій області. Визначення молекулярної ваги за Растром та мас-спектрометрично.

1.2. Елементний аналіз. Якісний елементний аналіз органічних речовин. Визначення карбону, гідрогену, нітрогену, сульфуру, галогенів, специфічні реакції виявлення галогенід-іонів, виявлення сіліцію, фосфору, бору, металів в органічних сполуках. Кількісний елементний аналіз. Методи й обладнання. Визначення карбону, гідрогену, кисню, нітрогену, сульфуру, галогенів, фосфору, сіліцію та бору. Границі застосування і точність методів кількісного аналізу. Порівняльна характеристика різних методів. Сучасні методи кількісного визначення органічних речовин; принципи роботи різних аналізаторів.

2. Ідентифікація органічних речовин. Основні задачі ідентифікації органічних речовин. Ідентифікація органічних речовин, раніше описаних у хімічній літературі, та невідомих. Ідентифікація природних сполук. Техніка безпеки при роботі з невідомими речовинами.

2.1. Ідентифікація невідомих речовин. Попередні дослідження. Органолептичні методи аналізу. Проба на горючість. Визначення фізичних констант. Класифікація органічної речовини за розчинністю: фактори, що впливають на розчинність органічних речовин. Полярність та розчинність у різних розчинниках, теорія кислотно-основної розчинності, класи розчинності та їх значення для ідентифікації органічних речовин.

Фізичні методи дослідження органічних речовин. Загальна характеристика методів, взаємодія випромінювання з речовиною, енергетичні характеристики різних методів спектроскопії, чутливість і розподільча здатність методу. Застосування мас-спектрометрії для ідентифікації речовини: кореляція між молекулярною структурою та мас-спектрами, таблиці масових чисел, співвідношення ізотопів. Застосування методів коливальної спектроскопії для якісного та кількісного аналізу: специфічність коливальних спектрів, найважливіші характеристичні смуги поглинання різних функціональних груп, область "відбитків пальців". Застосування електронних спектрів у якісному, структурному та кількісному аналізі, специфіка електронних спектрів поглинання різних класів органічних речовин, використання ізобестичної точки в аналізі. Застосування спектрів ЯМР у хімії: структурний аналіз, вивчення обмінних процесів, та процесів, що протікають надзвичайно швидко, (хімічного обміну ядер, внутрішнього обертання), порівняння методу ЯМР з іншими методами, його переваги та обмеження. Умови ЕПР, визначення вільних радикалів і інших парамагнітних центрів. Газорідина хроматографія.

2.2. Груповий функціональний аналіз. Якісне визначення різних функціональних груп: вуглеводні різних класів, галогенопохідні різних класів, спирти, альдегіди, кетони, феноли, багатоатомні спирти, єнолы та епоксисполуки, етери та естери,

карбоніві кислоти та їхні солі, амідн карбонових кислот, ангідриди і галогенангідриди карбонових кислот, аміни і гідразини, солі четвeртинних амонієвих основ, гетероциклічні нітрогеновмісні сполуки, азо- і азоксисполуки, нітросо- і нітросполуки, меркаптани і тіокетони, органічні ціанати, тіоціанати, ізоціанати та ізотіоціанати, сульфоксиди, сульфони, сульфокислоти, органічні пероксиди, нітрили карбонових кислот, сульфаміди.

Кількісний функціональний аналіз. Методи та апаратура. Визначення ступеня ненасиченості, визначення активного гідрогену, визначення карбонільних груп, визначення карбонових кислот, визначення естерних груп, визначення аміногруп.

Виявлення мікрокількостей деяких важливих органічних речовин: метанолу, ацетону, ацетальдегіду, етанолу, ферментів, білків, стероїдів, аскорбінової кислоти, лимонної кислоти, молочної кислоти, фенолу, сечовини, піридину, хініну, ціану, хлороформу, сахарину, саліцилової кислоти, пірогалолу, хлоралу.

Список літератури

Основний

Мазор Л. Методи органічного аналізу. - М, 1986. - 555 с.

Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д., Морріл Т. Ідентифікація органічних сполук. - М., 1983. - 674 с.

Клімова В.А. Основні мікрометоди аналізу органічних сполук. -М., 1975.-205 с.

Додатковий

Губен-Вейль. Методи аналізу. - М., 1967. - С. 17-254, 265-371, 429-469, 804-837.

Сільверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрична ідентифікація органічних сполук. - М., 1977. - 579 с.

Упорядники - **Воловенко Юліан Михайлович**, д-р хім. наук, професор, **Іщенко Валентина Василівна**, канд. хім. наук, доцент.

Програма спецпрактикуму "Аналіз органічних сполук"

для студентів третього та четвертого курсів
спеціалізації органічна хімія та хімія природних сполук

1. Правила роботи в аналітичній лабораторії та техніка безпеки. Правила ведення робочого журналу. Техніка зважування та правила роботи з мікровагами.

2. Основні методи елементного мікроаналізу органічних сполук.

а) Визначення карбону та гідрогену

Макрометод Лібіха. Метод Прегля. Визначення карбону "мокрим" методом. Методи спалення органічних сполук: спалення у човнику, у пробірці та в

напівзамкненій зоні. Визначення карбону та гідрогену у швидкому струмі кисню (спалення з піролізом сполук, що містять елементи, які можуть утворювати попіл, у прямій трубці з відводом). Апаратура. Реактиви. Підготовка апаратів перед збіркою системи (система подачі й очищення кисню, наповнення катазаторної трубки, трубки для спалення, апарати для поглинання води та вуглекислого газу, апарат для поглинання окислів азоту). Визначення карбону та гідрогену у швидкому струмі кисню (спалення зі спалахом). Визначення карбону та гідрогену в сполуках, що містять кисень, нітроген, сульфур, галогени та ін. елементи. Автоматичні аналізатори для визначення карбону та гідрогену. Ультрамiкрометоди.

б) Визначення нітрогену

Газометричне визначення нітрогену (метод Дюма). Апаратура (система для подачі і одержання CO_2 , трубка для спалення та азотометр.) Апарат Кіппа. Модифікований спосіб газометричного визначення нітрогену. у якому спалення відбувається у напівзамкнутій зоні спалювальної трубки.

Визначення нітрогену у вигляді амоніаку (метод Кьельдаля, метод Тер-Мейлена). Одночасне визначення нітрогену та гідрогену за методом Вурцшміта. Порівняльна характеристика методів. Аналіз речовин, здатних утворювати стійкі сполуки карбону з нітрогеном.

Прилади для автоматичного визначення нітрогену.

в) Визначення галогенів

Окиснювальні методи Каріуса, Прегля, Вурцшміта. Колбовий метод визначення галогенів (Шонігера).

Визначення йоду за методом Лейперта. Визначення галогенів за методом Мазора з використанням процесу пірогідролізу. Метод Володіної. Визначення галогенів методом сплавлення з лужними реагентами в мікробомбі.

Методи відновлення: метод Степанова, Тер-Мейлена.

Визначення фтору. Визначення галогенів в автоматичних пристроях.

г) Визначення сульфур

Методи Каріуса, Вурцшміта. Колбовий метод визначення сульфур (Шонігера).

Визначення сульфур методом сплавлення з лужними реагентами в мікробомбі. Метод Тер-Мейлена. Визначення сульфур в автоматичних пристроях.

3. Головні методи функціонального аналізу органічних сполук.

а) Визначення активного гідрогену

Газометричне визначення активного гідрогену. Мікрометод Терентьєва. Апаратура, підготовка речовин, хід визначення, розрахунок. Мікрометод визначення активного гідрогену з алюмогідридом літію. Порівняльна характеристика методів. Визначення гідроксильних груп у спиртах та фенолах ацилюванням; з допомогою фенілізоціанату. Визначення активного гідрогену в амінах за допомогою реакції діазотування, азосполучення. Метод Ван-Слайка.

б) Визначення карбонільної групи

МікрОВизначення вмісту карбонільних груп за методу Штрахе -Фалькенгаузена. Визначення альдегідів за допомогою димедону. Визначення карбонільної групи методом оксимування. Реактиви, хід визначення. Визначення альдегідів і кетонів за допомогою фенілгідразину, 2,4-динітрофенілгідразину, гідроксиламіну, борогідриду натрію. Визначення альдегідів у присутності кетонів.

4. Ідентифікація органічних сполук.

а) Попередні дослідження невідомих сполук. Агрегатний стан: колір, запах, проба на прожарювання, хроматографічне дослідження, перевірка чистоти.

б) Визначення фізичних властивостей

Температура топлення. Температура замерзання. Температура кипіння. Питома вага. Показник заломлення. R_f . ІЧ - та ПМР-спектри.

в) Мікрометоди якісного елементного аналізу. Сплавлення органічних сполук з металами, визначення карбону, нітрогену, сульфуру та галогенів.

г) Класи розчинності

Визначення розчинності. Розчинність у воді, ефірі, 5-процентному водному розчині соляної кислоти, 5-процентному водному розчині гідроксиду натрію, фосфорній кислоті та концентрованій сірчаній кислоті. Границі між класами розчинності.

д) Застосування хімічних реакцій для класифікації

Вибір реакцій для класифікації.. Сполуки класів S_1 ; S_A ; S_B ; S_2 . Сполуки класу В. Сполуки класів A_1 та A_2 . Сполуки класів N_1 , N_2 , MN, I.

Застосування даних ІЧ-, ПМР-, мас-спектрометрії для класифікації.

е) Одержання похідних

Ацеталі. Галогенангідриди та ангідриди кислот. Кислоти. Солі. Спирти. Альдегіди і кетони. Амідні та іміди. Первинні і вторинні аміни. Третинні аміни. Амінокислоти. Вуглеводи і глюкозиди. Естери. Ароматичні етери. Галогенопохідні етиленових вуглеводнів. Галогенопохідні парафінів та циклопарафінів. Галогенопохідні ароматичних вуглеводнів. Ароматичні вуглеводні. Парафіни і циклопарафіни. Ненасичені вуглеводні. Меркаптани, нітрили. Нітросполуки. Нітрозо-, азокси-, азо-, і гідрозосполуки. Феноли. Сульфінові кислоти, солі цих кислот. Сульфоокислоти та їх солі. Сульфохлориди.

Список літератури

Основний

Мазор Л. Методи органічного аналізу. - М, 1986. - 555 с.

Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д., Морріл Т. Ідентифікація органічних сполук. - М., 1983. - 674 с.

Клімова В.А. Основні мікрометоди аналізу органічних сполук. -М., 1975.-205 с.

Додатковий

Губен-Вейль. Методи аналізу. - М., 1967. - С. 17-254, 265-371, 429-469, 804-837.

Упорядники - **Воловенко Юліан Михайлович** д-р хім. наук, професор, **Іщенко Валентина Василівна**, канд. хім. наук, доцент.

Програма спецкурсу

“Хімія гетероциклічних сполук”

для студентів третього курсу

(36 годин)

1. Номенклатура гетероциклічних сполук. Принципи класифікації гетероциклічних сполук.
2. П'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом. Фуран, пірол, тіофен. Фізичні властивості та методи одержання.
3. П'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом. Фуран, пірол, тіофен. Будова та хімічні властивості.
4. Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом. Піридин. Фізичні властивості методи одержання.
5. Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом. Піридин. Будова та хімічні властивості.
6. N-оксид піридину. Реакції електрофільного та нуклеофільного заміщення. Відмінність хімічних властивостей піридину та його N-оксиду.
7. Шестичленні гетероцикли з двома атомами азоту. Піридазин та піразин. Хімічні властивості методи одержання.
8. Шестичленні гетероцикли з двома атомами азоту. Піримідин. Хімічні властивості, методи одержання, поширення його похідних у природі.
9. П'ятичленні гетероцикли з двома атомами азоту. Піразол та імідазол. Хімічні властивості, методи одержання.
10. Бензодіазини. Хімічні властивості та методи одержання похідних.
11. Індол. Хімічні властивості та методи одержання похідних.
12. Хінолін. Хімічні властивості та методи одержання похідних.
13. Ізохінолін. Хімічні властивості та методи одержання похідних.
14. Шестичленні кисеньвмісні гетероциклічні сполуки. Хімічні властивості та методи одержання похідних.
15. Триазоли, тетразол. Хімічні властивості та методи одержання похідних.
16. Тіазол, оксазол. Хімічні властивості та методи одержання похідних.
17. Бензодіазоли. Хімічні властивості та методи одержання похідних.
18. Малі гетероцикли. Особливості будови, хімічні властивості, методи одержання. Бета-лактами, їх роль у природі.
19. Роль та поширення гетероциклічних сполук в природі.
20. Окислення та відновлення гетероциклічних сполук.

Упорядник - **Горічко Мар'ян Віталійович**, канд. хім. наук, асистент.

Програма спецкурсу
“Хімія вуглеводів”

для студентів третього курсу
спеціалізації хімія природних сполук
(34 години)

Класифікація вуглеводів. Номенклатура. Поняття про моно-, оліго-, полісахаридах та циклодекстринах. Роль вуглеводів в живій природі. Практичне значення вуглеводів.

Класичні та сучасні методи встановлення будови моносахаридів. Стереохімія моносахаридів. Моносахариди як циклічні напівацеталі. Піранозні та фуранозні форми моносахаридів. Мутаротація. Конформації циклічних та відкритих форм моносахаридів. "Фактори нестійкості" конформацій.

Хімічні властивості моносахаридів. Дія окисників та відновників. Лужна дегідратація. Перетворення, що зазнають моносахариди в кислому середовищі. Реакції та похідні карбонільної групи моносахаридів. Оксими, гідрозони, озотріазоли, формазани та солі тетразолію. Тіоацеталі. Зв'язок фізичних властивостей моносахаридів та полісахаридів з їх будовою.

Етери та естери цукрів та їх використання як захисних груп. Можливості вибіркового введення цього захисту. Синтез ациклічних похідних цукрів. Циклічні ацеталі цукрів. Ізопропіліденові та бензиліденові похідні. Стеричні фактори, що визначають будову циклічних ацеталей. Застосування цих похідних для вибіркового захисту гідроксилів цукрів. Нижчі глікозиди. Синтез нижчих глікозидів за Фішером.

Природні глікозиди. Класифікація. О-, N- та S-глікозиди, їх методи синтезу. Дезоксицукри. Найважливіші типи природних дезоксицукрів. Методи їх синтезу. Вищі цукри, методи їх синтезу. Аміноцукри. Роль аміноцукрів в природі. Синтез аміноцукрів.

Ди-, три- та олігосахариди. Можливі типи зв'язку моносахаридних фрагментів в дисахаридах. Методи встановлення будови олігосахаридів. Метилування. Періодатне окиснення. Синтез дисахаридів.

Метаболізм моносахаридів. Фосфати цукрів. Нуклеозиддифосфатцукри, нуклеозидмонофосфатцукри та їх роль в метаболізмі вуглеводів.

Шляхи біосинтезу деяких груп моносахаридів. Фотосинтез. Деякі багатостадійні шляхи розпаду та перетворень моносахаридів.

Список літератури

Основна

1. Кочетков Н.В. и др. Химия углеводов. - М., 1967. - 636 с.
2. Шибаев В.Н, Химия углеводов. - М., 1967. — 636 с.
3. Степаненко Б.Н. Химия и биохимия углеводов (моносахариды). - М., 1977. - 222 с.

Додаткова

1. Бочков А.Ф., Афанасьев В.А., Заиков Г.Е. Образование и расщепление гликозидных связей. - М., 1978. - 180 с.
2. Бочков А.Ф., Афанасьев В.А., Заиков Г.Е. Углеводы. - М., 1980. -176 с.
3. Панов В.П., Жбанков Р.Г. Конформации сахаров. - Минск, 1975. - 216 с.
4. Стодарт Дж. Стереохимия углеводов. - М., 1975. - 295 с.

Упорядники - **Хиля Володимир Петрович**, д-р хім. наук, професор, **Хиля Ольга Володимирівна**, канд. хім. наук, асистент.

Програма спецкурсу

"Комп'ютери в наукових дослідженнях"

для студентів третього курсу
спеціалізації органічна хімія
(56 годин)

Програма “Windows” та основні принципи роботи в її середовищі. Програми “Windows Explorer” і ”Total Commander”. Файли і папки. Пошук, редакція і запис файлів. Вихід в Інтернет.

Програми пакету “Microsoft Office”: “Word”, “Excel” та “Power Point”. Основні принципи роботи з ними. Основи роботи текстового редактору “Word”. Форматування документа. Робота з таблицями. Налаштування параметрів текстового редактора “Word”. Графіка, вставка та включення об'єктів. Додаткові можливості.

Табличний редактор “Excel”. Основи роботи. Форматування робочої книги та додаткові можливості. Формати даних та використання функцій. Візуалізація та аналіз даних. Аналіз даних за допомогою списків. Налаштування параметрів табличного редактора “Excel”. Графіка, вставка та включення об'єктів.

Програми хімічної графіки “Chemwin”, “Chemsketch”, “Chemdraw”, та “ISISdraw”. Основні принципи роботи з ними. Створення двовимірних та тривимірних структурних формул. Основні правила запису схем хімічних реакцій. Імпорт та експорт даних.

Програма обліку речовин “Chembase”. Створення бази. Поля бази. Форми. Пряме введення, імпорт та експорт даних.

Програма хімічного моделювання “ACD Lab”. Створення назви сполуки за правилами IUPAC. Симуляція спектрів ЯМР. Обчислення показника ліпофільності сполуки. Ведення записів в середовищі “ACD Lab”. Пряме введення, імпорт та експорт даних.

Програма візуалізації та графічної обробки спектру ЯМР “Nuts”. Основні принципи роботи з програмою. Фур'є трансформація спектру. Фазування спектру. Вибір меж візуалізації. Інтегрування спектру та види запису інтегральної кривої. Цифрові надписи. Експорт графічного файлу.

Програма візуалізації спектру ЯМР та ІЧ “Advasp”. Основні принципи роботи з програмою. Фур'є трансформація спектру ЯМР. Фазування спектру. Вибір меж візуалізації. Інтегрування спектру. Цифрові надписи. Експорт графічного файлу.

Робота з графічною програмою “Origin”. Пряме введення, імпорт та експорт даних в таблицю. Створення графіку та діаграми. Обробка графічного зображення. Створення та корекція надписів. Математична обробка даних в таблицях та на графіках.

Програма хімічного моделювання “Hyperchem”. Створення графічного зображення молекули. Три типи зображення: стержневі, куле-стержневі та кульові моделі молекул. Оптимізація геометрії методами молекулярної механіки. Напівемпіричні методи оптимізації геометрії. Візуалізація довжин міжатомних зв'язків та зарядів на атомах. Вимірювання відстаней, плоских та двограних кутів між атомами. Розрахунок параметрів S_1 стану молекули та її спектру поглинання. Форми запису графічного файлу. Імпорт та експорт структури.

Програма квантово-хімічних розрахунків “MOPAC”. Формат даних стартового файлу. Ключові слова. Проведення оптимізації геометрії молекули. Розрахунок активаційних бар'єрів хімічних процесів.

Пошукові системи хімічних баз даних. Основні принципи роботи з цими системами. Параметри та можливості пошуку.

Список літератури

1. Микляев А. Учебник пользователя IBM PC. - «Альтекс-А», М., 2002. – 702 с.
2. Кишик А.Н. (Ред.) EXEL 2002. Эффективный самоучитель. ООО «ДиаСофтЮП», М., С.-П., К., 2001, 239 с.

Упорядники – **Пивоваренко Василь Георгійович**, канд. хім. наук, доцент, **Хиля Ольга Володимирівна**, канд. хім. наук, асистент

Програма спецкурсу “Хімія лікарських засобів”

для студентів третього курсу кафедри органічної хімії
(72 години)

Лікарські засоби з дією на центральну нервову систему ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ЦЕНТРАЛЬНУ НЕРВОВУ СИСТЕМУ

1. НАРКОТИЧНІ ЗАСОБИ

1. Пульмональна анестетика
2. Парапульмональна анестетика
3. Засоби нейролептанальгезії

2. ГІПНОТИКИ ТА СЕДАТИВНІ ЗАСОБИ

1. Непрямі гіпнотики
2. Прямі гіпнотики
3. Седативні та гіпнотичні лікарські засоби природного походження

3. ПРОТИСУДОМНІ (АНТИКОНВУЛЬСИВНІ) ЗАСОБИ

1. Похідні піримідину
2. Похідні піролідин-2,5-діону
3. Похідні оксазолідин-2,4-діону
4. Похідні гідантоїну
5. Похідні інших структур

4. АНТИПАРКІНСОНІКИ

1. Центральні холінолітики
2. Допамінергетика

5. ПСИХОФАРМАКОЛОГІЧНІ ЗАСОБИ

1. Психолептики
 1. Нейролептики
 2. Атарактики
2. Психоаналептики
 1. Антидепресанти
 2. Психостимулятори

3. Ноотропні засоби
3. Психодислептики
 1. Похідні лізергінової кислоти
 2. Похідні триптаміну
 3. Похідні фенілетиламіну
 4. Похідні гліколевої кислоти
 5. Канабіноли
6. АНАЛЬГЕТИЧНІ ЗАСОБИ
 1. Наркотичні анальгетики
 1. Алкалоїди морфію
 2. Напівсинтетичні похідні морфіну
 3. Синтетичні аналоги морфіну
 4. Синтетичні анальгетики
 5. Пептиди анальгетичної дії
 6. Механізм дії опіоїдів
 7. Антагоністи опіоїдів
 2. Ненаркотичні анальгетики
 1. Карбонові кислоти
 2. Похідні піразолу
 3. Похідні аніліну
7. ПРОТИКАШЛЕВІ ЗАСОБИ
 1. Протикашлеві засоби центальної дії
 2. Протикашлеві засоби периферійної дії
8. АНАЛЕПТИЧНІ ЗАСОБИ
 1. Природні аналептики
 2. Метилксантини
 3. Синтетичні аналептики
9. ЦЕНТРАЛЬНІ МІОРЕЛАКСАНТИ
 1. Спирти та їхні карбамати
 2. Гетероциклічні сполуки
 3. Похідні різних структур

Лікарські засоби з дією на периферійну нервову систему

ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ПЕРИФЕРІЙНУ НЕРВОВУ СИСТЕМУ.

Частина 1.

Вступ.

Соматична нервова система

Вегетативна нервова система

Ацетилхолін та ацетилхоліновий рецептор

Нікотинові холінорецептори

Мускаринові холінорецептори

10. МІСЦЕВІ АНЕСТЕТИКИ

Вступ.

Історія

Механізм дії та метаболізм

Тропанові алкалоїди. Група кокаїну

Алкалоїди групи кокаїну у природі
Біологічна дія кокаїну
Будова молекули кокаїну та її модифікації

Естери бензойної кислоти
Діалкіламіноацетаніліди
Карбамати
Етери
Інші структури

11. ПАРАСИМПАТОМІМЕТИКИ

Вступ.
Історія
Механізм дії
Засоби, які стимулюють холінорецептори
М-Парасимпатоміметики
Н-Парасимпатоміметики
Ацетилхолін, його попередники та синтетичні аналоги
Природні сполуки
Засоби, які полегшують передачу збудження через холінергічні синапси
Природні антихолінергічні сполуки
Карбамати
Четвертинні амонієві сполуки
Фосфорорганічні сполуки
Інші сполуки
Реактиватори ацетилхолінергери

12. Н-ПАРАСИМПАТОЛІТИКИ

Периферійні міорелаксанти
Вступ.
Історія появи цієї групи лікарських засобів
Механізм дії катіонактивних сполук
Метаболізм периферійних міорелаксантів
Недеполяризуючі міорелаксанти (засоби пахікураре)
Препарати кураре з рослин *Strychnos*
Препарати кураре з рослин *Chondrodendron*
Синтетичні препарати пахікураре
Стероїдні міорелаксанти
Похідні труксиллової кислоти
Засоби пахікураре різних структур
Деполяризуючі міорелаксанти (засоби лептокураре)
Міорелаксанти зі змішаним механізмом дії
Гангліоблокатори
Вступ.
Онієві сполуки
Вторинні та третинні аміни

13. М-ПАРАСИМПАТОЛІТИКИ

Вступ.

Історія
Механізм дії
Природні сполуки та їх аналоги
 Алкалоїди родини Solanaceae
 Інші алкалоїди
Синтетичні нейротропні М-парасимпатолітики
 Естери тропової кислоти
 Тропеїни
 Естери α -заміщених фенілоцтових кислот
 Естери α, α -дизаміщених фенілоцтових кислот
 Аміди
 Різні структури

14. МІОТРОПНІ СПАЗМОЛІТИКИ

Вступ
Папаверин та його похідні
Залежність структура - спазмолітична дія серед похідних ізохіноліну
Інші міотропні спазмолітики
Антагоністи кальцію
Іони кальцію в клітині
1,4-Дигідропіридини
Фенілалкіламіни
Інші блокатори кальцієвих каналів

ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ПЕРИФЕРІЙНУ НЕРВОВУ СИСТЕМУ. Частина 2.

Адренергічна система організму
Вступ
Характеристика адренергічної системи
Гетерогенність адренорецепторів
 α - Адренорецептори
 β -Адренорецептори

15. АДРЕНОМІМЕТИКИ

Вступ
Історія
Механізм дії
Залежність між структурою і дією
 α -Адреноміметики
 α_1 -Адреноміметики
 α_2 -Адреноміметики
 β -Адреноміметики
 β_1 -Адреноміметики
 β_2 -Адреноміметики
Дофамін

16. АДРЕНОБЛОКАТОРИ

Вступ
(α + β)-Адреноблокатори

α -Адреноблокатори
($\alpha_1 + \alpha_2$)-Адреноблокатори
 α_1 -Адреноблокатори
 α_2 -Адреноблокатори
 β -Адреноблокатори
Методи добування β -адреноблокаторів
Агенти які гальмують дію адренергічних нейронів

17. ГІСТАМІН ТА АНТИГІСТАМІНИКИ

Вступ
Група гістаміну
Антигістаміники
H₁-Антигістаміники
 Похідні етилендіаміну
 Похідні фенотіазинів
 Похідні піперазину
 Похідні алкіламінів
 Похідні етаноламіну
 Трициклічні антигістаміники
 Антигістаміники різних структур
H₂-Антигістаміники

Список літератури

1. Ковтуненко В.О., «Лікарські засоби з дією на центральну нервову систему».- Київ, Перун, 1997.- 462 с.
2. Julien R.M., "A Primer of Drug Action", Freeman and Co., San Francisco, 1975, Chapt.3-5.
3. Textbook of Organic Medicinal and Pharmaceutical Chemistry, 7th Ed., (Editors: Wilson, C.O., Gisvold O, and Doerge, R.F.), Lippincott Co., Philadelphia, 1977.
4. Швайка Ол., "Основи синтезу лікарських речовин", Донецьк, 2002,-300 с.

Упорядник - **Ковтуненко Володимир Олексійович**, д-р хім. наук, професор.

Програма спецкурсу " Механізми органічних реакцій "

для студентів четвертого курсу
спеціалізації хімія природних сполук
(Курсивом у тексті подані теми для самостійного опрацювання)
(36 годин)

Предмет органічної хімії. Означення органічних сполук; відсутність різкої межі між органічними та неорганічними сполуками. Елементи-органогени. Розмаїття сполук Карбону в природі. Природні та синтетичні органічні сполуки. Характерна особливість будови органічних сполук - наявність зв'язків між атомами Карбону. Основні типи зв'язків в органічних сполуках;

σ - та π -зв'язки. Взаємодія валентних електронів (кон'югація). Полярність зв'язків. Індуктивний та мезомерний взаємний вплив атомів та груп атомів в молекулах органічних сполук.

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

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.

Розчинники та їх роль в хімічних реакціях. Загальні уявлення про міжмолекулярні взаємодії в розчинах. Кількісні параметри полярності розчинників.

Реакції заміщення. Нуклеофільне заміщення біля насиченого атома вуглецю. Кінетика та механізм реакції. Стереохімія заміщення. Механізми мономолекулярного та біномолекулярного 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_N1 .

Нуклеофільне заміщення в ароматичних сполуках. Механізм заміщення S_N1 . Механізм заміщення в активованих ароматичних структурах. Комплекси Мейзенгеймера. Заміщення атомів водню. Ариновий механізм заміщення. Іон-радикальний механізм заміщення. Електрофільне заміщення в ароматичних сполуках. π - та π -комплекси. Приклади електрофільного заміщення водню: нітрування, галогенування, сульфування, ацилювання, алкілування, гідрокси-, аміно- та хлоралкілування, нітрузування та азосполучення. Орієнтація реакції замісниками I та II роду. Фактори парціальних швидкостей та селективність реакції. Співвідношення орто- та пара-ізомерів. Іпсо-заміщення. Кінетичний та термодинамічний контроль реакції. Механізми реакцій приєднання.

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. Ціанетилювання. Реакція Михаеля. Нуклеофільне приєднання до супряженої системи кратних зв'язків. Реакції по карбонільній групі. Приклади приєднання до карбонільної групи спиртів, тіолів, ціановодню, HSO_3^- , гідрид-іону. Реакція Мейсвейна-Понндорфа. Реакція Канніцаро. Ацилоїнова конденсація. Приклади реакцій приєднання-відщеплення. Реакції з похідними аміаку. Гідроліз естерів. Приєднання нуклеофілів з вуглецевим центром. Взаємодія з металорганічними сполуками. Приєднання ацетилід-іонів. Альдольна конденсація. Приєднання нітроалканів. Реакція Перкіна. Реакція Кневенагеля та Штоббе. Складноєфірна конденсація Клайзена. Бензоїнова конденсація. Бензилове перегрупування. Реакція Віттіга. Стереоселективність реакцій приєднання до карбонільної групи.

Реакції елімінації. 1,2-Елімінація: механізми $E1$, $E1cB$ та $E2$. Стереохімія процесів елімінації. Орієнтація елімінації за механізмом $E2$. Правила Зайцева та Гофмана. Приклади реакцій елімінації. Конкуренція реакцій елімінації та заміщення. Вплив активуючих груп. 1,1-Елімінація. Піролітична *син*-елімінація. Перегрупування карбокатионів та інші секстетні перегрупування. Методи утворення карбокатионів:

гетеролітичний розпад, приєднання катіонів 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 елімінації: 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.

Реакції, що контролюються симетрією. Симетрія орбіталей. Електроциклічні реакції. Реакції циклоприєднання. Реакція Дільса-Альдера. Реакції 1,3-біполярного приєднання. Сигматропні перегрупування. Зсуви атомів водню. Зсуви замісників, що містять атоми вуглецю.

Кількісна оцінка впливу замісників на рівноважні процеси. Загальні уявлення про кореляційний аналіз. Кореляційні рівняння Гаммета. Множинність ρ -констант замісників.

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. Фермент-субстратні комплекси. Кінетика ферментативного каталізу. Модель Міхаеліса-Ментен.

Список літератури

1. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М., "Химия", 1991 г., 446 с.
2. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. М., "Просвещение", 1987, 876 с.
3. Страйер Л. Биохимия. В 3-х томах. Т. 1. М., "Мир", 1985.
4. Марч Д. Органическая химия. В 4-х т. Т. 1-3. М., "Химия", 1987.
5. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М., "Мир", 1973.

Упорядник – **Пивоваренко Василь Георгійович**, канд. хім. наук, доцент.

Програма спецкурсу
“Номенклатура і термінологія в органічній хімії”

для студентів третього курсу

(8 годин)

Короткі відомості з історії зародження наукової номенклатури в органічній хімії. Перебудова номенклатури на основі теорії будови. Русійні сили створення систематичної номенклатури: потреба в каталогізації з урахуванням ізомерії органічних сполук і вимога взаємно-однозначної відповідності між назвою і структурою. Женевська номенклатура 1892 року. Льежська номенклатура 1930 року. Номенклатура довідника Бейльштейна. Номенклатура Chemical Abstracts. Розвиток номенклатури карбоциклічних і гетероциклічних сполук. Стереохімічні позначення. Номенклатури обмеженого застосування: раціональна, радикально-функціональна, адитивна, субтрактивна, кон'юнктивна. Напівсистематичні назви.

Сучасна (замісна) номенклатура органічних сполук (номенклатура, рекомендована IUPAC). Друковані та INTERNET-джерела інформації про хімічну номенклатуру.

Систематична номенклатура і класифікація органічних сполук. Ряди і класи органічних сполук, похідні.

Ациклічні сполуки (аліфатичний ряд). Класи вуглеводнів: алкани, алкени, алкіни, сполуки з кількома кратними зв'язками в молекулі. Галогенопохідні. Головний ланцюг, бічні ланцюги. Замісники і функціональні (характеристичні) групи. Нумерація головного і бічних ланцюгів, функціональних груп. Ієрархія функціональних груп. Локанти, розділові знаки. Алфавітний порядок замісників у назві, множинні префікси. Замісники, що позначаються тільки в префіксі, і такі, що позначаються як у префіксі, так і в суфіксі.

Функціональні похідні вуглеводнів. Класи оксигеновмісних органічних сполук: спирти та алкоголяти, етери, естери мінеральних кислот; альдегіди, кетони та їхні похідні: ацеталі і кеталі, ацилалі, оксими, гідрозони, семікарбазони, тіосемікарбазони; карбонові кислоти та їхні похідні: солі, ангідриди, галогенангідриди, естери, ортоестери, аміди, іміди, нітрили, ізонітрили, амідини, іміноестери, гідроксамові кислоти, гідразиди, азиди, амідразони; органічні пероксиди і гідрпероксиди; алкоголяти, карбоксилати, солі оксонію.

Класи нітрогеновмісних органічних сполук: аміни первинні, вторинні, третинні, іміни, солі амонію, четвертинні амонієві основи; нітросо-, нітросполуки, нітролові кислоти, псевдонітроли, діазосполуки. Похідні вугільної кислоти. Особливості номенклатури сполук з двома і більшим числом функціональних груп.

Класи сульфуровмісних органічних сполук: тіоли, тіоетери, тіалі, тіони, тіокарбонові кислоти, тіоестери, тіоаміди; сульфіди, ді- і полісульфіди; сульфоксиди, сульфони; солі сульфонію, сульфоксонію; сульфонові, сульфіннові, сульфенові кислоти та їх похідні, тіосульфокислоти; сульфуровмісні іліди.

Класи елементоорганічних сполук. Фосфорорганічні сполуки: фосфіни, солі фосфонію, фосфорорганічні кислоти, фосфоровмісні іліди. Силіційорганічні і борорганічні сполуки. Металоорганічні сполуки. Ізотопно-помічені сполуки. Стандартизовані назви хімічних елементів та їх застосування в органічній хімії.

Аліциклічні сполуки (аліциклічний ряд). Моноциклічні вуглеводні. Бі-, три-, поліциклічні вуглеводні з різними способами сполучення кілець: конденсовані, спіранові, місткові сполуки. Функціональні похідні аліциклічних вуглеводнів.

Ароматичні вуглеводні (ароматичний ряд, арени). Моно-, бі-, три-, поліциклічні вуглеводні з різними способами сполучення кілець. Особливості систематичних назв найпростіших аренів. Функціональні похідні аренів: феноли, карбонові кислоти, аміни, солі діазонію тощо. Частково гідрогенізовані системи. Позначений гідроген. Похідні ди- і трифенілметану. Стабільні вільні радикали.

Гетероциклічні сполуки (гетероциклічний ряд). Назви за системою Ганча-Відмана. Номенклатура конденсованих гетероциклів. Частково гідрогенізовані системи. Позначений гідроген. а-Номенклатура (замінна номенклатура) гетероциклів.

Особливості застосування українського правопису до систематичних назв органічних сполук. Адаптація англійських систематичних назв до україномовного середовища. Особливості транслітерації в українську мову префіксів *di-*, *tri-* і суфіксів *-yl*, *-ene*, *-diene*, *upe* тощо. Зміна нумерації головного ланцюга при переході від англійських до українських назв. Особливості українських назв солей.

Комп'ютерні засоби назвоутворення. Пакети програм AUTONOM, ACDLABS, Chemistry 4-D Draw.

Хімічні формули. Правила зображення структурних формул органічних сполук. Редактори хімічних формул: ACDName, ISIS Draw, CW3, Chem Sketch.

Хімічна термінологія і правила українського правопису та орфоєпії. Типові помилки в текстах, написаних хіміками українською мовою (на прикладах тез доповідей, авторефератів тощо). Родовий відмінок однини іменників чоловічого роду II відміни. Місцевий відмінок множини іменників. Відмінювання кількісних числівників. Узгодження іменників з кількісними числівниками. Чергування *y* з *v*. “Правило дев'ятки”: коли пишемо *и*, а коли *і*. Спотворені, перекручені слова і ненормативні запозичення в українській мові (суржик). Особливості наголошення: як треба вимовляти.

Список літератури

1. Бенкс Дж. Названия органических соединений. М.: Мир, 1980, 302 с.
2. Корнілов М.Ю., Білодід О.І. Етимологія хімічних назв. РВЦ “Київський університет”, К., 72 с. (1998).
3. Корнілов М.Ю., Білодід О.І., Голуб О.А., Гуцуляк Б.М., Драч Б.С., Ільченко А.Я., Ісаєв С.Д., Кожушко Б.М., Кутров Г.П., Нерознак С.В., Цимбал Н.А. Хімічна термінологія і номенклатура. Вип. 1. Хімічні елементи і прості речовини. Вуглеводні. Гетероцикли. Кисневмісні сполуки. Деякі правила українського правопису. К., ІБОНХ НАН України, 120 с. (1995).
4. Корнілов М.Ю., Скопенко В.В., Голуб О.А., Білодід О.А., Кутров Г.П. Принципи систематичної номенклатури і термінології в хімії. *Вісник Київського університету. Хімія*, **33**, 11 – 34 (1996).
5. Корнілов М.Ю., Білодід О.І., Голуб О.А. Термінологічний посібник з хімії. К.: ІЗМН., 256 с. (1996).
6. Корнілов М.Ю., Голуб О.А., Замковий В.І., Капишук А.В., Хабалашвілі Л.Т. Державний стандарт України ДСТУ 2439 “Елементи хімічні і речовини прості. Терміни та визначення основних понять. Умовні позначення”. Держстандарт України, Київ, 18 с. (1994).
7. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т. 1-4, М.: Химия (1979-1985).

8. Скопенко В.В., Корнілов М.Ю., Слободяник М.С., Голуб О.А. Періодична система хімічних елементів. К., "Либідь", 4 с. (1997).
9. Справочник химика. Дополнительный (6-й) том. Л.-М.: ГХИ (1969).
10. Терентьев А.П., Кост А.Н., Цукерман А.М., Потапов В.М. Номенклатура органических соединений. М.: Изд-во АН СССР, 302 с. (1955).
11. Толмачова В.С., Ковтун О.М., Нікітіна С.В., Вуколова С.І., Гордієнко О.В., Корнілов М.Ю. Номенклатура органічних сполук. Алкани. Вид-во НПУ імені М.П.Драгоманова, Київ, 74 с. (2001).
12. IUPAC, Commission on Nomenclature of Organic Chemistry. *A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds (Recommendations 1993)*, Blackwell Scientific publications, Copyright IUPAC (1993). (<http://www.acdlabs.com/iupac/nomenclature/>).

Упорядник - **Корнілов Михайло Юрійович**, д-р хім. наук, професор.

Програма спецкурсу “Сtereохімія природних сполук”

для студентів третього курсу
спеціалізації хімія природних сполук
(34 години)

Предмет стереохімії. Історія виникнення та розвитку стереохімії. Значення стереохімії для біохімії. Методи стереохімічних досліджень. Рентгеноструктурне дослідження, електронографія, визначення дипольних моментів, спектральні методи. Визначення валентних кутів, ковалентних радіусів та радіусів дії. Стереохімічні моделі. Приклади визначення структур фізичними методами (алмаз, графіт, одно- та двохосновні кислоти, насичені вуглеводні, похідні циклогексану, ароматичні сполуки).

Елементи симетрії та асиметрії. Поняття про хіральність, конфігурації та конформації молекул. Координаційні числа та координаційні багатогранники.

Сtereохімія сполук з простими зв'язками

Конформаційний аналіз. Номенклатура, способи зображення конформацій. Конформації етана, пропана, бутана. Конформаційний аналіз галогенпарафінів та складних молекул. Вплив конформації на фізичні та хімічні властивості молекули.

Оптично активні сполуки та їх просторова будова. Залежність кількості стереоізомерів від кількості асиметричних атомів карбону. Проекційні формули. Номенклатура стереоізомерів. Енантіомери, діастереомери, мезоформи. Псевдоароматичні атоми. Ерітро- та треоформи, енантіотопні та діастереотопні групи. Рацемічні модифікації. Рацемати, конгломерати, рацемічні тверді розчини. Методи визначення природи рацемічних модифікацій. Методи розщеплення рацематів. Метод відбору кристалів, випадки “самовільного” розщеплення при кристалізації, розщеплення через діастереомери (розщеплення кислот, амінів, спиртів, карбонільних сполук, амінокислот). Біохімічні та адсорбційні методи.

Сполуки включення, їх класифікація, методи дослідження. Сполуки включення в кристалічну ґратку сечовини, тіосечовини, клатрати гідроксіону, молекулярні

сполуки включення, сполуки включення високомолекулярних сполук. Розщеплення рацематів за допомогою сполук включення.

Поняття про топологічну ізомерію та топологічний зв'язок. Катенани, ротоксани та вузли.

Відносні та абсолютні конфігурації. Визначення конфігурації оптично активних сполук. Корреляція конфігурацій хімічним шляхом. Стеричні ряди. Методи оптичного порівняння, метод квазірацематів.

Асиметричний синтез. Частковий та абсолютний асиметричний синтез. Механізми асиметричних синтезів. Правило асиметричної індукції Крама, правило Прелога. Асиметричні синтези на оптично активних катализаторах. Асиметричні реакції в кристалах. Питання, пов'язані з виникненням оптично активних сполук на Землі та оптичною чистотою природних продуктів, їх методологічне значення.

Рацемізація, її умови та механізм. Явище Вальдена. Реакції S_N1 та S_N2 . Вплив природи реагента, розчинника, температури та інших факторів на стереохімічний результат реакції. Механізм вальденовського обернення. Використання явища Вальдена для визначення конфігурацій оптично активних сполук.

Сtereохімія вільних радикалів, карбоаніонів та карбокатионів.

Сtereохімія сполук азоту, сірки, кремнію та інших елементів. Проблема асиметрії сполук тривалентного азоту. Оптична ізомерія сполук амонію, сульфонію, оптично активні амінооксиди та сульфоксиди.

Сtereохімія сполук з кратними зв'язками

Електронна теорія кратних зв'язків. Геометрична ізомерія. *Z,E*-Номенклатура. Визначення конфігурації геометричних ізомерів: хімічна кореляція, утворення та розкриття циклу, дипольні моменти, ІЧ- та КР-спектри, УФ-спектри, спектри ЯМР та інші властивості. Властивості та енергетичні характеристики *цис*-, *транс*-ізомерів. Просторова направленість реакцій приєднання до кратних зв'язків. *Цис*- та *транс*-схеми приєднання до кратних зв'язків та відщеплення з утворенням кратних зв'язків. Відносна стійкість та взаємоперетворення геометричних ізомерів.

Сtereохімія оксимів, гідразонів, діазо- та азосполук.

Сtereохімія кумуленів. Молекулярна асиметрія алленів. Оптично активні похідні алленів.

Сtereохімія циклічних сполук

Класифікація циклів. Кількість та характер стереоізомерів в ряду циклопропана, циклобутана, циклопентана, циклогексана та циклогептана. Типи напруги в малих, звичайних та середніх циклах. Конформації та реакційна здатність похідних циклопропана, циклобутана та циклопентана.

Сtereохімія гексана та його похідних. Форми крісла та човна. Аксіальні та екваторіальні зв'язки. Конформації одно- та двозаміщених похідних циклогексана. Конформаційні енергії замісників. Реакційна здатність похідних циклогексана.

Конформації глюкози та фруктози. *Цис*- та *транс*-декаліни. Декалоли та декаліламіни. Конфігурація камфори та інших сполук з містковою структурою.

Сtereохімія середніх циклів. Трансаннулярні ефекти. Залежність реакційної здатності галоїдпохідних та карбонільних сполук від розміру цикла.

Молекулярна асиметрія спіранів. Номенклатура, конфігурація та оптична активність різноманітних спіросистем.

Стереохімія ароматичних сполук

Данні рентгеноструктурного дослідження для бензола. Конформації заміщених аренів. Екранування *орто*-положень. Стеричне порушення спряження.

Оптично активні ароматичні сполуки. Похідні бензолу з хіральним бічним ланцюгом. Атропоізомерія похідних дифеніла. Умови, необхідні для виникнення оптичної активності у похідних дифеніла. Хіральна вісь. Оптично активні похідні бінафтіла, фенілпіррола та інших арилгетероциклів.

Площинна хіральність. Циклофани та анса-сполуки. Спіральність. 4,5-Дизаміщені фенантрени. Геліцени. Оптична активність три-*о*-тимотида.

Просторові перешкоди та властивості органічних сполук

Просторові перешкоди та швидкість реакцій, вплив на механізм реакції. Просторові перешкоди при утворенні та гідролізі естерів жирних та ароматичних кислот, омилення нітрילів, утворення оксимів та фенілгідрозонів, в магнійорганічному синтезі.

Просторові перешкоди та взаємний вплив замісників в ароматичному ядрі. Вплив на основність амінів, кислот, фенолів. Вплив просторових перешкод на властивості органічних сполук. Поглинання світла та просторові перешкоди.

Список літератури

Основна

1. Блага К., Червинкв О., Ковар Я. Основы стереохимии и конформационного анализа. - Л., 1974. - 192 с.
2. Потапов В.М. Стереохимия. - М., 1976. - 696 с.

Додаткова

1. Илиел Э. Основы стереохимии. - М., 1971. - 107 с.
2. Соколов В.И. Введение в теоретическую стереохимию. - М., 1979. - 243 с.
3. Хаган М. Клатратные соединения включения. - М., 1966. - 164 с.
4. Шилл Г. Катенаны, ротаксаны и узлы. - М., 1973. - 211 с.

Упорядник - **Хиля Володимир Петрович**, д-р хім. наук, професор.

Програма спецкурсу “Стереохімія”

для студентів третього курсу

спеціалізації органічна хімія
(36 годин лекцій)

Основні положення стереохімії. Стереохімічні особливості атома вуглецю. Основні стереохімічні явища. Моделі та проекційні формули. Сучасна класифікація просторових ізомерів: σ - і π -діастереомери,

енантиомери. Конформери. Номенклатура конформерів, енантіомерів, діастереомерів. Приклади.

Методи утворення стереоізомерів. Синтези на основі оптично активних речовин, взятих у природі. Рацемати та їх класифікація. Розщеплення рацематів. Методи класичні і хроматографічні. Ферментативне розщеплення.

Рацемізація. Поняття про асиметричний синтез та асиметричний каталіз. Кінетичне розщеплення. Асиметричні перетворення. Приклади. Абсолютний асиметричний синтез.

Методи встановлення оптичної чистоти речовин. Встановлення просторової конфігурації σ - і π -діастереомерів та енантіомерів.

Сtereохімія алканів та їх похідних. Конформації за C-C, C-N, C-O зв'язками та інші.

Сtereохімія реакцій заміщення. Оптична активність. Зв'язок будови та оптичного обертання.

Сtereохімія циклоalkanів та їх похідних. Малі, звичайні, середні та макроцикли. Конденсовані системи.

Сtereохімія сполук з кратними вуглець-вуглецевими зв'язками. Алкени, циклоалкени, кумулени. Реакційна здатність. Stereохімія дієнового синтезу. Циклооктатетраєни. Оптична активність ненасичених сполук. Сполуки, що мають деформований подвійний зв'язок.

Арени та гетероарени. Стеричні утруднення в о-заміщених сполуках. Триптицен. Арилфлуорен.

Оптично активні арени. Похідні бензолу з хіральним боковим ланцюгом. Похідні біфінілу та їх аналоги. Атропоізомерія. Бар'єри взаємоперетворення аттропоізомерів.

Циклофани та анса-сполуки. Хіральні бензоциклоалкени. Хіральні геліцени та спіральні фенантрени.

Анулени.

Сtereохімія азотовмісних сполук: аміни, амідни, основи Шифа, гетероциклічні сполуки і т.д.

Особливості просторової будови інших гетероциклічних та елементорганічних сполук.

Сtereохімія природних сполук.

Поняття про стереохімію комплексних сполук.

Сучасні фізичні і спектральні методи для доказу просторової будови органічних сполук.

Список літератури

1. Ковтуненко В.О. «Загальна стереохімія», Київ: ЗАТ «Невтес», 2001.
2. Потапов В.М. «Сtereохимия», М.: Мир, 1976 г.
3. Ногради М. «Сtereохимия», М.: Мир, 1976 г.
4. Eliel E.L., Wilen S.H. "Stereochemistry of organic compounds", Technique et documentation, 1996.
5. Огляди сучасної літератури з стереохімічних питань .

Упорядник – **Войтенко Зоя Всеволодівна**, канд. хім. наук, доцент.

Програма спецкурсу “Хімія алкалоїдів”

для студентів четвертого курсу
спеціалізації хімія природних сполук
(36 годин)

Загальна характеристика алкалоїдів природного походження. Розповсюдженість в природі. Шляхи біогенезу у вищих рослинах. Методи виділення з природної сировини. Класифікація алкалоїдів за їх хімічною природою (видом гетероциклу), за їх фізіологічною дією, за видами рослин, в яких вони знаходяться.

Група алкалоїдів з піролідіновим ядром. Основні представники алкалоїдів цієї групи. Гігрин та кускгігрин, їх розповсюдження в природі, фізіологічна дія та методи синтезу.

Алкалоїди з піридиновим та піперидиновим ядрами. Хімічні та фізико-хімічні властивості гетероциклічних систем піридину та піперидину. Алкалоїди боліголови (коніїн, N-метилконіїн, конгідрин, псевдоконгідрин, γ-коніцеїн). Алкалоїд коніїн. Встановлення структури. Методи синтезу та фізіологічна дія, токсичність. Моноциклічні алкалоїди кори гранатового дерева. Головний алкалоїд псевдопельтьєрин та чотири вторинні алкалоїди (пельтьєрин, метилпельтьєрин, ізопельтьєрин та метилізопельтьєрин). Хімічна природа цих алкалоїдів та методи їх синтезу. Їх фізіологічна дія (антигельмінтики). Алкалоїд лобеланін. Особливості хімічної будови та методи синтезу. Алкалоїди ареколін, арекаїдін, гувацин. Алкалоїд рицин. Встановлення будови та методи його синтезу.

Алкалоїди з піридиновим ядром, яке зв'язане з піролідіновим або піперидиновим ядрами. Алкалоїди групи нікотину. Його фізіологічна дія (гангліоблокатори), методи синтезу та застосування. Хімічний склад тютюну та тютюнового диму. Дія компонентів тютюнового диму на організм людини. Методи виділення алкалоїдів групи нікотину з рослин. Алкалоїди, споріднені нікотину (анабазин, анатабін).

Алкалоїди з конденсованим піролідіновим та піперидиновим ядрами.

Алкалоїди групи тропану. Місцезнаходження гідроксильної групи в алкалоїдах цієї групи. Алкалоїди атропін, гіосциамін та скополамін (алкалоїди родини пасльонових). Методи синтезу, хімічні властивості, фізіологічна дія (типові блокатори м-холінрецепторів). Застосування наркотичних речовин.

Алкалоїди з хіноліновими та хінукледіновими ядрами (хінін, цинхонін). Хімічні властивості гетероциклічних систем хіноліну та хінукледіну. Цинхонін з фармакологічної точки зору. Будова та синтез хініну і цинхоніну. Стереохімія алкалоїдів групи хініну.

Алкалоїди групи стрихніну. Будова та фармакологічна дія.

Алкалоїди групи кофеїну. Виділення з рослинної сировини, будова, застосування.

Алкалоїди групи морфіну (алкалоїди опію). Методи синтезу. Фізіологічні властивості.

Упорядники - **Хиля Володимир Петрович**, д-р хім. наук, професор, **Іщенко Валентина Василівна**, канд. хім. наук, доцент.

Програма спецкурсу
“Хімія білка”

для студентів четвертого курсу
спеціалізації хімія природних сполук
(*Курсивом позначено теми для самостійного опрацювання*)
(66 годин)

Вступ. Місце та роль білків в органічному світі. Філософські та природничі погляди на проблему білка. Основні гіпотези виникнення життя на Землі. Різноманітність речовин білкової природи. Простетичні групи. Біологічна активність та функціональні особливості білків. Досягнення органічної, біологічної та фізичної хімії в дослідженні структури білкових речовин. Роль моделювання та комп'ютерної хімії у вивченні білка.

Амінокислоти. Природні α -амінокислоти L-ряду. Оптична ізомерія амінокислот. Загальні властивості та особливості будови амінокислот. Виділення амінокислот з білків. Систематика амінокислот. Розповсюдження амінокислот в природі. Природні амінокислоти, що не входять до складу білків та їх біологічна роль.

Фізичні властивості амінокислот. Полярність молекули, амфотерність. Кислотна та основна константи дисоціації. Утворення внутрішніх солей. Ізоелектричний стан.

Хімічні властивості амінокислот. Властивості аміногрупи: солеутворення, утворення карбамінових солей. Реакції з формальдегідом та іншими альдегідами. N-алкілювання та N-арилування. Вплив алкільних, арильних та ацильних замісників на властивості амінокислот. Взаємодія з азотистою кислотою, фенілізоціанатом та фенілізотіоціанатом. Окисне, відновне та гідролітичне дезамінування. Хімічне та ферментативне переамінування. Властивості карбоксильної групи. Утворення солей та комплексних сполук. Ефіри амінокислот, ангідриди фосфорної та фосфористої кислот, органічних кислот та вугільної кислоти. Змішані ангідриди та амід ацильованих амінокислот. Декарбоксілювання.

Реакції, що проходять з участю карбоксильної та аміногруп. Нінгідрінова реакція. Азлактони, ізоціанати та гідантоїни. Циклічні та лінійні ангідриди. Якісні реакції амінокислот (нінгідрінова, періодатна, бензидинова, ізатинова, ксантопротеїнова, нітропрусидна, реакція Мілона, Вуазине, Сакагуші, діазореакція Паулі та ін.)

Кількісне визначення амінокислот. Титрування амінокислот. Визначення амінокислот флуориметричними методами. Мікробіологічні методи. Методи ізотопного “розведення” та “насичення”. Хроматографічні методи розділення та визначення амінокислот.

Пептиди. Пептидний зв'язок. Лінійні та циклічні пептиди. Номенклатура пептидів. Скорочені назви.

Методи синтезу пептидів. Стратегія синтезу і способи виконання синтезу. Захист аміно- та карбоксильної груп в вихідних амінокислотах. Карбобензоксильний, тритильний, трифторацетильний флуоренілметильний та трет-бутилоксиарбонільний захисти. Активація карбоксильної групи. Методи активованих

естерів та змішаних ангідридів. Азидний, дициклогесилкарбодіімідний методи синтезу пептидів. Методи видалення захисних груп.

Властивості пептидів. Властивості аміної та карбоксильної груп в пептидах. Таутомерія пептидного зв'язку. Конформації поліпептидів. Визначення будови пептидів та білків. Визначення амінокислотного складу гідролізату. Систематичний хід аналізу гідролізату з допомогою розподільчої, іонообмінної, адсорбційної хроматографії та електрофорезу. Визначення N- та C-кінцевих груп. Визначення послідовності амінокислот в пептидах. Природні поліпептиди, визначення їх будови і синтез. Пептиди з відкритим ланцюгом та циклічні пептиди. Видова специфічність окремих представників фізіологічно активних пептидів. Підходи до визначення будови складних пептидів шляхом їх аналізу та синтезу.

Білки. Загальні уявлення про білки. Основні фізіологічні функції білків. Методи виділення білків. Розділення білків. Фізико-хімічні властивості білкових молекул - амфотерність, ізоелектрична точка, розчинність та молекулярна вага. Якісні реакції білків.

Класифікація білків. Глобулярні та фібрилярні білки. Зв'язок структури та біологічної активності в білкових молекулах. Рецепторні білки, транспортні білки, білки-токсини, імуноглобуліни, скорочувальні та структурні білки.

Первинна структура білка. Стратегія і тактика визначення первинної структури білка. Аналіз амінокислотного складу. Визначення N-кінцевих та C-кінцевих залишків. Методи фрагментації поліпептидного ланцюга білків. Вплив структури білка на специфічність дії протеолітичних ферментів. Хімічні методи розщеплення білків. Вплив структури білка на специфічність дії протеолітичних ферментів. Хімічні методи розщеплення білків. Послідовна деградація методом Едмана. Автоматичне визначення амінокислотної послідовності.

Просторова структура білків. Поняття про вторинну та третинну структуру. Фізико-хімічні методи вивчення просторової структури білків та пептидів. Електронна будова та конформація пептидного зв'язку. Конформаційні стани бокових залишків в білковому ланцюзі. Типи взаємодій, що визначають структуру молекули білка в просторі. Четвертинна структура білків. Роль невалентних взаємодій в утворенні четвертинної структури білка. Денатурація та ренатурація білків. Порушення нативної конформації білка. Зміна впорядкованості молекули та фізичні методи її реєстрації. Проблема зворотності процесу денатурації.

Загальні принципи хімічної модифікації білків. Задачі, що вирішуються методом хімічної модифікації. Реагенти для хімічної модифікації білків. Дослідження просторової структури білка та макромолекулярних комплексів з допомогою біфункціональних хімічних реагентів.

Використання "адресних" та фотоактиваційних реагентів. Використання направлених мутацій для вивчення функціональної ролі окремих амінокислотних залишків в молекулі білка.

Основні задачі в синтезі білків. Загальні принципи хімічного синтезу білків. Методи конденсації. Принцип твердофазного синтезу пептидів. Ферментативний синтез пептидів та білків.

Ферменти. Класифікація ферментів. Висока ефективність та специфічність ферментативного каталізу, її причини. Основні ознаки молекул ферментів. Класифікація ферментів. Оксидоредуктази. Трансферази. Гідролази. Ліази. Ізомерази. Лігази. Принципи ферментативного каталізу. Поняття про активний центр ферменту. Фермент-субстратні комплекси. Кінетика ферментативного каталізу. Модель

Міхаеліса-Ментен. Інгібітори ферментів. Зворотня й незворотня інгібіція. Конкурентна та неконкурентна інгібіція. Активатори ферментів та регуляторні ферменти. Вплив рН середовища та температури на активність ферментів. Алостеричні ферменти. Лізоцим, рибонуклеаза S, хімотрипсин, карбоксипептидаза А, гемоглобін та їх механізми дії.

Список літератури

1. Шредер, Э. Любке К. Пептиды. В 2-х Т. -М., 1967-699. Т.1, 497 с. Т. 2. 723 с.
2. Шульц Г., Ширмер Р. Принципы структурной организации белков. - М., 1982, 354 с.
3. Якубке Х.Д., Эшкайт Х. Аминокислоты, пептиды, белки. - М., 1985, 455 с.
4. Ю.А. Овчинников. Биоорганическая химия. М. "Просвещение", 1987, 815 с.
5. Л. Страер. Биохимия. М., Мир, 1984 (в трёх томах), Т. 1.

Упорядник – **Пивоваренко Василь Георгійович**, канд. хім. наук, доцент.

Програма спецкурсу “Хімія білка”

для студентів четвертого курсу
спеціалізації органічна хімія
(*Курсивом позначено теми для самостійного опрацювання*)
(54 години)

Вступ. Місце та роль білків в органічному світі. Філософські та природничі погляди на проблему білка. Основні гіпотези виникнення життя на Землі. Різноманітність речовин білкової природи. Простетичні групи. Біологічна активність та функціональні особливості білків. Досягнення органічної, біологічної та фізичної хімії в дослідженні структури білкових речовин. Роль моделювання та комп’ютерної хімії у вивченні білка.

Амінокислоти. Природні α -амінокислоти L-ряду. Оптична ізомерія амінокислот. Загальні властивості та особливості будови амінокислот. Виділення амінокислот з білків. Систематика амінокислот. *Розповсюдження в природі. Природні амінокислоти, що не входять до складу білків та їх біологічна роль.*

Фізичні властивості амінокислот. Полярність молекули, амфотерність. Кислотна та основна константи дисоціації. Утворення внутрішніх солей. Ізоелектричний стан.

Хімічні властивості амінокислот. Властивості аміногрупи: солеутворення, утворення карбамінових солей. Реакції з формальдегідом та іншими альдегідами. N-алкілювання та N-арилування. Вплив алкільних, арилних та ацильних замісників на властивості амінокислот. Взаємодія з азотистою кислотою, фенілізоціанатом та фенілізотіоціанатом. Окисне, відновне та гідролітичне дезамінування. Хімічне та ферментативне переамінування. Властивості карбоксильної групи. Утворення солей та комплексних сполук. Ефіри амінокислот, ангідриди фосфорної та фосфористої

кислот, органічних кислот та вугільної кислоти. Змішані ангідриди та амідні ацильованих амінокислот. Декарбоксілювання.

Реакції, що проходять з участю карбоксильної та аміногруп. Нінгідрінова реакція. Азлактони, ізоціанати та гідантоїни. Циклічні та лінійні ангідриди. Якісні реакції амінокислот (нінгідрінова, періодатна, бензидинова, ізатинова, ксантопротеїнова, нітропруссидна, реакція Мілона, Вуазине, Сакагуші, діазореакція Паулі та ін.)

Кількісне визначення амінокислот. Титрування амінокислот. Визначення амінокислот флуориметричними методами. Мікробіологічні методи. Методи ізотопного "розведення" та "насичення". Хроматографічні методи розділення та визначення амінокислот.

Пептиди. Пептидний зв'язок. Лінійні та циклічні пептиди. Номенклатура пептидів. Скорочені назви.

Методи синтезу пептидів. Стратегія синтезу і способи виконання синтезу. Захист аміно- та карбоксильної груп в вихідних амінокислотах. Карбобензоксильний, тритильний, трифторацетильний флуоренілметильний та трет-бутилоксиарбонільний захисти. Активація карбоксильної групи. Методи активованих естерів та змішаних ангідридів. Азидний, дициклогесилкарбодимідний методи синтезу пептидів. Методи видалення захисних груп.

Властивості пептидів. Властивості амінової та карбоксильної груп в пептидах. Таутомерія пептидного зв'язку. Конформації поліпептидів. Визначення будови пептидів та білків. Визначення амінокислотного складу гідролізату. Систематичний хід аналізу гідролізату з допомогою розподільчої, іонообмінної, адсорбційної хроматографії та електрофорезу. Визначення N- та C-кінцевих груп. Визначення послідовності амінокислот в пептидах. *Природні поліпептиди, визначення їх будови і синтез.* Пептиди з відкритим ланцюгом та циклічні пептиди. *Видова специфічність окремих представників фізіологічно активних пептидів.* Підходи до визначення будови складних пептидів шляхом їх аналізу та синтезу.

Білки. Загальні уявлення про білки. Основні фізіологічні функції білків. Методи виділення білків. Розділення білків. Фізико-хімічні властивості білкових молекул - амфотерність, ізоелектрична точка, розчинність та молекулярна вага. Якісні реакції білків.

Класифікація білків. Глобулярні та фібрилярні білки. Зв'язок структури та біологічної активності в білкових молекулах. Рецепторні білки, транспортні білки, білки-токсини, імуноглобуліни, скорочувальні та структурні білки.

Первинна структура білка. Стратегія і тактика визначення первинної структури білка. Аналіз амінокислотного складу. Визначення N-кінцевих та C-кінцевих залишків. Методи фрагментації поліпептидного ланцюга білків. Вплив структури білка на специфічність дії протеолітичних ферментів. Хімічні методи розщеплення білків. Вплив структури білка на специфічність дії протеолітичних ферментів. Хімічні методи розщеплення білків. Послідовна деградація методом Едмана. Автоматичне визначення амінокислотної послідовності.

Просторова структура білків. Поняття про вторинну та третинну структуру. Фізико-хімічні методи вивчення просторової структури білків та пептидів. Електронна будова та конформація пептидного зв'язку. Конформаційні стани бокових залишків в білковому ланцюзі. Типи взаємодій, що визначають структуру молекули білка в просторі. Четвертинна структура білків. Роль невалентних взаємодій в утворенні четвертинної структури білка. Денатурація та ренатурація білків.

Порушення нативної конформації білка. Зміна впорядкованості молекули та фізичні методи її реєстрації. Проблема зворотності процесу денатурації.

Загальні принципи хімічної модифікації білків. Задачі, що вирішуються методом хімічної модифікації. Реагенти для хімічної модифікації білків. Дослідження просторової структури білка та макромолекулярних комплексів з допомогою біфункціональних хімічних реагентів.

Використання “адресних” та фотоактиваційних реагентів. Використання направлених мутацій для вивчення функціональної ролі окремих амінокислотних залишків в молекулі білка.

Основі задачі в синтезі білків. Загальні принципи хімічного синтезу білків. Методи конденсації. Принцип твердофазного синтезу пептидів. Ферментативний синтез пептидів та білків.

Ферменти. Класифікація ферментів. Особливості структури. Активний центр. Основи ферментативної кінетики. Рівняння Міхаеліса-Ментен. Фактори, що визначають швидкість ферментативних реакцій. Інгібітори та промотори ферментів. Конкурентна і неконкурентна інгібіція. Специфічність ферментів та кофактори ферментів.

Список літератури

1. Шредер, Э. Любке К. Пептиды. В 2-х Т. -М., 1967-699. Т.1, 497 с. Т. 2. 723 с.
2. Шульц Г., Ширмер Р. Принципы структурной организации белков. - М., 1982, 354 с.
3. Якубке Х.Д., Эшкайт Х. Аминокислоты, пептиды, белки. - М., 1985, 455 с.
4. Ю.А. Овчинников. Биоорганическая химия. М. “Просвещение”, 1987, 815 с.
5. Л. Страер. Биохимия. М., Мир, 1984 (в трёх томах), Т. 1.

Упорядник – **Пивоваренко Василь Георгійович**, канд. хім. наук, доцент.

Програма спецкурсу

“Методи синтезу та дослідження природних сполук”

для студентів четвертого курсу
спеціалізації хімія природних сполук
(52 години)

Загальна характеристика органічних речовин природного походження. Природні халкони, кумарини, ізокумарини, флаволи, флавоноли, ізофлаволи та їх глікозиди. Розповсюдженість в природі. Шляхи біогенезу у вищих рослинах. Роль ензимів у процесах біосинтезу. Біологічна дія на живі організми.

Найважливіші представники природних флавоноїдів. Формонетин, геністеїн, тералін, оробол, сантал, рутин, кемферол, кверцетин, софорикозид, софорол та інш. Будова, застосування.

Природні та синтетичні попередники флавоноїдів. 2-оксидезоксибензоїни, 2-ацетоксидезоксибензоїни, 2'гідроксихалкони, халконепоксиди. Синтез флавоноїдів за допомогою ортоєфірного методу, в умовах кислотного каталізу, із застосуванням амідів, гетероциклічних формілюючих агентів, за реакцією Кляйзена. Ацилювання 2-оксидезоксибензоїнів етоксалілхлоридом в синтезі флавоноїдів.

Методи синтезу халконів та диароїлметанів. Методи синтезу гетероциклічних аналогів 2-гідроксиацетофенонів. Хімічні та фізичні методи встановлення будови пропенонів та їх гетероциклічних аналогів.

Методи перетворення гетероциклічних аналогів пропенонів у флаволи, флаванони та 3-гідроксифлаволи.

Катехіни, антоціани. Їх вклад у формування забарвлення рослин. Корреляція між забарвленням квітів та структурою антоціанів, що містяться в них. Процеси окиснювальної полімеризації гідроксильованих флаванів.

Хімічні, фізико-хімічні та біологічні властивості гетероциклічних аналогів флавоноїдів та ізофлавоноїдів. Алкілювання 7-ОН-групи хромонового циклу. Конденсація 2-метил-3-гетарилхромонів з ароматичними альдегідами. Реакції рециклізації в ряду флавоноїдів, ізофлавоноїдів та їх гетероциклічних аналогів. Взаємодія 3-гетарилхромонів з гідразином та його похідними, з гідроксиламіном та амідинами.

Природні та синтетичні глікозиди в ряду флавоноїдів. Кумарини. Синтез, будова, застосування. Синтез, хімічні, фізико-хімічні та біологічні властивості неофлавоноїдів.

Список літератури

1. Казаков А.Л., Хиля В.П., Межеріцкий В.В., Литкей Ю. Природные и модифицированные изофлавоноиды. – Ростов, Изд-во Ростовского университета, 1985., 185 с.
2. Бриттон Г. Биохимия природных пигментов.– М., “Мир”, 1986, 422 с.
3. Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. – М., “Мир”, 1987, 239 с.

Упорядники - **Хиля Володимир Петрович**, д-р хім. наук, професор, **Іщенко Валентина Василівна**, канд. хім. наук, доцент.

Програма спецкурсу “Низькомолекулярні біорегулятори”

для студентів четвертого курсу
спеціалізації хімія природних сполук

Низькомолекулярні біорегулятори та біомолекули. Каротиноїди. Вітаміни. Гормони. Історичний нарис. Вітаміни флавоноїдної природи. Загальна характеристика, розповсюдження в природі, класифікація. Їх роль у життєдіяльності людського

організму. Основні групи флавоноїдів. Шляхи їх біогенезу у вищих рослинах. Методи виділення та аналізу флавоноїдних сполук, їх біологічні властивості.

Вітамін А. Структура, методи синтезу та біологічна дія. Каротиноїди як провітаміни А. β - каротин.

Вітаміни групи В: В1, В2, В3. Аневрин, синтез та роль у життєдіяльності людського організму. Кокарбоксілаза.

Вітаміни В5, В6, В9. Синтез та біологічна дія. Вітаміни В12, В13, В15.

Пантотенова кислота. Кофермент А, його біологічна дія.

Вітаміни групи D (кальцифероли). Історія відкриття. Синтез, властивості та біологічна дія.

Вітаміни Е та К (дитерпеноїди). Фізіологічна дія, перетворення в організмі та синтез. Кофермент Q.

Вітамін С. Синтез, властивості та фізіологічна дія.

Вітаміни F, H, N. Їх роль у життєдіяльності людського організму.

Вітамін Р. Хімічні модифікації вітаміну Р.

Синтетичні аналоги мурамоїлдипептиду.

Теми для самостійної роботи студентів:

Гормони, їх роль у життєдіяльності людського організму. Методи синтезу, властивості.

Ферменти та коферменти. Вітаміни як коферменти у багатьох процесах життєдіяльності людського організму.

Список літератури

1. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия.- М.Просвещение, 1987. 815 с.
2. Неницеску К.Д.. Органическая химия, 11том. –М., Мир, 1047с.
3. Казаков А.Л., Хиля В.П., Межеричкий В.В., Литкей Ю. Природные и модифицированные изофлавоноиды. – Ростов, Изд-во Ростовского университета, 1985., 185 с.
4. Бриттон Г. Биохимия природных пигментов.– М., “Мир”, 1986, 422 с.
5. Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. – М., “Мир”, 1987, 239 с.

Упорядники - **Хиля Володимир Петрович**, д-р хім. наук, професор, **Іщенко Валентина Василівна**, канд. хім. наук, доцент.

Програма спецкурсу

"Методи виділення та дослідження природних сполук"

для студентів четвертого курсу
спеціалізації хімія природних сполук
(78 годин)

1. Методи виділення та ідентифікації природних сполук рослинного походження.

1.1. Виділення та ідентифікація органічних речовин із природних продуктів.

Методи виділення, засновані на екстракції з твердої і рідкої фаз. Перколяція, селективна екстракція, перфорація. Поділ природних сумішей на індивідуальні речовини за допомогою розчинників, що не змішуються, за принципом протитоку і шляхом послідовної обробки розчинниками різної полярності. Перегонка з парою. Екстракція кислотами і лугами.

Хроматографічні методи виділення. Електрофорез, ректифікація.

Групові якісні реакції на найважливіші природні речовини. Ідентифікація природних сполук хімічними методами. Реакції гідролізу, солеутворення, алкілювання, ацилювання, формілювання, лужного розщеплення, гетероциклізації. Зустрічний синтез.

Ідентифікація природних речовин за допомогою фізичних методів дослідження (хроматографія, електрофорез, поляриметрія, ІЧ-, УФ-, ЯМР-спектроскопія).

1.2. Молекулярна хроматографія.

Основні типи хроматографії. Газова, рідинна, ситова. Класифікація хроматографічних методів за принципом процесів розділення. Адсорбційна хроматографія, розподільча хроматографія, іонообмінна хроматографія, гельхроматографія та афінна хроматографія.

Класифікація хроматографічних методів за способом розділення: елюентна хроматографія, фронтальний аналіз, витиснювальна хроматографія. Адсорбційна хроматографія та її принципи. Залежність ступеня адсорбції від будови органічних речовин. Адсорбенти, розчинники. Метод Цвета: обладнання, підбір адсорбентів, заповнення колонок, розчин і розчинник. Проведення хроматографування і виявлення адсорбційних смуг. Якісний і кількісний аналіз хроматограм; фракційні, східчасті і безперервні методи аналізу.

Високоєфективна рідинна хроматографія. Критерії ефективності хроматографічного поділу: ВЕТТ, розподільча здатність. Параметри утримування. Якісний аналіз у ВЕРХ. Ідентифікація речовин нехроматографічними методами. Спектральний аналіз безпосередньо в хроматографічній системі. Кількісний аналіз у ВЕРХ. Хроматографічне розділення, вимірювання площ або висот піків. Розрахунок кількісного складу сумішей (методи калібрування), інтерпретація отриманих результатів. Препаративна рідинна хроматографія високого тиску.

Проточна хроматографія. Устаткування. Проведення проточної хроматографії.

Розподільча хроматографія. Основні поняття. Теорія розподільчої хроматографії і її значення при виборі умов хроматографування. Обладнання. Техніка розподільчої хроматографії на колонках з сілікагелем, целюлозою та іншими сорбентам. Загальні принципи виявлення розділених речовин.

1.3. Тонкошарова хроматографія.

Основи тонкошарової хроматографії. Класифікація хроматографічних методів. Адсорбційна, розподільча та іонообмінна хроматографія. Основні закономірності. Вибір сорбенту і розчинника.

Вибір найбільш придатного методу. Сорбенти. Специфікація і підготовка сорбентів. Виготовлення сорбентів різної активності і її визначення. Підготовка модифікованого і флуоресціюючого сорбенту. Вибір пластинок. Одержання пластинок із закріпленим шаром сорбенту: підготовка сорбційної маси, нанесення шару сорбенту на скло, висушування й активація сорбенту на пластинці.

Виготовлення пластинок з незакріпленим шаром сорбенту. Підготування шару для розподільчої хроматографії. Мікропластинки з тонким шаром сорбенту.

Якісний аналіз речовин методом тонкошарової хроматографії. Нанесення досліджуваних речовин на пластинку. Залежність величини R_f від форми плями і концентрації речовини. Процес розподілення речовин на пластинці. Метод нисхідної та висхідної хроматографії в незакріпленому і закріпленому шарах. Горизонтальна, проточна, багаторазова і ступінчаста хроматографії в тонкому шарі. Двомірні, кругова і градієнтна хроматографія. Метод клиноподібних смуг.

Виявлення речовин на хроматограмах. Оптичні і хімічні методи виявлення. Документація. Препаративний поділ речовин у тонкому шарі адсорбенту. Високоєфективна тонкошарова хроматографія.

Кількісний аналіз речовин методом тонкошарової хроматографії. Методи визначення кількості речовин безпосередньо на хроматограмі в плямі. Оцінка за розмірами плями. Денситометрія. Фотометрія. Методи визначення кількості речовин після елювання з хроматограми. Аналіз радіоактивних сполук.

1.4. Розподільча хроматографія на папері.

Основи розподільчої хроматографії на папері. Різноманітність розподільчих хроматограм. Одномірна висхідна і нисхідна хроматографії. Кругова, двомірні та електрофоретична хроматографія на папері. Підготовка проб та їх нанесення. Вибір систем розчинників. Техніка розподілу. Методи виявлення розділених речовин. Якісний і кількісний аналізи. Вимірювання рухливості речовин. Мікропрепаративна хроматографія на папері та її проведення.

Хроматографія амінокислот, пептидів, білків, вуглеводів, фенолів, флавоноїдів, кумаринів і алкалоїдів.

1.5. Іонообмінна хроматографія.

Методи іонообмінної хроматографії. Основні властивості іонітів. Класифікація іонітів. Іонний обмін. Динаміка іонного обміну. Обладнання і підготовка іоніту. Техніка іонообмінного поділу. Застосування іонітів для поділу амінокислот, пептидів, білків, нуклеозидів, нуклеотидів та нуклеїнових кислот.

1.6. Осадова, окислювально-відновна, адсорбційно-комплексоутворююча хроматографія.

Короткі теоретичні основи методів. Способи одержання хроматограм. Техніка експерименту. Носії, осаджувачі, окиснювачі та відновники. Якісний і кількісний аналіз хроматограм.

1.7. Газова хроматографія.

Газорідинна та газоадсорбційна хроматографія. Теоретичні основи. Адсорбенти, носії, рідка фаза. Якісний і кількісний аналіз хроматограм.

Нові варіанти газорідинної хроматографії. Капілярна і східчаста хроматографія. Вакантохроматографія.

Список літератури

1. Лабораторная техника органической химии / Под ред. Б.Кейла. - М., 1966.
2. Лазурьевский Г.В., Терентьева И.В., Шамшурин А.А. Практические работы по химии природных соединений. – М., 1966.
3. Айвазов Б.В. Введение в хроматографию. - М., 1983.
4. Айвазов Б.В. Практическое пособие по хроматографии. - М., 1968.

5. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам/ Под ред. О.Микеша. - М., 1982.
6. Хроматография в тонком слое / Под ред. Э.Шталя. - М., 1965.
7. Кибардин С.А., Макаров К.А. Тонкослойная хроматография в органической химии. - М., 1978.
8. Ахрем А.А., Кузнецова А.И. Тонкослойная хроматография. - М., 1964.
9. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. - М., 1966.
10. Ольшанова К.М., Потапова М.А., Морозова Н.М. Практикум по хроматографическому анализу. - М., 1970.
11. Хроматография на бумаге / Под ред. И.М.Хайс, К.Мацек. - М, 1962.

Упорядник – **Ищенко Валентина Василівна**, канд. хім. наук, доцент.

Програма спецкурсу
“Фізичні методи дослідження природних сполук”

для студентів четвертого курсу
спеціалізації хімія природних сполук
(56 годин)

1. Спектроскопія ЯМР. Особливості застосування ЯМР для дослідження біологічних об'єктів. Вивчення первинної, вторинної та третинної структури білків методом ПМР. Використання COSY та NOESY спектрів. Мультиядерний ЯМР у дослідженні структури білків, у тому числі мічених ізотопами ^{15}N , ^2H , ^{13}C , ^{19}F . Застосування твердотільного ЯМР для вивчення білків *in vitro*. Метод ^1H -ЯМР та ^{31}P -ЯМР у дослідженні нуклеїнових кислот. Застосування ^1H -ЯМР та ^{31}P -ЯМР у дослідженні ліпідів та клітинних мембран.

2. Мас-спектрометрія. Застосування мас-спектрометрії для дослідження біологічних об'єктів. Застосування електроспрей-іонізації Стратегії використання спектроскопічних фізичних методів дослідження в біохімії

3. Електронні спектри поглинання. Типи спектрів. Одиниці вимірювання довжин хвиль, частот та енергій. Методи зображення спектрів. Визначення інтегральної інтенсивності смуги. Розрахунок сили осцилятора. Закони поглинання світла. Відхилення від закону Бера. Оптичні схеми спектрофотометрів. Джерела випромінювання, диспергатори та детектори випромінювання. Розчинники у електронній спектроскопії. Оптимальна оптична густина.

Фізична природа забарвлених речовин. Теорія взаємодії хромофорів. Субстративне та адитивне змішування кольорів. Основні та доповнювальні кольори.

Аналіз сумішей за Фірордтом. Аналіз дво- та трикомпонентної суміші. Ізобестичні точки. Кислотно-основна та кето-енольна рівновага. Методи визначення співвідношення між формами за УФ спектрами. Поглинання α,β -ненасичених карбонільних сполук, дієнів, полієнів та поліїнів. Барвники. Комплекси з переносом заряду. Квантово-хімічний розрахунок спектру поглинання.

4. ІЧ-Спектроскопія та її можливості. Оптичні схеми спектрометру IR-71. Джерела випромінювання, призми, кювети, приймачі, реєстраційні пристрої. Методи підготовки зразків для ІЧ спектроскопії. Розчини: розчинники, концентрація, товщина

зразку, перевірка кювети. Плівки, суспензії в вазеліновому маслі, таблетки КВг. Газоподібні зразки, газові кювети.

Інтерпретація ІЧ спектру. Ідентифікація невідомих речовин, аналіз сумішей. Використання кореляційних таблиць. Використання хімічних похідних.

Перелік задач для спецкурсу.

1. ЯМР спектроскопія.

1. Розшифровка спектрів ПМР I порядку.
2. Визначення складу суміші речовин.
3. Емпіричні розрахунки хімсусів протонів.
4. Ітераційні методи обчислення спектрів ЯМР.
5. Вивчення кето-енольної таутомерії.
6. Застосування ЛЗР на прикладі E(DPM)з E(FOD)з.
7. Розшифровка спектрів на ядрах ^{13}C .

2. Електронні спектроскопія.

1. Представлення електронних спектрів в різних шкалах.
2. Визначення інтегральної інтенсивності смуги та сили осцилятора смуги.
3. Перевірка закону Бера.
4. Вивчення кислотно-основної рівноваги за електронним спектром.
5. Визначення молекулярної маси сполуки.

3. ІЧ-спектроскопія.

1. Знайомство з ІЧ спектрометрами. Запис спектрів у всіх агрегатних станах.
2. Ефект маси в коливальних спектрах.
3. Кількісний аналіз за ІЧ спектрами.
4. Визначення типу водневого зв'язку.
5. Ідентифікація органічної сполуки за ІЧ спектрами.

Список літератури

1. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М., 1984, 480 с.
2. Корнілов М.Ю., Кутров Г.П. Ядерный магнитный резонанс в химии. Киев, 1985, 200 с.
3. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков. М., 1975, 295 с.
4. Сергеев Н.М. Спектроскопия ЯМР. М., 1981. Т.1. 422 с.
5. Бартлоп Дж., Койл Дж. Вобужденные состояния в органической химии. М., 1978, 446 с.
6. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М., 1985, 379 с.
7. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л., 1985. 248 с.
8. Берштейн И.Я., Каминский Ю.А. Спектрофотометрический анализ в органической химии, Химия, Ленинград, 1975, 232с.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М., 1957. 426 с.
9. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М., 1961, 110 с.
10. Д. Браун, А. Флойд, М. Сейнзбери. Спектроскопия органических веществ. М., МИР, 1992, 300 с.
11. Э. Дероум. Современные методы ЯМР для химических исследований. М., МИР, 1992, 402 с.

Упорядники - **Комаров Ігор Володимиривич**, д-р хім. наук, к.х.н., **Пивоваренко Василь Георгійович**, канд. хім. наук, доцент.

Програма спецкурсу
“Механізми органічних реакцій”

для студентів IV курсу
(42 години)

Хімія карбаніонів

Карбаніони через обмін гідрогену на метал. Депротонування С-Н кислот

Як визначити кислотність слабких С-Н кислот ?

Карбаніони реакцією переметалювання

Карбаніони через обмін галогену на метал

Карбаніони через нуклеофільне приєднання

Структура металорганічних сполук

Особливості утворення σ -карбаніонів

Карбаніони з аренів та алкенів

π -Карбаніони (бензильні, алільні)

Карбаніони з ацетиленів, естерів

Карбаніони з карбонільних сполук

Стабільність карбаніонів

Фізичні властивості карбаніонів

Хімічні властивості карбаніонів

Алкілювання карбаніонів

Ацилювання карбаніонів

Хімія карбенієвих іонів

Вступ. Визначення. Історичний аспект.

Методи добування карбокатионів

Гетеролітичне розщеплення σ -зв'язків у R_3C-X .

Газова фаза

Вплив розчинника на гетероліз

Вплив групи X на перебіг гетеролізу

Спирти

Галогенопохідні

Аміни

Інші сполуки

Карбокатиони шляхом електрофільного приєднання до кратних зв'язків

Приєднання протону

Приєднання бромю

Приєднання карбокатионів

Карбокатиони з радикалів

Пентакоординовані карбокатиони

Мас-спектрометрія
Типи карбокатионів
Методи ідентифікації карбокатионів
Вивчення карбокатионів: методи та результати
Газофазні методи вивчення карбокатионів
Тверді солі карбокатионів
Вивчення карбенієвих іонів у розчині
Спектроскопія розчинів
 УФ-Спектроскопія
 ЯМР-Спектроскопія
 Електричні властивості
Вивчення карбокатионних інтермедіатів хімічних реакцій
Реакції карбокатионів
Окремі типи карбокатионів
Місткові карбонієві іони

Список літератури

1. П.Сайкс „Механізми реакцій в органічній хімії”, Москва, Химия, 1991.
2. Д.Крам „Основи хімії карбаніонів”, Москва, Мир, 1967.
3. Р.Бейтс, К.Огле „Хімія карбаніонів”, Ленинград, Химия, 1987
4. Д.К.Айрис «Карбанионы в органическом синтезе», Ленинград, Химия, 1969, 209.

Упорядник - **Ковтуненко Володимир Олексійович**, д-р хім. наук, професор.

Програма спецкурсу “**Основи матеріалознавства**”

для студентів четвертого курсу
(72 години)

1. Вступ до матеріалознавства.
2. Поняття про супрамолекулярну хімію. Фулерени – нова алотропна модифікація Карбону; новітні матеріали на їх основі. Історія відкриття фулеренів, особливості будови, синтез та хімічні властивості. Нанотрубки та нанотехнології.
3. Каліксарени, класифікація, синтез, хімічна модифікація та застосування.
4. Циклодекстрини, методи одержання α -, β - та γ -циклодекстринів, їх застосування.
5. Дендримери, основні типи дендримерів. Конвергентний та дивергентний методи синтезу дендримерів. РАМАМ-дендримери. Застосування дендримерів.
6. Барвники та пігменти, їх застосування. Порфірини та фталоціаніни, методи синтезу та застосування; метод фотодинамічної терапії в медицині.
7. Органічні люмінофори, загальні властивості та характеристика. Основні класи органічних люмінофорів. Спектрально-люмінесцентні властивості, вплив розчинника, сенсibiliзація та гасіння люмінесценції. Флуоресцентні зонди.
8. Ціанінові барвники. Методи синтезу та класифікація. Теоретичні передумови та можливості одержання барвників з великим стоксовим зсувом. Фотосенсибилізатори

- та сонячні концентратори на основі барвників. Матеріали для запису інформації. Лазери на основі органічних барвників.
9. Рідкокристалічні речовини. Історія відкриття. Основні поняття, поняття про мезофазу. Типи рідких кристалів: смектичні, холестеричні, нематичні, дискотичні, методи їх одержання. Застосування рідкокристалічних речовин. LCD-монітори, принципи утворення чорно-білого та кольорового зображення.
 10. Пестициди: хімія та застосування. Загальні положення. Класифікація пестицидів за хімічною природою та біологічною дією. Пестициди та екологія. Загальна характеристика та окремі представники хлорорганічних пестицидів. Хлорорганічні пестициди аліциклічної будови. Гексахлороциклогексан (ліндан). Ароматичні хлорорганічні пестициди. ДДТ. Недоліки застосування хлорорганічних пестицидів. Стійкі органічні забруднювачі (СОЗ), діоксин. Піретрини та піретроїди 1-3 поколінь. Синтез кислотної та спиртової компонент молекул піретроїдів, синтез хризантемової кислоти. Синтетичні піретроїди 3 покоління: перметрин, дельтаметрин, фенвалерат, флувалінат.
 11. Хімія відчуттів. Рецепція смаку. Харчові добавки.
 12. Хімія відчуттів. Рецепція запаху. Запашні речовини.
 13. Ферменти та вітаміни.

Теми практичних занять з курсу «Основи матеріалознавства»:

1. Парфюмерна хімія (2 год.).
2. Феромони та аттрактанти (2 год.).
3. Хімія смаку (2 год.).
4. Харчові добавки (2 год.).
5. Вітаміни (2 год.).
6. Індигоїдні барвники (2 год.).
7. Ціанінові барвники (2 год.).
8. Порфірини та фталоціаніни (2 год.).
9. Флуоресцентні барвники (2 год.).
10. Хімізм фотографічного процесу (2 год.).
11. Гербіциди: за та проти (2 год.).
12. Інсектициди, позитив та негатив (2 год.).
13. Діоксин (2 год.).
14. Детергенти (2 год.).
15. Рідкокристалічні речовини та їх застосування (2 год.).
16. Фулерени та нанотрубки (2 год.).
17. Бойові отруйні речовини (2 год.).
18. Біостимулятори (2 год.).

Теми для самостійної роботи:

1. Рідкокристалічні речовини: нематичні, смектичні та холестеричні рідкі кристали.
2. Екологічні проблеми застосування пестицидів.
3. Сучасні гербіциди, методи синтезу.
4. Сучасні інсектициди, методи синтезу.
5. Розповсюдження вітамінів в природі.
6. Запашні речовини в природі.

Список літератури

1. Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. – М.: Химия, 1987.
2. Березин В.В. Химия порфиринов и фталоцианинов.
3. Бородкин В.Ф. Химия фталоцианинов.

4. Теддер Дж. и др. Промышленная органическая химия. – М., Мир, 1978.
5. Оригінальна література.

Упорядники - **Гордієнко Ольга Василівна**, канд. хім. наук, доцент, **Іщенко Валентина Василівна**, канд. хім. наук, доцент.

Програма спецкурсу
“ **Методи дослідження та синтезу органічних сполук** ”

для студентів четвертого курсу
спеціалізації органічна хімія
(102 години)

Хроматографічні методи. Хроматографічний метод розділення та аналізу органічних сполук. Історія розвитку сучасних методів розділення. Класифікація хроматографічних методів за принципом розділення: адсорбційна, розподільча, йонообмінна, афінна та гелхроматографія. Класифікація за способом розділення: фронтальний аналіз, проявна (елюентна), витиснювальна хроматографія. Сучасна класифікація за характером фаз: рідинна та газова хроматографія.

Колоночна адсорбційна хроматографія. Історія та основи методу. Елюювання, витиснення та фронтальний аналіз. Залежність адсорбції від складу та будови органічної речовини. Адсорбенти, вимоги до них, їх приготування (оксиди металів, силіцію, карбонати, силікати, сульфати, поліаміди, активоване вугілля). Визначення активності адсорбентів. Розчинники, елюотропні ряди. Колонки, їх типи, розміри, методи наповнення. Співвідношення між кількістю досліджуваної речовини та розмірами колонки. Проведення хроматографії, визначення зон та вимивання речовин. Проточна хроматографія.

Тонкошарова хроматографія. Характеристика методу, його застосування та переваги. Основи теорії. Величини R_f та R_s . Адсорбенти та розчинники. Елюотропні ряди. Трикутник Штала. Приготування закріпленого та незакріпленого шарів адсорбента. Нанесення проб та методика проведення хроматографії. Методи проявлення та визначення речовин на хроматограмі. Особливості препаративної хроматографії в тонкому шарі.

Паперова хроматографія. Основи та теорія паперової хроматографії як одного з варіантів розподільчої хроматографії. Вибір оптимального методу розділення в залежності від величини коефіцієнту розподілу. Поняття про стартову лінію, фронт розчинника, R_f . Папір для хроматографії, його типи, правила роботи з ним. Розчинники, системи розчинників. Вимоги та оптимальний вибір. Обладнання та послідовність проведення хроматографії на папері. Види хроматографії на папері: висхідна, нисхідна, одно- та двовимірна, колова. Методи визначення речовин, які аналізуються. Розшифровування хроматограми. Мікропрепаративне застосування паперової хроматографії: дозування, елюювання, висушування, хімічні реакції.

Газова хроматографія. Газо-рідинна та газо-твердофазна хроматографія. Теоретичні основи газової хроматографії, форми полос, основне рівняння газорідинної хроматографії. Залежність між ВЕТТ та швидкістю газу-носія, розрахунок ЧТТ. Час елюювання та об'єм утримання. Дериватизація. Порівняння газорідинної хроматографії з фракційною перегонкою.

Схема приладу для газорідинної хроматографії. Газ-носії. Хроматографічні колонки: матеріал, розміри, форма. Твердий носій та рідка нерухома фаза, вимоги, підбір та приготування. Введення рідких та газуватих проб. Хроматографічні детектори, їх класифікація та оптимальний вибір. Катарометри та йонізаційні детектори: схема пристрою, переваги та недоліки. Хроматомас-спектрометричний аналіз.

Якісний аналіз, методи ідентифікації речовин. Кількісна обробка хроматограм. Методи визначення площини піків. Спеціальні методи газорідинної хроматографії: з програмованою температурою, препаративна, циркуляційна, безперервна. Обмеження методу.

Високоєфективна рідинна хроматографія (ВЕРХ, HPLC). Критерії ефективності хроматографічного розділення: ВЕТТ, роздільна здатність. Параметри утримання. Якісний аналіз в ВЕРХ. Спектральний аналіз безпосередньо в хроматографічній системі. Кількісний аналіз в ВЕРХ. Хроматографічне розділення, вимірювання площин або висот піків. Розрахунок складу сумішей (методи калібрування). Препаративна рідинна хроматографія високого тиску.

Ректифікація та визначення числа ЧТТ. Теоретичні основи перегонки, діаграми стану, азеотропи. Фракційна перегонка. Ефективність ректифікаційної колони. ЧТТ та ВЕТТ, теоретичне та експериментальне визначення. Флегма, флегмове число, пропускна здатність, робоча та статична затримка колони, перепад тиску, швидкість встановлення рівноваги. Устаткування ректифікаційної колони. Перегонні колби, головка колони, термоізоляція. Типи ректифікаційних колонок. Проведення ректифікації. Очищення колонок. Безперервна та періодична ректифікація. Перегонка та ректифікація у вакуумі. Молекулярна перегонка. Азеотропна та екстрактивна перегонка. Низькотемпературна перегонка.

Мікро- та напівмікросинтез.

Нуклеофільне ароматичне заміщення. Поняття основності та нуклеофільності, нуклеофугності. Механізм нуклеофільного ароматичного заміщення через приєднання – елімінування. Комплекси Мейзенгеймера. Механізм нуклеофільного ароматичного заміщення через відщеплення – приєднання, докази двостадійності. Дегідробензен та методи його генерації. Нуклеофільне ароматичне заміщення через йон діазонію. Інтермедіати в реакціях нуклеофільного заміщення через йон діазонію. Гомолітичне нуклеофільне ароматичне заміщення $S_{RN}1$. Арилювання за Меєрвейном. Нуклеофільне ароматичне заміщення, що каталізується міддю. Нуклеофільне ароматичне заміщення атома галогену. Порівняння механізмів заміщення атома галогену залежно від природи субстрату. Нуклеофільне ароматичне заміщення атома гідрогену, нітро- та сульфогрупи. ANRORC механізм для гетероциклічних систем.

Список літератури

1. Хроматография в тонких слоях. Под ред. Э. Шталя. – М., 1965,
2. Айвазов В.В. Практическое руководство по хроматографии. – М., 1968, с. 3-41.
3. Лабораторная техника органической химии. Под ред. Б. Кейла. – М., 1966, с. 335-365.
4. Черонис Н. Микро- и полумикрометоды в органической химии. – М., 1960, с. 9-165.
5. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам. Под ред. О. Микеша. – М., 1982, с. 11-38, 152-218.
6. Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. – М., 1986, 287 с.
7. Марч Дж. Органическая химия. – М., 1987, т. 3.
8. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. – М., 198., т.2.
9. Росси З. А., де Росси Р. Х. Ароматическое замещение по механизму $S_{RN}1$. – М., 198
10. Пожарский А.Ф. Теоретические основы химии гетероциклов. – М., 198.
11. Джилкрист. Химия гетероциклических соединений. - М., Мир, 1996.

Упорядник - **Гордієнко Ольга Василівна**, канд. хім. наук, доцент.

Програма спецкурсу

“Новітні фізичні методи дослідження органічних сполук – ЯМР”

для студентів п'ятого курсу
(54 години)

Порівняльна характеристика спектроскопії ПМР та ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{15}N , ^{14}N , ^{19}F . Особливості спектроскопії ЯМР на ядрах перехідних металів.

Експерименти INEPT та DEPT, редагування спектрів ЯМР.

Ядерний ефект Оверхаузера (ЯЕО) та його застосування для вивчення будови органічних речовин. Динамічний ЯЕО. Двовимірний варіант експерименту з використанням ЯЕО – NOESY.

Лантанодні зсуваючі реагенти в ЯМР-спектроскопії – спрощення спектрів, аналіз сумішей, структурні дослідження та конформаційний аналіз. Використання хіральных зсуваючих реагентів для аналізу оптичної чистоти органічних сполук.

Основна ідея та принципи двовимірних методик ЯМР. Типи двовимірних експериментів ЯМР. Приклади задач, які можуть бути розв'язані за допомогою двовимірних методик ЯМР. Експеримент Джинера (двовимірна Н-Н кореляція). Способи зображення двовимірних спектрів. Двовимірні гомо- та гетероядерні шіфт-кореляції. Принципи аналізу двовимірних кореляційних спектрів та їх застосування для розв'язання структурних проблем в органічній хімії. Поняття про двошквантову фільтрацію. Експеримент INADEQUATE.

Двовимірні J- δ кореляції, обмеження цієї методики.
Застосування ЯМР для кінетичних вимірювань.

Стратегії встановлення будови невідомої речовини за допомогою методик ЯМР. Назвіть найбільш ефективні методики для ідентифікації функціональних груп, встановлення вуглецевого скелету, вивчення конформації молекул та конфігурації хіральных центрів.

Список літератури

1. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М., 1984, 480 с.
2. Э. Дероум. Современные методы ЯМР для химических исследований. М., МИР, 1992, 402 с.
3. Braun K., Kalinovski B., Berger B. 100 and more basic NMR experiments. Wiley, 2002, 512 p.

Упорядник - **Комаров Ігор Володимирівич**, д-р хім. наук.

Програма спецкурсу

“Хімія природних та модифікованих ізофлавоноїдів”

для студентів п'ятого курсу
спеціалізації хімія природних сполук
(54 години)

Загальна характеристика, класифікація ізофлаваноїдів: ізофлавоони, ізофлаванони, ізофлавани, неофлаваноїди, кумарини та біфлаваноїди. Розповсюдження в природі, біогенез ізофлаваноїдів, фізико-хімічні властивості. Методи виявлення, вилучення та аналізу ізофлаваноїдів та кумаринів рослинного походження.

Основні структурні фрагменти в будові ізофлаваноїдних молекул: γ -бензопірони (хромони) та α -бензопірони (кумарини). Властивості цих гетероциклічних систем: електронна будова, спектральна характеристика (ПМР, УФ, ІЧ-спектроскопія). Основні методи одержання хромонів та кумаринів. Найважливіші природні представники цих молекул.

α -Арил- та α -гетарил-2-гідроксиацетофенони, 2'-гідроксихалкони та їх гетероаналоги – головні синтони в синтезі ізофлавоонів. Спектральна та хроматографічна характеристика цих синтонів, реакції за участю функціональних груп.

Реакції гетероциклізації α -арил- та α -гетарил-2-гідроксиацетофенонів у відповідні ізофлавоони, які базуються на ацилюванні та формілюванні (по Костанецькому, Венкатараману, Бейкеру та Олісу, Вільсмейеру). Порівняльна характеристика методів одержання незаміщених по С-2 атому ізофлавоонів за участю етилортоформіату, етоксалілхлориду, галогенангідридів карбонових кислот та змішаного ангідриду мурашиної та оцтової кислот.

Хроматографічна та спектральна характеристика синтетичних та модифікованих ізофлавоонів, деякі стереохімічні особливості цих молекул. Реакції ізофлавоонів зі збереженням піронового циклу: алкілювання, ацилювання, галогенування, амінометилування, аміноацилювання, глікозилування, конденсації 2-метилпохідних з ароматичними альдегідами та п'ятисірчистим фосфором. Використання названих перетворень для модифікації природних та синтетичних ізофлавоонів та синтезу нітрогенвмісних поліядерних систем.

Дія нуклеофілів та бінуклеофілів на ізофлавоони. Рециклізації та перегрупування, які приводять до функціональнозаміщених похідних азолів та азинів (ізоксазоли, ізотіазоли, піразоли, піримідини). Ідентифікація продуктів рециклізацій хімічними та фізико-хімічними методами. Особливості спектрів ЯМР, УФ, ІЧ в молекулах азолів, азинів та амінохромонів. Критерії для визначення ізомерних структур.

Біологічні властивості природних та модифікованих ізофлавоонів та кумаринів. Перспективні напрямки їх використання в медицині та сільському господарстві.

Список літератури

1. Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. М., 1977. - С. 28-31, 35-51, 198-229.
2. Казаков А.Л., Хиля В.П., Межеричкий В.В., Литкей Ю. Природные и модифицированные изофлавоноиды. - Ростов н/Д, 1985. - 184 с.
3. Кузнецова Г.А. Природные кумарини и фурукумарини. - Л., 1967. - 256 с.
4. Общая органическая химия / Под ред. Н.К.Кочеткова: В 12 т, - М., 1985. - Т. 9. - С. 15-114.
5. Перельсон М.Е., Шейкнер Ю.К., Савина А.А. Спектры и строение кумаринов, хромонов и ксантонов. - М., 1975. - 230 с.

6. Растительные лекарственные средства / Под ред. Н.П.Максютиной. - Киев. 1985. - С. 85-101, 111-127.

Упорядники - **Хиля Володимир Петрович**, д-р хім. наук, професор, **Іщенко Валентина Василівна**, канд. хім. наук, доцент.

Програма спецкурсу “Хімія ліпідів”

для студентів-магістрів п'ятого курсу
(36 годин)

Ліпіди, їх класифікація. Основні структурні компоненти ліпідів. Ацилгліцерини. Глікозилдиацилгліцерини. Фосфогліцериди та фосфатидилові естери. Сфінголіпіди, цераміди, гангліозиди. Ліпіди з етерним зв'язком. Воски, кутини та естери стероїдів. Практичне значення ліпідів. Добування ліпідів.

Жирні кислоти, що входять до складу ліпідів, їх класифікація та номенклатура. Насичені, моноенові та полієнові жирні кислоти, метиленрозділені та супряжені полієнові кислоти. Розгалужені, циклічні та оксигеновані кислоти. Незамінні жирні кислоти. Методи визначення будови жирних кислот і їх хімічні властивості. Синтез насичених, ненасичених та метиленрозділених полієнових жирних кислот. Біосинтез жирних кислот.

Аналіз ліпідів. Визначення ліпідів. Визначення кислот, спиртів та альдегідів. Ферментативне дезацилювання ліпідів. Стереоспецифічний аналіз фосфогліцеридів. Виділення індивідуальних ліпідів. Синтез ліпідів. Синтез моно-, ди-, та тригліцеридів. Отримання хіральных гліцеридів. Синтез естерів фосфатидової кислоти.

Міцели. Моноламельярні та мультиламельярні ліпідні везикули. Ліпосоми та ліпопротеїни, їх будова та функції в організмі людини. Мембрани. Біологічна роль клітинних мембран та їх будова. Склад клітинних мембран. Ліпідні компоненти мембран. Білкові компоненти мембран. Синтез мембран та вивчення їх біологічних властивостей. Транспорт речовин через клітинну мембрану. Будова клітинної стінки бактерії.

Простагландини, тромбосани, лейкотриєни та родинні сполуки, їх будова та функції в організмі людини. Джерела отримання та практичне значення простагландинів. Хімічний синтез і біосинтез простагландинів та лейкотриєнів.

Список літератури

1. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. М., "Просвещение", 1967, 876 с.
2. Общая органическая химия. Ред. Ф. Бартон та У. Олліс. Т. 11. М., "Химия", 1986.
3. Р. Б. Геннис. Биомембраны. Молекулярная структура и функции. М., "МИР", 1997, 624 с.

Програма спецпрактикуму
“Біоорганічна хімія”

для студентів п'ятого курсу спеціалізації
хімія природних сполук
(100 годин)

Біоорганічна хімія: виникнення, методи та роль в системі хімічних наук. Виділення та ідентифікація природних сполук рослинного походження. Встановлення їх будови. Методи виділення засновані на екстракції з рідкої фази. Перфорація. Розділення природних сумішей на індивідуальні речовини за допомогою розчинників, що не змішуються, за принципом протитечії та шляхом послідовної обробки розчинниками різної полярності.

Методи синтезу та властивості флавоноїдів.

Загальна характеристика, класифікація та фізико-хімічні властивості флавоноїдів. Основні групи флавоноїдів: власно флавоноїдів, ізофлавоноїдів, неофлавоноїдів та біфлавоноїдів. Розповсюдження в природі. Біогенез флавоноїдів. Методи ідентифікації, виділення та аналізу флавоноїдів, ізофлавоноїдів.

Хімічна будова та біологічна дія флавоноїдів. Катехіни, флаванони та флаваноноли. Флавоноли та флавоноли. Халкони та дигідрохалкони. Ізофлавоноли та біфлавоноїди. Глікозиди флавоноїдів (методи синтезу, природні джерела, методи виділення, доказ будови, біологічна дія).

Хромони. Властивості цієї гетероциклічної системи. Реакції за участю замісників. Методи одержання хромонів. Найважливіші природні представники хромонів.

Основні методи синтезу флавононів та ізофлавононів. Встановлення їх будови. Шляхи модифікації флавоноїдних сполук. 2- і 3-Гетарилхромони. 3-Феноксихромони. Реакції природних та модифікованих флавоноїдів з нуклеофільними та електрофільними реагентами. Рециклізації та перегрупування. Спектральні особливості флавоноїдних молекул.

Низькомолекулярні біорегулятори. Групи низькомолекулярних біорегуляторів. Алкалоїди. Вітаміни. Терпени. Стероїди. Антибіотики. Простагландини та тромбосани, лейкотрієни. Феромони. Пестициди. Регулятори росту рослин. Отрути та токсини.

Список літератури

1. Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения.- М., 1977. - С. 28-31, 35-51, 198-229.
2. Казаков А.Л., Хиля В.П., Межеріцкий В.В., Литкеи Ю. Природные и модифицированные изофлавоноиды. - Ростов н/Д, 1985. - 184 с.
3. Общая органическая химия / Под ред. Н.К.Кочеткова: В 12 т. - М., 1985. - Т. 9. - С. 15-114.
4. Перельсон М.Е., Шейкнер Ю.К., Савина А.А. Спектры и строение кумаринов, хромонов и ксантонов. - М., 1975. - 230 с.
5. Растительные лекарственные средства / Под ред. Н.П.Максютиной. - Киев, 1985. - С. 85-101, 111-127.

6. Лабораторная техника органической химии / Под. Ред. Б. Кейла. – М., 1966. – С. 379-434.
7. Лазурьевский Г.В., Терентьева И.В., Шамшурин А.А. Практические работы по химии природных соединений. – М., 1960. – 628 с.
8. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. – М.: «Просвещение», 1987. – 815 с.
9. Неницеску К.Д. Органическая химия. – М., 1963. – Т. 2. – С. 953-1020.

Упорядники - **Хиля Володимир Петрович**, д-р хім. наук, професор, **Іщенко Валентина Василівна**, канд. хім. наук, доцент, **Хиля Ольга Володимирівна**, канд. хім. наук, асистент.

Програма спецкурсу “Методи синтезу органічних сполук”

для студентів п'ятого курсу
(136 годин)

1. Бромовання органічних сполук за допомогою *N*-бромосукциніміду та діоксандиброміду.

Одержання *N*-бромосукциніміду, його будова та кількісне визначення йодометричним способом. Застосування *N*-бромосукциніміду для бромовання органічних сполук. Алільне бромовання ненасичених сполук етиленового ряду та аліциклічних моноолефінів, дієнових сполук. Бромовання карбонільних сполук. Переваги *N*-бромосукциніміду в порівнянні з іншими бромуючими агентами. Бромовання *N*-бромосукцинімідом ароматичних сполук: бензену, толуену, аніліну, нафталінів. Механізм бромовання *N*-бромосукцинімідом. Вплив розчинників, температури та каталізаторів.

Діоксандибромід, його одержання та застосування для бромовання альдегідів, кетонів та монобромовання реакційно здатних сполук.

Для самостійної роботи: Препаративне застосування реакцій бромовання за допомогою *N*-бромосукциніміду. Використання в органічному синтезі інших хлоруючих та бромуючих реагентів (*трет*-бутилгіпохлориту, *N*-хлоро-, *N*-бромоамідів та імідів).

Лабораторні роботи:

1. Одержання *N*-бромосукциніміду [5].
2. Одержання *N,N*-дибромодиметилгідантоїну [5].
3. Одержання діоксандиброміду.
4. Бромовання *N*-бромосукцинімідом або *N,N*-дибромодиметилгідантоїном циклогексанону [5].
5. Бромовання аніліну діоксандибромідом [7].

Література.

1. Мачинская И.В., Бархаш В.А. Реакции и методы исследования органических соединений: В 24 т. – М., 1959. – Т. 9. - С. 287-307.
2. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза: В 7 т. – М., 1970. – Т. 1. – С. 134, 377.
3. Марч Дж. Органическая химия: в 4 т. – М., 1987. – Т. 3.

4. Препаративная органическая химия.
5. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. – М., Химия, 1968. – С. 158, 182.
6. Яновская Л.А., Терентьев А.П., Беленький Л.И. ЖОХ, 1952. – Т. 22. – С. 1594-1598,
7. Kosolapoff, G.M. J. Am. Chem. Soc., 1953. – V. 75. – P. 3596.

2. Відновлення комплексними гідридами металів.

Одержання алюмогідриду літію з гідриду літію та хлориду (бромиду) алюмінію. Будова та властивості алюмогідриду літію. Кількісне визначення йодометричним способом та за Церевітіновим.

Використання літійалюмогідриду для відновлення органічних сполук. Відновлення альдегідів, кетонів, кислот та їх похідних: естерів, хлорангідридів, амідів, нітрилів. Відновлення лактонів. Відновлення α, β -ненасичених кислот та їх похідних. Рівняння відповідних реакцій та умови їх проведення.

Борогідриди натрію та літію.

Для самостійної роботи: Загальна схема приладу для відновлення алюмогідридом літію. Розчинники, що використовуються при відновленні, їх очищення. Джерела небезпеки під час роботи з алюмогідридом літію. Змішані комплексні гідриди металів в органічному синтезі.

Лабораторні роботи:

1. Відновлення карбонільних сполук за допомогою LiAlH_4 .
2. Відновлення карбонільних сполук за допомогою NaBH_4 .

Список літератури

1. Хайош А. Комплексные гидриды в органической химии. Л., 1971, с. 53-59, 95, 139-255, 291-320.
2. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза: в 7 т., М., 1970, т.2, с. 163-186, 362.
3. Гейлорд Н. Восстановление комплексными гидридами металлов. М., 1959, с. 11-15, 16-27, 79-83, 87-89, 98-99, 113-114, 288, 305, 326, 330, 340, 447, 476, 638-639, 808-809.
4. Органикум. Практикум по органической химии. - М.: Мир, 1979, т.2, с. 188-192; Органикум. – М.: Мир, 1992, т.2, с.205-209.

3. Каталітичне гідрування.

Методи одержання водню та його очищення. Каталізатори гідрогенізації (нікель, платина, паладій), їх приготування. Каталізатори на підложках, очищення підложок. Скелетні каталізатори та методи їх одержання. Отруєння каталізаторів. Промотори.

Методи гідрогенізації: гідрування у паровій та рідкій фазах. Титрування воднем. Гідрування під тиском. Бомба Іпатьєва та автоклави з мішалкою.

Каталітичне гідрування подвійного та потрійного зв'язків, ароматичного циклу. Ступеневе гідрування. Каталітичне відновлення оксигеновмісних груп (CHO , COOH , C=O , NO_2). Залежність напряму реакції від каталізатора та умов гідрування.

Для самостійної роботи: Деструктивне гідрування та каталітичний перерозподіл водню. Відношення циклопропану, циклобутану та циклопентану до гідрогенізаційного та дегідрогенізаційного каталізу.

Гідрування гетероциклічних сполук.

Лабораторна робота:

1. Каталітичне відновлення органічної сполуки на Pd/C.

Література:

1. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. – М., Химия, 1968. – С. 31, 54, 68.
2. Долгов Б.Н. Катализ в органической химии. М., 1959, с. 338.
3. Новые методы препаративной органической химии / Под ред. Д.Н. Курсанова. М., 1950, с. 202-247, 248-270.

Для самостійної роботи:

4. Гомогенне каталітичне гідрування.

Загальні принципи гомогенного каталітичного гідрування. Каталізатори гомогенного каталітичного гідрування. Активация водню. Гідридний та ненасичений шляхи реакції. Комплекс Уїлкінсона. Схема реакції гідридних комплексів з алкенами. Каталізатори, що не містять фосфін, ціаногрупу або інші π-ліганди. Ліганди та розчинники.

Механізм та стереохімія гомогенного гідрування. Гідрування ненасичених сполук з C=C та C≡C зв'язками, дієнів. Гідрування ненасичених альдегідів. Асиметричне гідрування, механізм та каталізатори. Гідрування карбонільної групи. Реакція гідросилілювання.

Ізомеризация алкенів. Порівняння гомогенного та гетерогенного каталізу.

Список літератури

1. Общая органическая химия: В 12 т. / Под ред Д. Бартона и У. Оллиса. – М.: Химия, 1986, т. 6, с. 326, 378.
2. Маквиллин Дж. Гомогенное гидрирование в органической химии. пер. с англ. – М.: Химия, 1980, с. 11-69, 77-82, 87, 94-98, 110-119, 120-129, 155-160.

5. Окиснення органічних сполук SeO₂ та Pb(OCOCH₃)₄.

Окиснення ненасичених вуглеводнів, олефінів, циклоолефінів та ароматичних вуглеводнів за допомогою SeO₂ та H₂SeO₃. Окиснення карбонільних сполук: альдегідів, кетонів, дикетонів. Окиснення карбонових кислот та їх похідних. Окиснення похідних нітрогеновмісних гетероциклів. Приготування та очищення SeO₂. Методи проведення реакції окиснення. Розчинники.

Для самостійної роботи: Приготування тетраацетату плюмбуму. Окиснення гідрохінонів. α-Ацетоксилювання карбонільних сполук. Реакції, подібні до реакції ацетоксилювання. Ацетоксилювання вуглеводнів. Розщеплення *віц*-гліколів. Окиснювальне декарбоксілювання за допомогою тетраацетату плюмбуму. Окиснювальне перегруповання ароматичних амідів. Галодекарбоксілювання карбонових кислот. Розщеплення циклопропанів. Метилювання.

Лабораторні роботи:

1. Окиснення камфори до камфорхінону за допомогою SeO₂ та H₂SeO₃.
2. Окиснення *віц*-гліколів за допомогою Pb(OCOCH₃)₄.

6. Синтези в умовах міжфазного каталізу.

Історія виникнення міжфазного каталізу (МФК). Природа міжфазного каталізу. Йонні пари в органічній фазі. Екстракція йонних пар з водних розчинів. Ефект висолювання. Вплив онієвого катіону. Вплив аніону. Краун-етери, криптанди та інші сполуки, що утворюють хелати, як екстрагенти.

Механізм міжфазного каталізу. Механізми реакцій, що відбуваються в присутності гідроксидів лужних металів.

Практичне використання МФК. Загальні експериментальні методи: каталізатори, стабільність та вибір каталізатора, кількість каталізатора; умови проведення реакцій; перемішування.

Застосування МФК в препаративній органічній хімії. С-алкілювання активованих С-Н зв'язків (алкілювання арилацетонітрилів), нуклеофільне ароматичне заміщення, С-алкілювання активованих ціанатів, алкілювання амбідентних йонів, α -елімінування з утворенням дигалогенокарбенів, реакції окиснення. Типові методики проведення МФК.

Для самостійної роботи: Реакції α -елімінування з утворенням дигалогенокарбенів, реакції окиснення.

Лабораторні роботи:

1. Утворення "пурпурного бензену".
2. Алкілювання фенілацетонітрилу в умовах МФК.

Список літератури

1. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – С. 12-41, 44-67, 81-97, 172-192, 196-214, 265-272, 289-289-320, 334-349, 378-387.
2. В.Вебер, Г.Гокелль. Межфазный катализ в органическом синтезе. – М.: Мир, 1980, 327 с.

Для самостійної роботи:

7. Синтези за допомогою літійорганічних сполук.

Типи органічних сполук літію. Основні методи синтезу літійорганічних сполук із галогенопохідних дією металічного літію або обмінною реакцією з літійорганічними сполуками типу R-Li. Умови проведення реакцій. Розчинники, апаратура, методи подрібнення літію та дозування літію.

Одержання літійорганічних сполук за реакцією Шоригіна. Реакція металування. Синтез літійорганічних сполук з інших металорганічних сполук під час розриву зв'язків С-О, С-С та під час приєднання літію до подвійного зв'язку ненасичених та ароматичних вуглеводнів.

Якісне та кількісне визначення літійорганічних сполук.

Хімічні властивості літійорганічних сполук. Реакції літійорганічних сполук зі сполуками, що мають рухливий атом Гідрогену: альдегідами, кетонами, кислотами та їх похідними. Синтези різних класів органічних сполук за допомогою літійорганічних сполук. Синтетичні можливості літійорганічних сполук в порівнянні з магнійорганічними сполуками.

Одержання та застосування в органічному синтезі діалкілкупратів літію, порівняння з літійорганічними сполуками.

Список літератури

1. Общая органическая химия: В 12 т. / Под ред Д. Бартона и У. Оллиса. – М.: Химия, 1986, т. 3.
2. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза: в 7 т., М.: Мир, 1970, т. 1, с. 174; т. 2, с. 137, 156.
3. Талалаева Т.В., Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии. – М., 1971. – Т. 1, с. 11-164.

Упорядники - **Гордієнко Ольга Василівна**, канд. хім. наук, доцент, **Воловненко Т.А.**

Програма спецкурсу “Хімія нуклеїнових кислот”

для студентів п'ятого курсу
(62 години)

1. Історія вивчення нуклеїнових кислот. Нуклеїнові кислоти в природі, їх значення і функції в організмі. Особливості будови ДНК і РНК, класифікація нуклеїнових кислот. Загальні методи виділення нуклеїнових кислот і критерії їх індивідуальності. Закономірності складу нуклеїнових кислот; правила Чаргаффа, фактор специфічності.
2. Будова мономерних компонентів нуклеїнових кислот. Гетероциклічні основи, що входять до складу нуклеїнових кислот, їх фізико-хімічні властивості. Таутомерія гетероциклічних основ і їх роль при утворенні комплементарних пар. Кислотно-основні властивості гетероциклічних основ. Мінорні основи
3. Д-рибоза і Д-2-дезоксирибоза, їх будова і властивості. Конформаційні стани рибози.
- 4 Нуклеозиди. Методи синтезу і встановлення будови нуклеозидів. Конфігурація глікозидного центру. Син- і анти- конформації нуклеозидів. Нуклеотиди. Структура та методи синтезу нуклеотидів. Методи фосфорилування. Захист функціональних груп.
5. Застосування методів КД і ЯМР для встановлення конформації нуклеотидів.
6. Попередники нуклеїнових кислот в організмі. Механізм біосинтезу пуринових та піримідинових нуклеотидів. Біосинтез дезоксирибонуклеотидів. Регуляція біосинтезу нуклеотидів. Роль АТФ, АМФ і ЦАМФ в організмі.
7. Механізм реплікації ДНК, докази. Фрагменти Оказакі.
8. Первинна структура нуклеїнових кислот. Методи деградації нуклеїнових кислот. Використання специфічних ферментів, що розщеплюють нуклеїнові кислоти. Роль рестиктаз і ДНК полімераз при визначенні первинної структури ДНК. Електрофоретичне розділення олігонуклеотидів. Визначення первинної структури ДНК. “Мінус – плюс” метод Сангера і метод з застосуванням диметосульфату і гідрозингідрату (метод Максама – Гилберта).
9. Фізичні характеристики нуклеїнових кислот. Просторова будова РНК і ДНК. Подвійна спіраль. А, В, С, Т – форми ДНК. Z-ДНК. Модель Уотсона-Кріка.

10. Роль водневих зв'язків і стекінг-взаємодій в стабілізації вторинної структури ДНК. Структурні переходи в молекулах нуклеїнових кислот.
11. Функціональне значення просторової організації нуклеїнових кислот. Кінетика і механізм структурних переходів. "Плавлення" ДНК. Ренатурація ДНК.
12. Вивчення переходів типу спіраль-клубок за допомогою спектральних методів. Ступінь зворотності структурних переходів. Гібридизація ДНК – РНК. Вплив іонної сили, рН розчину і інших факторів на характеристики процесу денатурації. Залежність стійкості вторинної структури ДНК від утворення комплексів з металами.
13. Біологічні функції нуклеїнових кислот. Структурна організація ДНК в складі хромосом. Роль гістонів в формуванні нуклеосом. Особливості синтезу і процесінгу РНК. Механізм регуляції експресії генів в еукаріотичних клітинах. Особливості генетичного коду. Декодування інформації, записаної в ДНК про структуру білку.
14. Активація амінокислот. Роль АРСаз. Ініціація біосинтезу білку. Регуляція швидкості біосинтезу білку. Рибосома. Будова і властивості. Види рибосомних РНК. Взаємодія рибосомних білків з рибосомними РНК.
15. Точкові мутації ДНК і можливі підходи для їх виправлення. Репарація ДНК.
16. Генетична інженерія. Клонування генів. Методи, досягнення і перспективи генетичної інженерії.

Упорядник - **Мірошниченко Микола Степанович**, д-р біологічних наук, професор.