

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Львівський національний університет імені Івана Франка
Факультет хімічний
Кафедра органічної хімії

Затверджено

на засіданні кафедри органічної хімії
хімічного факультету
Львівського національного університету
імені Івана Франка
(протокол № 24 від 30.08.2024 р.)



Завідувач кафедри органічної хімії
Микола ОБУШАК

Силабус з навчальної дисципліни
«Діазосполуки»,
що викладається в межах освітньої програми
третього (освітньо-наукового) рівня вищої освіти для здобувачів

Львів 2024 р.

Назва курсу	Діазосполуки
Адреса викладання курсу	вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів
Факультет та кафедра, за якою закріплена дисципліна	хімічний факультет, кафедра органічної хімії
Галузь знань, шифр та назва спеціальності	10 Природничі науки 102 Хімія
Викладачі курсу	Обушак Микола Дмитрович, д.х.н., проф., завідувач кафедри органічної хімії
Контактна інформація викладачів	mykola.obushak@lnu.edu.ua
Консультації по курсу відбуваються	Консультації в день проведення лекцій/практичних занять (за попередньою домовленістю), (вул. Кирила і Мефодія 6, кафедра органічної хімії)
Сторінка курсу	https://chem.lnu.edu.ua/academics/postgraduates https://chem.lnu.edu.ua/employee/obushak-mykola-dmytrovych
Інформація про курс	Курс охоплює відомості про хімію ароматичних та алифатичних діазосполук, методи діазотування, механізми найважливіших реакцій діазосполук, застосування ароматичних солей діазонію у синтезі практично цінних речовин.
Коротка анотація курсу	Дисципліна «Діазосполуки» є вибірковою дисципліною для освітньої програми з підготовки доктора філософії, яка викладається на 2-му курсі (4-й семестр) в обсязі 3 кредитів (за Європейською Кредитно-Трансферною Системою ECTS).
Мета та цілі курсу	Метою і завданням навчальної дисципліни «Діазосполуки» є формування теоретичних знань і практичних навиків у галузі хімії діазосполук – важливих реагентів для органічного синтезу, що дасть змогу ефективно застосовувати цей клас сполук у наукових дослідженнях при виконанні дисертаційних робіт.
Література для вивчення дисципліни	Базова: <ol style="list-style-type: none"> Zollinger H. Diazo chemistry. I. Aromatic and heteroaromatic compounds. Weinheim, 1994. Saunders K.H., Allen R.L.M. Aromatic diazo compounds. London: Edward Arnold, 1985. Лучкевич Є.Р. Хімія діазосполук. Івано-Франківськ, 2009. Kindt S., Heinrich M.R. Recent Advances in Meerwein Arylation Chemistry. <i>Synthesis</i>, 2016, 48 (11), P. 1597–1606. Біла Є., Обушак М. Механізм реакції ненасичених сполук з солями арендіазонію. Йон-радикальне приєднання до кратного зв'язку. <i>Праці НТШ. Хем. Біохем.</i>, 2010, С. 111. Ганущак М., Обушак М. Каталітичні реакції ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками. <i>Праці НТШ</i>, 1997, 1, С. 224–235. Mo F., Qiu D., Zhang L., Wang J. Recent Development of Aryl Diazonium Chemistry for the Derivatization of Aromatic Compounds. <i>Chem. Rev.</i>, 2021, 121, 10, 5741–5829.

	<p>Додаткова:</p> <p>8. Heinrich M.R. Intermolecular Olefin Functionalisation Involving Aryl Radicals Generated from Arenediazonium Salts. <i>Chem. Eur. J.</i>, 2009, 15, P. 820–833.</p> <p>9. Felpin F.-X., Sengupta S. Biaryl synthesis with arenediazonium salts: crosscoupling, CH-arylation and annulation reactions. <i>Chem. Soc. Rev.</i>, 2019, 48, P. 1150-1193.</p> <p>10. Obushak M. D., Lyakhovych M. B., Ganushchak M. I. Arenediazonium tetrachlorocuprates (II). Modification of the Meerwein and Sandmeyer reactions. <i>Tetrahedron Lett.</i> 1998, 39 (51), P. 9567–9570.</p> <p>11. Mo F., Dong G., Zhang Y., Wang J. Recent applications of arene diazonium salts in organic synthesis. <i>Org. Biomol. Chem.</i>, 2013, 1582.</p> <p>Інформаційні ресурси:</p> <p>1. www.sciencedirect.com</p> <p>2. http://pubs.acs.org/</p> <p>3. http://onlinelibrary.wiley.com.</p>
Тривалість курсу	90 год.
Обсяг курсу	48 годин аудиторних занять (лекції – 32 год., практичні – 16 год.) та 42 годин самостійної роботи (очна форма) 18 годин аудиторних занять (лекції – 12 год., практичні – 6 год.) та 72 годин самостійної роботи (заочна форма)
Очікувані результати навчання	В результаті вивчення цього курсу аспірант повинен знати: класифікацію та номенклатуру діазосполук; хімічну будову та фізико-хімічні характеристики діазосполук; основні методи одержання різних класів діазосполук; особливості проведення реакції діазотування аліфатичних та ароматичних амінів; типи реакцій, що відбуваються за участю діазосполук та їх механізми; схеми синтезів барвників та їх застосування; застосування продуктів арилювання ненасичених та гетероароматичних сполук в органічному синтезі. вміти: застосовувати основні методи діазотування різних типів ароматичних амінів; проводити діазотування первинних ароматичних амінів в лабораторних умовах; отримувати стійкі солі діазонію; проводити перетворення діазосполук в арилпохідні за реакцією Зандмеєра; проводити арилювання ненасичених сполук; синтезувати гетероциклічні сполуки на основі продуктів реакції Меєрвейна.
Ключові слова	Діазосполуки, солі арендіазонію, діазотування, арилювання, дедіазоніювання
Формат курсу	Очний /заочний
	Проведення лекцій, практичних занять та консультацій
Теми	Подано у таблиці
Підсумковий контроль, форма	Іспит у кінці семестру, комбінований

Пререквізити	Викладання навчальної дисципліни базується на знаннях, отриманих в результаті вивчення нормативної дисципліни «Органічна хімія» та курсів вільного вибору хімічного профілю в бакалавраті та магістратурі і набуття необхідних компетенцій.
Навчальні методи та техніки, які будуть використовуватися під час викладання курсу	Лекції, презентації, тьюторство, творчі індивідуальні завдання, дискусія
Необхідне обладнання	персональний комп'ютер, загальноживані комп'ютерні програми, програма ChemDraw, IRSpirit ІЧ-Фур'є спектрофотометр (Shimadzu), спектрофотометр UV/Vis UV-2600i (Shimadzu) .
Критерії оцінювання (окремо для кожного виду навчальної діяльності)	<p>Політика виставлення балів. Враховуються бали поточного тестування чи опитування на практичних заняттях, контрольних замірів та бали підсумкового тестування. Оцінювання проводиться за 100-бальною шкалою. Бали нараховуються у такому співвідношенні:</p> <ul style="list-style-type: none"> • практичні: 25% семестрової оцінки; • контрольні заміри: 25% семестрової оцінки; • іспит: 50% семестрової оцінки. <p>Підсумкова максимальна кількість балів – 100.</p> <p>Здобувачі виконають два види письмових та презентаційних робіт.</p> <p>Презентація на одну із тем: „Ренесанс хімії арендіазонієвих солей”, „Нові варіанти реакції Меєрвейна”, „Реакція Зандмайера та інші реакції заміщення діазогрупи”, „Продукти реакцій аніонарилювання у синтезі гетероциклів”.</p> <p>Письмові роботи: Діазотування, механізм реакції; реакції діазосполук а) з виділенням азоту, б) без виділення азоту.</p> <p>Відвідання занять: Здобувачі повинні відвідувати усі лекції і практичні заняття курсу та мають інформувати викладача про неможливість відвідати заняття з поважних причин.</p> <p>Література. Література, яку здобувачі не зможуть знайти, буде надана викладачем.</p> <p>Порушення академічної доброчесності не толеруються.</p>
Питання до заліку чи екзамену	<ul style="list-style-type: none"> - Реакція діазотування. Методи діазотування - Особливості діазотування слабоосновних амінів - Стійкі солі діазонію - Діазотуючі агенти, механізм реакції діазотування - Будова діазонієвих солей - Аліфатичні діазосполуки: методи одержання, стійкість, застосування - Діазометан та діазооцтовий естер, їхнє синтетичне застосування. Реакції циклопропанування. - Реакції розкладу діазосполук із виділенням азоту - Нуклеофільне заміщення діазогрупи, особливості механізму. - Реакції Зандмейера й Гаттермана - Арил- і гетарилазиди, їхнє синтетичне застосування - Арендіазонієві солі – реагенти для одержання функціоналізованих аренів - Варіанти одержання галогенаренів з арендіазонієвих солей - Одержання фтораренів – реакція Шимана

	<ul style="list-style-type: none"> - Реакції діазонієвих солей без виділення азоту - Закономірності реакцій азосполучення - Будова азобарвників, їхні хімічні властивості - Діазотування та азосполучення в промисловості - Арилювання ненасичених сполук арендіазонієвими солями. - Реакція Меєрвейна - Механізм реакції Меєрвейна: сучасний стан питання. Природа й роль каталізатора - Регіо- та стереоселективність реакції Меєрвейна - Реакція Меєрвейна як окремий випадок реакції аніонарилювання - Некаталітична взаємодія солей діазонію з ненасиченими сполуками. Йодарилування. Тіоціанатоарилування - Тетрахлорокупрати арендіазонію як арилюючі реагенти - Особливості арилювання галогеностиролів та фуранових сполук - Йон-радикальний механізм реакцій аніонарилювання - Одноелектронний перенос, перенос ліганда, перетворення різнолігандних комплексних йонів, каталітичні цикли у трактуванні механізму реакції Меєрвейна - Взаємодія діазонієвих солей з алкенами за наявності SO₂ - Ребрендинг реакції Меєрвейна у сучасній синтетичній органічній хімії. Нові варіанти цієї реакції. - Синтез гетероциклів на основі реакцій галогенарилування та арилювання ненасичених сполук діазонієвими солями.
Опитування	Анкету-оцінку з метою оцінювання якості курсу буде надано по завершенню курсу

Схема курсу
Лекційний курс навчальної дисципліни

№	Назви змістових модулів і тем	Кількість годин		
		лк	пр	сп
1	Реакція діазотування. Методи діазотування. Діазотування як важлива реакція органічної хімії та методи діазотування. Практичне значення діазосполук. Діазотування ароматичних амінів нітритами лужних металів. Діазотування в концентрованих кислотах, в органічних розчинниках, <i>in situ</i> .	2		3
2	Особливості діазотування слабоосновних амінів, нафтиламінів, діамінів бензидинового ряду та фенілендіамінів. Специфічні методи діазотування. Стійкі солі діазонію, причини стійкості. Діазолі. Сухі галогеніди та тетрафтороборати арендіазонію. Солі діазосполук з ароматичними сульфокислотами.	2	2	3
3	Діазотуючі агенти, механізм реакції діазотування. Механізм реакції діазотування. Кінетичні дослідження. Діазогідрати. Діазотати. Рівновага між різними формами діазосполук. Нітרוзування амінів, нітרוзуючі агенти. Діазааміносполуки. Прототропне перегрупування нітрузоариламінів. Аналіз діазосполук.	2	2	3
4	Будова діазонієвих солей. Дані ІЧ- і ЯМР-спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу. Кислотність діазокатіона. Фотохімічні реакції діазосполук. Світлочутливі діазосполуки	2		3

	– матеріали у виробництві друкарських форм. Фотохімічні властивості і термічна стійкість <i>o</i> -нафтохінондіазидів, їхня структура. Характеристика промислових <i>o</i> -нафтохінондіазидів.			
5	Аліфатичні діазосполуки: методи одержання, стійкість, застосування. Методи одержання аліфатичних діазосполук, їхня стійкість.	2	2	3
6	Діазометан та діазооцтовий естер, їхнє синтетичне застосування. Реакції циклопропанування. Флуорвмісні аліфатичні діазосполуки, реакції [2+3]циклоприсєднання. Діазоацетонітрил.	2		3
7	Реакції розкладу діазосполук із виділенням азоту. Нуклеофільне заміщення діазогрупи, особливості механізму. Каталітичні реакції розкладу солей діазонію. Реакції Зандмейєра й Гаттермана.	2	2	3
8	Модифіковані варіанти одержання галогенаренів з арендіазонієвих солей. Відновлення діазогрупи, заміщення її гідроксилом, галогеном, алкоксильною групою, нітро- і ціаногрупою, сульфурвмісними групами. Інші реакції заміщення діазогрупи.	2	2	3
9	Арендіазонієві солі – реагенти для одержання функціоналізованих аренів. Нові дані про механізм реакції Зандмейєра. Заміщення діазогрупи сильними нуклеофілами – синтез азидів, арилзаміщених сполук арсену і стибію. Одержання фтораренів – реакція Шимана. Діазометод синтезу ртутьорганічних сполук.	2		6
10	Реакції діазонієвих солей без виділення азоту. Закономірності реакцій азосполучення. Будова азобарвників, їхні хімічні властивості. Діазотування та азосполучення в промисловості.	2		3
11	Характеристика азобарвників, основні методи їхнього одержання. Прямі або субстантивні барвники. Моноазобарвники. Біс- і поліазобарвники. Поліазобарвники з роз'єднаними хромофорами. Барвники, що утворюють мідьвмісні комплекси. Продукти для синтезу азобарвників на волокні (азогени). Активні азобарвники.	2	2	3
12	Арилювання ненасичених сполук арендіазонієвими солями. Реакція Меєрвейна. Фактори, що впливають на її перебіг. Реакційна здатність ненасичених сполук і діазонієвих солей. Механізм реакції Меєрвейна: сучасний стан питання. Природа й роль каталізатора. Особливості каталітичної дії хлориду заліза(II).	2		2
13	Використання алільних субстратів. Застосування одержаних адуктів в органічному синтезі. Арилювання бісдіазотованими діамінами. Регіо- та стереоселективність реакції Меєрвейна. Реакція Меєрвейна як окремий випадок реакції аніонарилювання. Роль аніона солі діазонію та зовнішніх нуклеофілів. Некаталітична взаємодія солей діазонію з ненасиченими сполуками. Йодарилування. Тіоціанатоарилування.	2		2
14	Реакції діазонієвих солей з ненасиченими сполуками в умовах електрохімічного відновлення діазокатіона; роль аніона. Тетрахлорокупрати арендіазонію як арилюючі реагенти. Особливості арилювання галогеностиролів та	2	2	

	фуранових сполук. Йон-радикальний механізм реакцій аніонарилювання; використання ЕПР та УФ спектроскопії, інші докази.			
15	Одноелектронний перенос, перенос ліганда, перетворення різнолігандних комплексних йонів, каталітичні цикли у трактуванні механізму реакції Меєрвейна. Взаємодія діазонієвих солей з алкенами за наявності SO ₂ . Синтетична та практична цінність реакцій аніонарилювання. Синтез реагентів для одержання практично цінних речовин за допомогою цих реакцій.	2		2
16	Ребрендинг реакції Меєрвейна у сучасній синтетичній органічній хімії. Нові варіанти реакції Меєрвейна. Синтез гетероциклів на основі реакцій галогенарилування та арилуювання ненасичених сполук діазонієвими солями.	2	2	
	ВСЬОГО	32	16	42

Теми практичних занять

№	Назва теми	Кількість годин
1	Діазотування слабоосновних амінів. Стійкі солі діазонію	2
2	Рівновага між різними формами діазосполук. Дослідження будови діазонієвих солей спектральними методами	2
3	Каталітичні реакції розкладу солей діазонію	2
4	Синтез азидів та їх застосування	2
5	Реакція азосполучення, азобарвники	2
6	Сучасні уявлення про механізм реакції Меєрвейна	2
7	Нові варіанти реакції Меєрвейна	2
8	Арилуювання гетероциклів аренадіазонієвими солями	2
	ВСЬОГО	16