

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ**

**ЗАТВЕРДЖЕНО**

Вченою радою

Інституту органічної хімії НАН України  
протокол № 18

від « 07 » 12 2020 року

Голова Вченої ради

органічної хімії НАН України



акад. В.І. Кальченко

(підпис)

  
07 12 2020 р.

2020 р.

**РОБОЧА ПРОГРАМА З ДИСЦИПЛІНИ**

**«ХІМІЯ БОРООРГАНІЧНИХ СПОЛУК»**

**для аспірантів третього науково-освітнього рівня  
спеціальності 102-«Хімія», спеціалізація «Органічна хімія»,  
галузь знань 10 – природничі науки**

**Число кредитів ЄКТС – 4 (120 год.)**

**Лекцій – 40 годин**

**Практичних занять – 14 годин**

**Самостійна робота – 60 годин**

**Консультації – 6 годин**

**Форма контролю знань – залік**

**Київ -2020**

Робоча програма з дисципліни «Хімія борорганічних сполук» за спеціальністю 102 – хімія, галузь знань 10 – природничі науки для аспірантів третього науково-освітнього рівня

„07” 12, 2020 р. – 15 с.

**Розробники:**

Ю.В. Рассукана, д.х.н, ст.н.с.



(підпис)

Програму затверджено на засіданні Вченої ради

Інституту органічної хімії НАН України

протокол № 18

від « 07 » 12 2020 року

Вчений секретар

к.х.н.



\_\_\_\_\_ В.С. Нікітченко

## ПЕРЕДМОВА

Навчальна дисципліна «Хімія бороорганічних сполук» є новою та перспективною у підготовці фахівців в галузі хімії, яка входить в цикл професійної підготовки аспірантів. Хімія бору в даний час стала однією з найбільш прогресивних областей хімічної науки, її досягнення широко використовуються в різних галузях біології, медицини, синтетичної та теоретичної органічної хімії, каталізу, інших областях науки і техніки.

Програма навчальної дисципліни складається з двох змістовних модулів:

1. Синтез та структура бороорганічних сполук
2. Хімічні властивості бороорганічних сполук та їх застосування в органічному синтезі

**Міждисциплінарні зв'язки.** Навчальна дисципліна «Хімія бороорганічних сполук» є однією з вибіркових, яка входить до дисциплін професійної підготовки. Даний курс вивчається аспірантами протягом VI семестра та третього навчального року.

### 1. Мета та завдання навчальної дисципліни

**1.1 Метою** дисципліни є набуття компетенції в галузі хімії бороорганічних сполук.

**1.2. Завданням** дисципліни є розвиток теоретичних знань про хімічні властивості бороорганічних сполук, класифікацію, особливості їх будови, реакційної здатності та основних напрямів практичного застосування.

#### 1.3. Очікувані результати навчання

**Згідно з вимогами освітньо-професійної програми аспіранти повинні:**

***Знати та розуміти:***

- всі існуючі типи бороорганічних сполук та їх основні властивості;
- основні методи синтезу бороорганічних сполук;
- реакції гідроборонування, їх різновиди та механізми;
- найважливіші реакції алкілборанів та їх застосування для отримання різних класів органічних сполук;

- класичні та сучасні типи реакцій кросс-каплінгу за участю бороорганічних реагентів.

***Вміти:***

- планувати синтез бороорганічних сполук різних типів;
- використовувати знання з хімії бороорганічних сполук при вивченні суміжних дисциплін;
- ідентифікувати різні типи бороорганічних сполук з використанням сучасних фізико-хімічних методів;
- ефективно планувати використання бороорганічних реагентів в органічному синтезі.

***Володіти:*** сучасними методами синтезу та дослідження бороорганічних сполук, фізико-хімічними методами їх ідентифікації, прийомами роботи з бороорганічними сполуками різних типів.

***Сформовані компетентності:***

- Здатність до проведення самостійних наукових досліджень. Набуття компетентностей ініціювання та виконання наукових досліджень, які дають можливість переосмислити наявні та отримати нові знання.
- Здатність самостійно формулювати і вирішувати оригінальні дослідницькі завдання в області органічної хімії.
- Уміння прогнозувати перспективи розвитку природничих наук і наук про життя, їхній вплив на подальше існування людства.
- Навички незалежного виконання експериментів, уміння описувати, аналізувати та критично оцінювати отримані експериментальні дані.

***Програмні результати навчання:***

- Оволодіння уявленнями про загальні закономірності, які описують поведінку і взаємодію молекулярних об'єктів в синтетичних процесах.
- Знання структури, методів синтезу та властивостей основних типів біоактивних сполук.
- Знання структури, методів синтезу та властивостей функціональних гетероциклічних сполук.

## 2. Опис навчальної дисципліни

Галузь знань, напрям підготовки, спеціальність, освітньо-кваліфікаційний рівень	
Галузь знань	10 Природничі науки
Спеціальність	102 Хімія
Рівень вищої освіти	Третій (освітньо - науковий)
Характеристика навчальної дисципліни	
Вид	Вибіркова дисципліна
Загальна кількість годин	120
Кількість кредитів ECTS	4
Кількість змістових модулів	2
Курсовий проект (робота) (якщо є в робочому навчальному плані)	-
Форма контролю	залік
Показники навчальної дисципліни для денної та заочної форм навчання	
Рік підготовки	3
Семестр	6
Лекційні заняття	40 год.
Практичні, семінарські заняття	14 год.
Самостійна робота	60 год.
Консультації	6 год
Індивідуальні завдання	-

## 3. ПРОГРАМА НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

### **ЗМІСТОВНИЙ МОДУЛЬ 1. Синтез та структура бороорганічних сполук**

**Тема 1. Вступ до хімії бороорганічних сполук. Класифікація бороорганічних сполук.**

Загальні поняття. Органічні сполуки, елементоорганічні сполуки, бороорганічні сполуки. Місце хімії елементоорганічних сполук в ряду інших хімічних дисциплін. Номенклатура бороорганічних сполук.

**Тема 2. Основні типи бороорганічних сполук та методи їх ідентифікації.**

Класифікація бороорганічних сполук. Фізико-хімічні характеристики основних типів бороорганічних похідних. та методи синтезу. Борани. Богідріди. Боронові кислоти та похідні (пінаколати, MIDA-боронати, катехолборонати, трифтороборати).

### **Тема 3. Методи синтезу ненасичених бороорганічних сполук.**

Синтез  $sp^2$ -гібридизованих бороорганічних сполук. Метал-каталізоване боронилування: Ni- та Cu- каталізоване; Ir- та Rh- каталізована C-Нактивація аренів; боронилування арилгалогенідів; боронилування із використанням  $BCl_3$ . Синтез боронильованих гетероциклів.

### **Тема 4. Методи синтезу насичених бороорганічних сполук.**

Синтез  $sp^3$ -гібридизованих бороорганічних сполук. Pd-каталізоване  $sp^3$ -боронилування. Енантіоселективне боронилування з використанням N-гетероциклічних карбенів.

### **Тема 5. Гідроборонування алкенів та алкінів**

Похідні борану як реагенти гідроборонування. Стехіометрія, регіоселективність та стереоселективність реакцій гідроборонування сполук, що містять кратні зв'язки.

### **Тема 6. Гідроборонування в асиметричному синтезі органічних сполук.**

Енантіоселективне гідроборонування. Асиметричне гідроборонування. Алілборонування: діастереоселективний варіант. Енантіоселективне алілборонування за Брауном. Енантіоселективне алілборонування за Рушем.

## **ЗМІСТОВНИЙ МОДУЛЬ 2. Хімічні властивості бороорганічних сполук та їх застосування в органічному синтезі**

### **Тема 7. Алкілборани. Хімічні властивості.**

Реакції оксидування. Протоноліз. Галогеноліз. Амінування алкілборатів. Ізомеризація алкілборанів. Синтез із використанням ціаноборатів. Карбонілювання алкілборанів з утворенням альдегідів. Карбонілювання алкілборанів з утворенням кетонів. Карбонілювання алкілборанів з утворенням третинних спиртів.

### **Тема 8. Застосування органоборанів в синтезі алкенів та алкінів.**

Синтез алкенів в E- та Z-конфігурації. Органоборани для одержання алкінів. Синтез дієнів (E,E-) та (E,Z-). Синтез енінів. Межі застосування.

### **Тема 9. Алілборани та бороеноляти.**

Стійкість алілборанів. Реакції алілборанів із карбонільними сполуками. Синтез гомоалілових спиртів із алілборанів. Бороноенولاتи в органічному синтезі. Регіоселективність. Діастереоселективність.

### **Тема 10. Бороорганічні сполук в паладій каталізованій реакції Сузукі-Міяури.**

Основні принципи реакції Сузукі. Механізм. Умови проведення. Субстрати. Варіативність основ.  $sp^2$ - $sp^3$  сполучення. Сучасні модифікації реакції Сузукі.

### **Тема 11. Фоторедокс Ir/Ni-каталізований кросс-каплінг.**

Реакція фоторедокс Ir/Ni-каталізований кросс-каплінг. SET механізм. Умови реакцій. Субстрати. Типи Ir- та Ni- каталізаторів. Типи гетероциклічних лігандів. Джерела LED-світла. Каскадні фоторедокс кросс-каплінги.

### **Тема 12. Бороорганічні сполуки в тотальному органічному синтезі.**

Застосування бороорганічних сполук в спрямованому багатостадійному синтезі. Вибір бороорганічних реагентів. Переваги і недоліки реакцій кросс-каплінга з бороорганічними реагентами.

## **4. Структура навчальної дисципліни**

Назви змістових модулів і тем	Кількість годин				
	усього	у тому числі			
		Лекції	Практичні	Самостійна робота	Консультації
1	2	3	4	5	7
<b>Змістовий модуль 1. Структурні типи органічних похідних бору.</b>					
Тема 1.	9	2	-	5	-
Тема 2.	9	2	-	5	-
Тема 3.	13	4	2	5	2
Тема 4.	9	4	2	5	-
Тема 5.	9	4	-	5	-
Тема 6.	11	4	2	5	2
<i>Разом за змістовим модулем 1</i>	60	20	6	30	4
<b>Змістовий модуль 2. Бороорганічні сполуки в органічному синтезі</b>					
Тема 7.	11	4	-	5	-
Тема 8.	9	2	2	5	-
Тема 9.	9	2	-	5	-
Тема 10.	11	4	2	5	2

Тема 11.	11	4	2	5	-
Тема 12.	9	4	2	5	-
Разом за змістовим модулем 2	60	20	8	30	2
Усього годин	120	40	14	60	6

### 5. Теми практичних занять

№ з/п	Назва теми	Кількість годин
1	Реакційна здатність боронатів в залежності від їх структури	2
2	Способи одержання вініл- та алілборопінаколатів	2
3	Оптимальні умови стереоселективного синтезу	2
4	Практичні аспекти синтезу алкенів, алкінів за допомогою похідних боронових кислот	2
5	Вплив структури лігандів каталізатора на перебіг реакції Сузукі-Міяури.	2
6	Межі застосування реакцій кроскаплінгу за допомогою трифлороборонатів	2
7	Похідні боронових кислот в промисловому синтезі	2
<b>Разом:</b>		14

### 6. Тематика самостійної роботи.

№ з/п	Назва теми	Кількість годин
1.	Класифікація бороорганічних сполук. Борани. Богідриди. Боронові кислоти та похідні( пінаколрати, MIDA-боронати, катехолборонати, трифторборати). Подібність та відмінність бороорганічних молекул.	5
2.	Основні методи синтезу $sp^2$ -гібридизованих бороорганічних сполук. Отримання $sp^3$ -гібридизованих бороорганічних сполук.	5
3.	Реакція гідроборонування ненасичених структур. Різновиди похідних борану як реагенти гідроборонування.	5
4.	Основні реакції алкілборанів. Їх застосування в органічному синтезі.	5



5.	Методи синтезу <i>E</i> - та <i>Z</i> -алкенів за використання органоборанів. Синтез алкінів. Синтез дієнів ( <i>E,E</i> ) та ( <i>E,Z</i> ).	5
6.	Паладій каталізовані реакції кросс-каплінгу Сузукі-Міяури.	5
7.	Основні поняття про фоторедокс Ir/Ni-каталізований кросс-каплінг.	5
8.	Використання Ir- та Rh- каталізаторів в реакціях органоборонатів.	5
9.	Енантіоселективне боронилування за допомогою N-гетероциклічних карбенів.	5
10.	Бороорганічні сполуки в сучасній органічній хімії	5
11.	Практичне застосування бороорганічних сполук	5
12.	Вплив елементоорганічних сполук, в тому числі, бороорганічних, на екологію.	5
<b>Разом</b>		<b>60</b>

## 7. Методи навчання

Форми навчання: Теоретичні, самостійна робота, консультації

Методи навчання: словесні – лекція, пояснення, бесіда;

наочні – презентації, виконані із застосуванням програми PowerPoint;

проблемно-пошукові методи – дискусія та колективне обговорення можливих підходів до вирішення задач чи експериментальних завдань

## 8. Форми контролю

Поточний контроль - письмові контрольні роботи за темами лекційного курсу, тестування знань аспірантів з певних тем, усне опитування, участь в дискусії, додаткова робота.

Підсумковий контроль – залік.

## 9. Розподіл балів, які отримують аспіранти

Поточна самостійна та додаткова робота												Залік	Сума балів
Змістовний модуль №1						Змістовний модуль №2							
T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12		
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	40	100

### Критерії оцінювання успішності аспірантів (форма підсумкового контролю - залік)

35...40 балів ставиться аспіранту, який демонструє повні і глибокі знання навчального матеріалу, знає суть предмету, його сучасний зміст та методологію, класифікацію природних сполук та їх основні біогенетичні шляхи синтезу, особливості будови, структурну різноманітність, хімічні та біологічні властивості природних сполук; вміє визначати належність природної сполуки до певного класу чи групи на основі класифікаційних ознак, а також виділяти структурні особливості, які визначають хімічні та біологічні властивості сполуки; має достовірний рівень розвитку умінь і навичок, що лежать в основі методів виявлення, вилучення, очистки та аналізу сполук рослинного походження; вільно володіє науковими термінами; вміє приймати необхідні рішення в нестандартних та має високу комунікативну культуру.

30...35 балів ставлять у тому випадку, якщо аспірант виявляє знання теоретичного програмного матеріалу і показує систематичний характер знань по всіх розділах програми, проте у відповідях є деякі недоліки, а саме: може описати структурну різноманітність основних класів природних сполук, але не чітко оцінює взаємозв'язок між будовою та властивостями природних сполук, не вміє прогнозувати хімічні та біологічні властивості сполук за їх структурою; орієнтується в способах виділення та в синтетичних методах одержання природних сполук, але не може зробити узагальнюючі висновки; допускає окремі несуттєві помилки і неточності; виникає необхідність задавати допоміжні питання.

24...30 балів виставляється аспіранту, який засвоїв основний навчальний матеріал, володіє необхідними уміннями та навичками для вирішення стандартних завдань, знає основні закономірності, але не зовсім чітко уявляє їх застосування, не виявляє самостійності суджень, не вміє сформулювати висновки.

0...24 балів ставиться аспіранту, який не володіє необхідними знаннями, уміннями, навичками, науковими термінами, демонструє низький рівень комунікативної культури.

### Шкала оцінювання: національна та ECTS

Сума балів за всі види навчальної діяльності	Оцінка ECTS	Оцінка за національною шкалою
		для заліку
90 – 100	<b>A</b>	відмінно
82-89	<b>B</b>	добре
74-81	<b>C</b>	
64-73	<b>D</b>	
60-63	<b>E</b>	задовільно
35-59	<b>FX</b>	незадовільно з можливістю повторного складання
0-34	<b>F</b>	незадовільно з обов'язковим повторним вивченням дисципліни

### Рекомендована література

#### Базова:

1. Susan Thomas. Organic Synthesis. The roles of boron and silicon. Oxford University Press. 1992
2. Бартон Д., Олліс У.Д. Общая органическая химия. Т. 6. Соединения селена, телура, кремния и бора. М.: Химия, 1984. — 233-538 с.
3. James W.B.Fyle, Allan J. B. Watson, Recent Developments in Organoboron Chemistry: OldDogs, NewTricks, Chem 3, 31–55, July 13, 2017
4. John Wiley & Sons, Ltd., Boron: Organoboranes, Encyclopedia of Inorganic Chemistry, 2006. DOI: 10.1002/0470862106.ia028
5. M. F. Lappert, Organic compounds of boron, Chemistry Department, Northern Polytechnic, Holloway, London, 1956
6. Anil J. Elias, Chemistry of Boron, ISBN 978-9386235-71-8
7. Organic Chemistry, J. Clayden, N. Greeves, S. Warren and P. Wothers, Oxford University Press. 1st Edition: Chapters 31, 46 and 47; 2nd Edition: Chapter 27 and sections of Chapters 11 and 26.

#### Допоміжна:

1. Akira Suzuki, Cross-Coupling reactions of organoboranes: an easy way to construct C-C bonds (Nobel Lecture), Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 6723 – 6737
2. De Francesco H., Dudley J., Coca A., Boron reagents in synthesis, ACS symposium series., Am. Chem. Soc. Washington, DC, 2016
3. Cid J., Gulya H., Jorge J. Carbo, Fernandez E., Trivalent boron nucleophiles as a new tool in organic synthesis: reactivity and asymmetric induction, Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 3558–3570

#### Інформаційні ресурси

<https://www.molnac.unisa.it/OMtools/sambvca2.1/help/help.html>

## Календарно-тематичний план вивчення нормативної навчальної дисципліни

## «ХІМІЯ БОРООРГАНІЧНИХ СПОЛУК»

Календарний план навчальних занять

Рівень вищої освіти

Галузь знань

Спеціальність

Рік навчання

Семестр

Третій (освітньо-науковий)

10 – Природничі науки

102 – Хімія

3

6



Затверджую

Директор Інституту органічної хімії НАН України

акад. НАН України В.І. Кальченко

« 07 » 10 2020 р.

Кількість тижнів

16

Лекцій

40 год.

Практичних занять

14 год.

Самостійна робота

60 год.

Консультації

6 год.

Всього

120 год.

Теми лекцій	год	Теми практичних (лабораторних) занять	год	Теми самостійних робіт	год
<b>ЗМІСТОВНИЙ МОДУЛЬ 1. Будова та методи дослідження гетероциклічних систем. Шестичленні гетероцикли.</b>					
Тема 1. Вступ до хімії бороорганічних сполук. Класифікація бороорганічних сполук.	2			Класифікація бороорганічних сполук. Борани. Богідриди. Боронові кислоти та похідні (пінаколати, MIDA-боронати, катехолборонати, трифторборати). Подібність та відмінність бороорганічних молекул.	5
Тема 2. Основні типи бороорганічних сполук та методи їх ідентифікації.	2			Основні методи синтезу $sp^2$ -гібридизованих бороорганічних сполук. Отримання $sp^3$ -гібридизованих бороорганічних сполук.	5
Тема 3. Методи синтезу ненасичених бороорганічних сполук.	4	Реакційна здатність боронатів в залежності від їх структури	2	Реакція гідроборонування ненасичених структур. Різновиди похідних борану як реагенти гідроборонування.	5
Тема 4. Методи синтезу насичених бороорганічних сполук.	4	Способи одержання вініл- та алілборопінаколатів	2	Основні реакції алкілборанів. Їх застосування в органічному синтезі.	5
Тема 5. Гідроборонування алкенів та алкінів	4			Методи синтезу <i>E</i> - та <i>Z</i> -алкенів за використання органоборанів. Синтез алкінів. Синтез дієнів ( <i>E,E</i> ) та ( <i>E,Z</i> ).	5
Тема 6. Гідроборонування в асиметричному синтезі органічних сполук.	4	Оптимальні умови стереоселективного синтезу	2	Паладій каталізовані реакції кросс-каплінгу Сузукі-Міяури.	5

Змістовний модуль 2 <i>П'ятичленні гетероцикли. Синтез та властивості.</i>					
Тема 7. Алкілборани. Хімічні властивості.	4			Основні поняття про фоторедокс Ir/Ni-каталізований кросс-каплінг.	5
Тема 8. Застосування органоборанів в синтезі алкенів та алкінів.	2	Практичні аспекти синтезу алкенів, алкінів за допомогою похідних боронових кислот	2	Використання Ir- та Rh- каталізаторів в реакціях органоборонатів.	5
Тема 9. Алілборани та бороеноляти.	2			Енантіоселективне боронолювання за допомогою N-гетероциклічних карбенів.	5
Тема 10. Бороорганічні сполук в паладій каталізованій реакції	4	Вплив структури лігандів каталізатора на перебіг реакції Сузукі-Міяури.	2	Бороорганічні сполуки в сучасній органічній хімії	5
Тема 11. Фоторедокс Ir/Ni-каталізований кросс-каплінг.	4	Межі застосування реакцій кросскаплінгу за допомогою трифлороборонатів	2	Практичне застосування бороорганічних сполук	5
Тема 12. Бороорганічні сполуки в тотальному органічному синтезі.	4	Похідні боронових кислот в промисловому синтезі	2	Вплив елементоорганічних сполук, в тому числі, бороорганічних, на екологію.	5
	40		14		60

Науково-педагогічний працівник  д.х.н., ст.н.с. Ю.В. Рассукана

## ПИТАННЯ ДО ЗАЛІКУ

1. Основні властивості борорганічних сполук.
2. Класифікація борорганічних сполук. Борани і борогідриди.
3. Боронові кислоти та її похідні. Боропінаколоти. MIDA-боронати.
4. Катехолборани. Трифтороборати. Інші похідні боронових кислот.
5. Синтез боронових кислот приєднанням до кратних зв'язків карбон–карбон.
6. Методи отримання  $sp^2$ -гібридизованих борорганічних сполук . Ni- та Cu-каталізоване.
7. Методи отримання  $sp^2$ -гібридизованих борорганічних сполук. Ir- та Rh-каталізована C-H активація аренів
8. Методи отримання  $sp^2$ -гібридизованих борорганічних сполук. Боронилування із використанням  $BCl_3$
9. Синтез боронильованих гетероциклів через  $\alpha$ -боринилальдегіди.
10. Синтез  $sp^3$ -гібридизованих борорганічних сполук. Pd-каталізоване боронилування.
11. Синтез  $sp^3$ -гібридизованих борорганічних сполук. . Енантіоселективне боронилування із використанням N-гетероциклічних карбенів.
12. Стехіометрія, регіоселективність та стереоселективність реакції гідроборонування сполук, що містять кратні зв'язки (боран). Похідні борану як реагенти гідроборонування.
13. Енантіоселективне гідро боронування.
14. Гідроборонування – окиснення.
15. Перетворення алкілборанів на алкани, аміни, кетони та галогенпохідні.
16. Карбонілювання боранів
17. Алілборування: діастереоселективний варіант.
18. Енантіоселективне алілборування за Брауном, за Рушем.
19. Реакції окиснення алкіл боранів. Протоноліз. Галогеноліз.
20. Амінування алкіл боратів. Ізомеризація алкіл боронанів.
21. Карбонілювання алкілборанів з утворенням кетонів. Карбонілювання алкілборанів з утворенням третинних спиртів.
22. Синтез із використанням ціаноборатів. Реакції із  $\alpha$ -галоген карбонільними сполуками.
23. Синтез E- та Z-алкенів.
24. Синтез дієнів ( E,E ) та ( E,Z ). Синтез енінів
25. Стібільність алілборанів. Реакція алілборанів із карбонільними сполуками. Синтез гомоалілових спиртів із алілборанів.
26. Боронові еноляти в органічному синтезі. Регіоселективність. Діастереоселективність.
27. Реакція Сузукі: умови, субстрати, механізм. Реакції Сузукі у присутності монооксиду вуглецю.

28. Реакція Сузукі  $sp^2$ -  $sp^3$  сполучення. Модифікації реакції Сузукі
29. Реакція фоторедокс Ir/Ni-каталізований кросс-каплінг. SET механізм. Умови реакцій. Субстрати. Типи Ir- та Ni- каталізаторів.
30. Типи гетероциклічних лігандів в реакціях фоторедокс кросс-каплінгу. Джерела LED-світла.
31. Каскадні фоторедокс кросс-каплінги.
32. Реакції фоторедокс кросс-каплінгу в проточних реакторах