Министерство образования и науки Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Кубанский государственный университет» Факультет химии и высоких технологий



РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ Б1.В.04 ТОНКИЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Направление подготовки 04.03.01 Химия

Профиль подготовки Органическая и биоорганическая химия

Программа подготовки академическая

Форма обучения очная

Квалификация выпускника бакалавр

Рабочая программа дисциплины «Тонкий органический синтез» составлена в соответствии с федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования (ФГОС ВО) по направлению подготовки 04.03.01 Химия

Программу составил:

А.В. Беспалов, канд. хим. наук

Рабочая программа утверждена на заседании кафедры органической химии и технологий протокол № 17 от «07» июня 2017 г.

Заведующий кафедрой (разработчика) Доценко В.В.

Рабочая программа обсуждена на заседании кафедры органической химии и технологий протокол № 17 от «07» июня 2017 г.

Заведующий кафедрой (выпускающей) Доценко В.В.

Утверждена на заседании учебно-методической комиссии факультета химии и высоких технологий протокол № 5 «27» июня 2017 г.

Председатель УМК факультета

Стороженко Т.П.

Рецензенты:

Дядюченко Л.В., канд. хим. наук, зав. лаб. регуляторов роста растений ГНУ ВНИИБЗР

Буков Н.Н., д-р хим. наук, зав. каф. общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии КубГУ

1 Цели и задачи изучения дисциплины

1.1 Цель дисциплины

Целью освоения дисциплины «Тонкий органический синтез» является изучение современных методов и подходов органического синтеза, а также формирование у студентов знаний и умений, позволяющих осуществлять как простые, так и сложные многостадийные синтезы различных органических соединений, в т. ч. красителей, биологически активных веществ, фармацевтических препаратов и т.п.

1.2 Задачи дисциплины

Задачи учебной дисциплины «Тонкий органический синтез» состоят в освоении профессиональных знаний и получении профессиональных умений и навыков в области химического синтеза органических веществ различного строения.

1.3 Место дисциплины (модуля) в структуре образовательной программы

Дисциплина «Тонкий органический синтез» относится к вариативной части и является обязательной дисциплиной.

Освоению данной дисциплины предшествует изучение дисциплин «Органическая химия», «Препаративные методы разделения органических соединений», «Химия гетероциклических соединений», «Элементоорганическая химия». Данная дисциплина изучается параллельно с дисциплиной «Теоретические основы органической химии».

1.4 Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине (модулю), соотнесенных с планируемыми результатами освоения образовательной программы

Изучение данной учебной дисциплины направлено на формирование у обучающихся следующих общепрофессиональных/профессиональных компетенций (ОПК/ПК):

No	Индекс	Содержание	_ · ·	изучения учебной	
п.п.	компет	компетенции (или её	00	учающиеся должн	Ы
11.11.	енции	части)	знать	уметь	владеть
1.	ОПК-1	Способностью	механизмы и	осуществлять	методологией
		использовать	особенности	ретросинтетиче	современной
		полученные знания	протекания	ский анализ	органической
		теоретических основ	важнейших	структуры	химии и
		фундаментальных	реакций,	органических	органического
		разделов химии при	используемых	соединений	синтеза;
		решении	В	сложного	навыками
		профессиональных	органическом	строения и	ретросинтетич
		задач	синтезе	подбирать	еского анализа
				наиболее	И
				успешные пути	синтетическог
				синтеза	0
				целевой	планирования
				молекулы	

No	Индекс	Содержание	В результате	В результате изучения учебной дисциплины		
	компет	компетенции (или её	об	учающиеся должн	Ы	
п.п.	енции	части)	знать	уметь	владеть	
2.	ОПК-2	Владением	базовые и	анализировать	навыками	
		навыками	специальные	результаты	экспериментал	
		проведения	экспериментал	проведенных	ьной работы в	
		химического	ьные методы	экспериментов	области	
		эксперимента,	синтеза	и предлагать	химического	
		основными	органических	варианты	синтеза	
		синтетическими и	соединений	модификации	органических	
		аналитическими	различных	тех или иных	соединений	
		методами получения	классов	стадий синтеза	различных	
		и исследования		с целью	классов	
		химических веществ		увеличения		
		и реакций		выхода		
				целевых		
				продуктов		
3.	ПК-1	Способностью		осуществлять	навыками	
		выполнять		как простые,	выполнения	
		стандартные		так и сложные	базовых	
		операции по		многостадийны	операций по	
		предлагаемым		е синтезы	синтезу и	
		методикам		органических	выделению	
				соединений	органических	
				различного	веществ	
				строения,	различного	
				работая как	строения	
				самостоятельно		
				, так и в		
				составе группы		

2. Структура и содержание дисциплины

2.1 Распределение трудоёмкости дисциплины по видам работ

Общая трудоёмкость дисциплины составляет 4 зач. ед. (144 часа), их распределение по видам работ представлено в таблице.

Вид учебной работы	Всего	Семестры
	часов	8
Контактная работа, в том числе:		
Аудиторные занятия (всего):	72	72
Занятия лекционного типа	24	24
Занятия семинарского типа (семинары, практические занятия, практикумы, лабораторные работы, коллоквиумы и иные аналогичные занятия)	48	48
Иная контактная работа:		
Контроль самостоятельной работы (КСР)	4	4
Промежуточная аттестация (ИКР)	0,3	0,3

Самостоятельная рабо	ота (всего), в том числе:	41	41
Оформление лаборатор:	ных работ	12	12
Изучение теоретическог	го материала	8	8
Решение задач		8	8
Подготовка к текущему	контролю	13	13
Контроль:			
Подготовка к экзамену		26,7	26,7
Вид промежуточной атт	гестации (зачет, экзамен)		экзамен
Общая трудоемкость	час.	144	144
	в том числе контактная работа	76,3	76,3
	зач. ед.	4	4

2.2 Структура дисциплины:

Распределение видов учебной работы и их трудоемкости по разделам дисциплины. Разделы дисциплины, изучаемые в 8 семестре.

Таздо	азделы дисциплины, изучаемые в 8 семестре.							
No		Количество часов						
	Heyrroxonoxyya manuanan		A	удиторн	ая	Внеаудиторная		
разд	Наименование разделов	Всего		работа		работа		
ела			Л	ПЗ	ЛР	CPC		
1	2	3	4	5	6	7		
1.	Введение	4	2			2		
	Образование углерод-							
2.	углеродных	34	6		18	10		
	связей							
3.	Реакции циклообразования	12	4		2	6		
	Окислительно-							
4.	восстановительные процессы в	22	6		8	8		
	органическом синтезе							
5.	Введение и взаимопревращения	32	4		18	10		
٥.	функциональных групп	32	4		10	10		
	Защитные группы в	0	2		2	_		
6.	органическом синтезе	9	2		2	5		
	Итого по дисциплине:		24		48	41		

2.3 Содержание разделов дисциплины:

2.3.1 Занятия лекционного типа

1 2 3 4 1. Введение Цели и задачи современного органического синтеза. Тонкий и тяжелый органический синтез. Новые	No	Наименование	Содержание раздела Форма текущего
органического синтеза. Тонкий и тяжелый органический синтез. Новые		раздела	контроля
органического синтеза. Тонкий и тяжелый органический синтез. Новые	1	2	3 4
реакции. Общая стратегия синтеза.	1.	Введение	органического синтеза. Тонкий и тяжелый органический синтез. Новые синтетические подходы. Селективность

		Ретросинтетический анализ и	
2.	Образование углерод- углеродных связей	синтетическое планирование. Образование одинарных С-С связей с использованием металлоорганических реактивов. Реакции кросс-сочетания. Реакции конденсации. Ацетилен и его производные в органическом синтезе	решение задач, Т1, ЛР1
3.	Образование углерод- углеродных связей	Образование двойных С=С связей при помощи реакций элиминирования. Реакции олефинирования карбонильных соединений.	решение задач, Т2, ЛР2
4.	Образование углерод- углеродных связей	Образование тройных С≡С связей. Способы укорочения углеродной цепи.	решение задач, Т2
5.	Реакции циклообразования	Общие принципы циклообразования. Перициклические и электроциклические реакции.	решение задач, Т3, Т4
6.	Реакции циклообразования	Методы образования малых, средних и больших циклов. Внутримолекулярная циклизация.	решение задач, Т3, Т4
7.	Окислительно- восстановительные процессы в органическом синтезе	Реакции окисления непредельных углеводородов: эпоксидирование, дигидроксилирование, окислительное расщепление.	решение задач, Т5
8.	Окислительно-	Реакции окисления спиртов соединениями хрома. Окисление спиртов с использованием реактивов, содержащих в своём составе ДМСО. Окисление карбонильных соединений.	решение задач, Т5, ЛР2
9.	Окислительно- восстановительные процессы в органическом синтезе	Реакции восстановления: каталитическое гидрирование, восстановление комплексными гидридами и органическими реагентами.	решение задач, Т5
10.	Введение и взаимопревращения функциональных групп	Введение функциональных групп в алканы, алкены, алкины, в ароматические и гетероциклические соединения.	решение задач, ЛР3, Т5
11.	Введение и взаимопревращения функциональных групп	Взаимопревращения функциональных групп: превращения галогенпроизводных, спиртов, нитросоединений, аминов, а также соединений, содержащих карбонильные и карбоксильные группы.	решение задач, ЛР3, Т5
12.	Защитные группы в органическом синтезе	<u> </u>	решение задач

2.3.2 Занятия семинарского типа

Семинары не предусмотрены учебным планом

2.3.3 Лабораторные занятия

№	Наименование раздела	Наименование лабораторных работ	Форма текущего контроля
1	2	3	4
1.	Образование углерод- углеродных связей	Синтез циклогексилбензола. Часть 1. Дегидратация циклогексанола.	ЛР1
2.	Образование углерод- углеродных связей	Синтез циклогексилбензола. Часть 2. Получение целевого продукта.	ЛР1
3.	Образование углерод- углеродных связей	Решение задач по теме «Синтетические методы образования одинарных углеродуглеродных связей». Тестовая работа №1.	1
4.	Образование углерод- углеродных связей	Решение задач по теме «Синтетические методы образования двойных углеродуглеродных связей». Тестовая работа №2.	решение задач, Т2
5.	Окислительно- восстановительные процессы в органическом синтезе	Синтез бис(4-метоксибензилиден)ацетона. Часть 1. Получение ацетона из пропанола-2.	ЛР2
6.	Образование углерод- углеродных связей	Синтез бис(4-метоксибензилиден)ацетона. Часть 2. Конденсация ацетона с <i>п</i> -метоксибензальдегидом.	ЛР2
7.	Реакции циклообразования	Решение задач по теме «Синтетические методы образования малых циклов». Тестовая работа №3.	решение задач, Т3
8.	Реакции циклообразования	Решение задач по теме «Синтетические методы образования средних циклов и макроциклов». Тестовая работа №4.	решение задач, Т4
9.	Введение и взаимопревращения функциональных групп	Синтез <i>п</i> -нитроанилинового красного. Часть 1. Нитрование ацетанилида.	ЛР3
10.	Введение и	Синтез <i>п</i> -нитроанилинового красного. Часть 2. Гидролиз <i>п</i> -нитроацетанилида.	ЛР3
11.	Введение и взаимопревращения функциональных групп	Синтез <i>п</i> -нитроанилинового красного. Часть 3. Получение целевого продукта.	ЛР3

12.	Окислительно-	Решение задач по темам «Окислительно-	решение задач, Т5
	восстановительные	восстановительные процессы и	
	процессы в	защитные группы в органическом	
	органическом	синтезе». Тестовая работа №5.	
	синтезе. Защитные		
	группы в		
	органическом		
	синтезе		

2.3.4 Примерная тематика курсовых работ (проектов)

Курсовая работа не предусмотрена учебным планом

2.4 Перечень учебно-методического обеспечения для самостоятельной работы обучающихся по дисциплине (модулю)

	1	П			
	D 67.6	Перечень учебно-методического обеспечения дисциплины по			
№	Вид СРС	выполнению самостоятельной работы			
1	2	3			
1.	Изучение теоретического	1 Смит, В.А. Основы современного органического синтеза [Электронный ресурс]: учебное пособие / В.А. Смит, А.Д.			
	материала	Дильман Электрон. дан М.: БИНОМ. Лаборатория знаний,			
	материала	2015 753 с Режим доступа:			
		2015 755 с Тежим доступа. https://e.lanbook.com/book/66366 Загл. с экрана.			
		2 Реутов, О.А. Органическая химия [Электронный ресурс]:			
		учебник: в 4 ч. / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин 3-е			
		изд М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2016-2017 2472 с			
		Режим доступа: https://e.lanbook.com/book/94166 (94167,			
		94168, 84139) Загл. с экрана.			
		3 Агрономов, А.Е. Избранные главы органической химии			
		[Текст]: учебное пособие для студентов хим. спец. ун-тов. / А.			
		Е. Агрономов 2-е изд., перераб. и доп М.: Химия, 1990			
		559 с.			
		4 Эльшенбройх, К. Металлоорганическая хими			
		[Электронный ресурс]: учебное пособие / К. Эльшенбройх;			
		пер. с нем. Ю. Ф. Опруненко, Д. С. Перекалина Электрон.			
		дан М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2017 749 с			
		Режим доступа: https://e.lanbook.com/book/94112 Загл. с			
		экрана.			
2.	Оформление	1 Теренин, В.И. Практикум по органической химии			
	лабораторных	[Электронный ресурс]: учебное пособие / В.И. Теренин, М.В.			
	работ	Ливанцов, Л.И. Ливанцова, Е.Д. Матвеева Электрон. дан			
		М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015 571 с Режим			
		доступа: https://e.lanbook.com/book/84123 Загл. с экрана.			
3.	Решение задач	1 Реутов, О.А. Органическая химия [Электронный ресурс]:			
		учебник: в 4 ч. / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин 3-е			
		изд М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2016-2017 2472 с			
		Режим доступа: https://e.lanbook.com/book/94166 (94167,			
		94168, 84139) Загл. с экрана.			

		2 Задачи по органической химии с решениями [Текст]:				
		учебное пособие для студентов вузов / А. Л. Курц и др М.:				
		БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004 264 с.				
		3 Денисов, В.Я. Сборник задач по органической химии				
		[Электронный ресурс]: учебное пособие / В.Я. Денисов, Д.Л.				
		Мурышкин, Т.Б. Ткаченко, Т.В. Чуйкова Электрон. дан				
		СПб: Лань, 2014 544 с Режим доступа:				
		https://e.lanbook.com/book/45971 Загл. с экрана.				
4.	Подготовка к	1 Смит, В.А. Основы современного органического синтеза				
	текущему	[Электронный ресурс]: учебное пособие / В.А. Смит, А.Д.				
	контролю	Дильман Электрон. дан М.: БИНОМ. Лаборатория знаний,				
	_	2015 753 с Режим доступа:				
		https://e.lanbook.com/book/66366 Загл. с экрана.				
		2 Реутов, О.А. Органическая химия [Электронный ресурс]:				
		учебник: в 4 ч. / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин 3-е				
		изд М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2016-2017 2472 с				
		Режим доступа: https://e.lanbook.com/book/94166 (94167,				
		94168, 84139) Загл. с экрана.				

Учебно-методические материалы для самостоятельной работы обучающихся из числа инвалидов и лиц с ограниченными возможностями здоровья (ОВЗ) предоставляются в формах, адаптированных к ограничениям их здоровья и восприятия информации:

Для лиц с нарушениями зрения:

- в печатной форме увеличенным шрифтом,
- в форме электронного документа.

Для лиц с нарушениями слуха:

- в печатной форме,
- в форме электронного документа.

Для лиц с нарушениями опорно-двигательного аппарата:

- в печатной форме,
- в форме электронного документа.

3. Образовательные технологии

Преподавание дисциплины «Тонкий органический синтез» предполагает следующие формы занятий в рамках традиционных образовательных технологий:

- 1. Информационная лекция.
- 2. Лабораторная работа.
- 3. Практическая работа (решение задач с коллективным обсуждением, индивидуальное выполнение студентами тестовых заданий).

Для лиц с ограниченными возможностями здоровья предусмотрена организация консультаций с использованием электронной почты.

Вид занятий	Используемые интерактивные образовательные	Количество
	технологии	часов
Лекции	Проблемная лекция, лекция-диалог	6
Лабораторные работы	Работа в малых группах	20
Итого		26

4. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации

4.1 Фонд оценочных средств для проведения текущей аттестации

1 Примеры задач для самостоятельного решения

1. Германские химики А. Лютрингхауз (1937) и Г. Шилл (1967) получили соединение G необычной структуры по следующей схеме:

- 1) Приведите структурные формулы А—G.
- 2) В чем заключается необычность структуры G?
- 3) Какие еще виды химических соединений с аналогичным типом связей Вам известны? Приведите примеры и, если знаете, их названия.
 - 2. Витамин В₁, имеющий следующее строение:

$$\begin{array}{c|ccccc} CH & C\Gamma \\ \hline N & C-CH_2-\overset{\bullet}{N} & C-CH_3 \\ \hline C & & & & & & \\ C & & & & & \\ CH_3 & CH & C-CH_2CH_2OH \\ \hline CG & & & & & \\ \end{array}$$

получают совместным нагреванием пиримидинового производного X состава $C_6H_9N_3CI_2$ и тиазольного производного Y состава C_6H_9ONS . Соединение X предварительно получают из акрилонитрила по схеме:

Соединение У получают, исходя из сильвана, следующим способом:

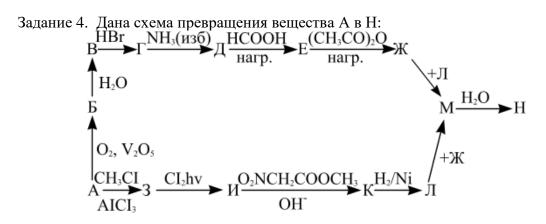
$$HC$$
— CH H_{2}/Pd $C_{5}H_{8}O$ CI_{2} CI_{2} CH C — CH_{3} CI_{2} CH C — CH_{3} CI_{2} C

- 1) Напишите структурные формулы A, B, C, D, E, F, X и Y.
- 2) Объясните, почему в многостадийных синтезах лучше сначала получить несколько фрагментов целевого вещества по коротким цепочкам превращений, после чего соединить эти фрагменты на последних стадиях.
- 3. Вещество A является продуктом коксохимической переработки угля. При обработке его $CHCI_3$ в присутствии $AICI_3$ появляется ярко-оранжевое окрашивание. Из вещества A можно синтезировать соединение X, являющееся важным веществом роста бактерий и вещество Y, обладающее антимикробной активностью. Соединение Y можно получить по схеме:

$$A \xrightarrow{H_2SO_4 + HNO_3} Б \xrightarrow{Sn + HCI} B \xrightarrow{H_2SO_4(конц.)} \Gamma \xrightarrow{HCI} Д \longrightarrow$$

$$PCI_5 \longrightarrow E \xrightarrow{MOЧевина} Y (C_7H_9N_3O_3S)$$

Соединение X ($C_7H_7NO_2$) по структуре подобно Γ , вступает во взаимодействие с HCI и NaOH. Установите химическую природу всех веществ. Предложите схему синтеза X. Объясните сущность антимикробного действия Y.



- 1) Напишите структурные формулы веществ А—Н и назовите их, если известно. что углеводород А содержит 92,31% углерода.
- 2) Какие из указанных веществ имеют асимметрические атомы углерода? Напишите одно из них в виде R- и S-изомеров.
- 3) Проявляет ли вещество H, полученное в результате этого синтеза, оптическую активность?
- 4) Какой изомер вещества Н обладает полезными свойствами, в каких целях он используется и как он называется?

- 5) Взаимодействие веществ Ж и Л приводит к образованию двух продуктов. Какой из них образуется преимущественно?
 - 5. Синтез углеводорода X(С₇H₈) можно провести следующим образом:

1)
$$C \xrightarrow{CaO, T} A \xrightarrow{H_2O} B \xrightarrow{NaCIO, 0 \circ C} C \xrightarrow{Mg} J \xrightarrow{CO_2; H^+} E (C_4H_2O_4)$$

2) $CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{NaOCH_3} F (C_7H_{11}O_4Na) \xrightarrow{CI(CH_2)_4CI} \Theta \xrightarrow{NaOCH_3}$
 $\longrightarrow H(C_{11}H_{18}O_4NaCI) \longrightarrow P(C_{11}H_{18}O_4) \xrightarrow{NaOH} K(C_5H_{10}) \xrightarrow{Pt, T} J(C_5H_6)$
3) $E + J \longrightarrow M(C_9H_8O_4) \xrightarrow{NaOH, T} X$

Определите строение веществ А—М и Х. Напишите уравнения реакций.

6. Какие стадии необходимы, чтобы осуществить превращения:

$$HC \equiv CH \longrightarrow \bigcirc$$
, $HC \equiv CH \longrightarrow \bigcirc$

7. Исходя из бутадиена, ацетилена и формальдегида получите диен [А]:

$$\begin{array}{c|c} & COOCH_3 \\ & CH_2 & CH_2 \\ & CH_2 & CH \\ & CH_2 & CH_2 \\ & COOCH_3 \end{array} \qquad [A]$$

8. Предложите способ синтеза триоксазина [В] (морфолид галловой кислоты, транквилизатор) исходя из гваякола (2-метоксифенол), морфолина и других необходимых реагентов:

[B]

9. Исходя из фурана, ацетилена, формальдегида и бутадиена-1,3 получите соединение [Е]:

$$\begin{array}{c|c} O & H_3COOC \\ H_2C & CH & CH_2 \\ H_2C & CH & CH_2 \\ H_2C & CH_2 & CH_2 \\ \hline \\ COOCH_3 & [E] \end{array}$$

10. Запах многих природных продуктов обусловлен наличием фенолов и их производных. Напишите реакции их синтеза, исходя из любого монозамещенного производного бензола:

$$HO$$
 $O-CH_3$ HO $O-CH_3$ HO $O-CH_3$ $HC=O$ $O-CH_3$ $HC=O$ $O-CH_3$ $HC=O$ $O-CH_3$ $O-CH_3$

2 Примеры задач для коллективного решения в аудитории

- 1. Получите из ацетона 2,2-диметилпропановую кислоту.
- 2. Получите из пропилена 5-кетокапроновую кислоту.
- 3. Получите из уксусной кислоты малоновую, лимонную кислоты.
- 4. Получите из бензальдегида и пропионовой кислоты 2-метил-3-фенилакриловую кислоту.
 - 5. Получите из бензола и пропанола скатол (3-метилиндол), 5-иод-8-оксихинолин.
 - 6. Получите из толуола и этанола у-кетобутилбензол.
 - 7. Получите из пропилового спирта 2,5-диэтилфуран.
- 8. Получите из пропионовой кислоты 3,4-диэтилгексадиен-2,4 и пинакон $(C_2H_5)_2C(OH)-C(OH)(C_2H_5)_2$.
- 9. Получите из n-ацетилэтилбензола: a) n-диацетилбензол; б) n-этилбензойную кислоту.
- 10. Получите из иодистого метила и циклопентанона (не прибегая к другим органическим реагентам) у-ацетилмасляную кислоту.

3 Примеры тестовых проверочных работ

Тестовая работа №1 (Т1)

Вариант 1

- 1). При помощи доступных металлоорганических реагентов получите из ацетонитрила трет-бутиламин.
- 2). Напишите структурные формулы двух продуктов, образующихся при взаимодействии этилмагнийбромида с акролеином. Какой из продуктов будет получен с большим выхолом?
 - 3). Изобразите в общем виде каталитический цикл реакции Хека.
 - 4). Используя в качестве субстрата ацетоуксусный эфир, получите гептанон-2.

5). Исходя из каких субстратов реакцией альдольно-кротоновой конденсации можно получить соединение следующего строения:

Тестовая работа №2 (Т2)

Вариант 1

- 1). Приведите механизм реакции Виттига
- 2). Напишите продукт реакции циклогексенона с аллилтриметилсиланом в присутствии хлористого титана.
- 3). Исходя из ацетоуксуного эфира и любых доступных реагентов получите соединение следующего строения:

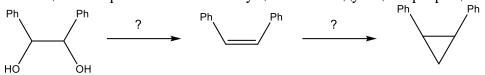
4). Исходя из какого субстрата по реакции Фриделя-Крафтса можно получить соединение следующего строения:

5). Исходя из малонового эфира и метилвинилкетона получите соединение следующего строения:

Тестовая работа №3 (Т3)

Вариант 1

- 1). Приведите общий механизм реакций термического [2+2]-циклоприсоединения.
- 2). При помощи каких реагентов можно осуществить следующие превращения?



3). Исходя из бромоформа, 2-бутена и любых доступных реагентов получить соединение следующего строения:



4. Исходя из малонового эфира, ацетальдегида и ацетона получить соединение следующего строения:

СООН

5. Напишите продукт реакции 1,1-дифенил 2-хлорэтилена с бутиллитием.

Тестовая работа №4 (Т4)

Вариант 1

- 1). Приведите общий механизм реакции Дикмана.
- 2). Напишите основной и побочный продукты реакции Дильса-Альдера, протекающей между изопреном и акролеином.
- 3). Исходя из ацетоуксусного эфира, 1,4-дибромбутана, а также любых доступных реагентов получить соединение следующего строения:

4). Исходя из ацетальдегида, метилвинилкетона, 1,3-циклогексадиена и любых доступных реагентов получить соединение следующего строения:

5). Исходя из каких субстратов реакцией Дильса-Альдера можно получить соединение следующего строения:

Тестовая работа №5 (Т5)

Вариант 1

1). С помощью каких реагентов можно осуществить данные превращения:

2). С помощью каких реагентов можно осуществить данные превращения:

3). Исходя из бутадиена, акролеина и любых доступных реагентов получить соединение следующего строения:

- 4). Приведите механизм реакции Бёрча на примере восстановления толуола.
- 5). Исходя из диэтилового эфира адипиновой кислоты (EtOOC(CH₂)₄COOEt) и любых доступных реагентов получить соединение следующего строения:

4 Примеры контрольных вопросов к лабораторным работам

- 1. Приведите механизм нитрования ацетанилида. Какой продукт будет получаться с большим выходом при осуществлении данного процесса?
- 2. Каким образом при выделении n-нитроацетанилида избавляются от примеси побочного продукта нитрования o-нитроацетанилида?
- 3. При помощи каких физико-химических методов можно осуществлять контроль за ходом реакции гидролиза *n*-нитроацетанилида?
- 4. Какая элюентная система более оптимальна для контроля за ходом гидролиза n-нитроацетанилида методом ТСХ: этилацетат-бензол (2:1) или четыреххлористый углерод-бензол (1:1)?
- 5. Приведите механизм основных стадий синтеза *n*-нитроанилинового красного. Какое строение имеет катион диазония?
 - 6. Какие реагенты можно применять для препаративного окисления спиртов?
 - 7. Приведите механизм образования бис(4-метоксибензилиден)ацетона.
- 8. В чем преимущества и недостатки классической альдольной реакции? Какие существуют современные варианты проведения данного процесса?

- 9. Каким образом рассчитывается теоретический и практический выход многостадийного синтеза? Какие существуют способы увеличения выхода целевого продукта многостадийного синтеза?
- 10. Какие осушители применяются для органических соединений? Укажите их основные достоинства и недостатки.

4.2 Фонд оценочных средств для проведения промежуточной аттестации

1 Список вопросов для подготовки к экзамену

- 1. Цели, задачи и тенденции развития органического синтеза. Тяжёлый и тонкий органический синтез. Стратегия и тактика синтеза. Селективность и её виды. Общая стратегия синтеза. Ретросинтетический анализ.
- 2. Синтетическое планирование. Линейный и конвергентный подходы к осуществлению синтеза. Тандемные и домино-реакции.
- 3. Использование медьорганических соединений в синтезе углерод-углеродных связей: реакции с галогенпроизводными, α,β-непредельными карбонильными соединениями, алкинами (карбометаллирование).
- 4. Цинкорганические соединения в органическом синтезе, реакция Реформатского. Магний- и литийорганические соединения в органическом синтезе: реакции с карбонильными соединениями и с кратными связями углерод-азот.
- 5. Реакция Хека: механизм, каталитический цикл. Общая характеристика реакций кросс-сочетания с использованием металлоорганических соединений.
- 6. Кросс-сочетание с использованием металлоорганических соединений: реакции Стилле, Сузуки, Соногаширы.
- 7. Енолизация. Генерация енолят-анионов: кинетический и термодинамический контроль. Алкилирование ацетоуксусного и малонового эфиров.
- 8. Альдольная конденсация: кислотный и основный катализ. Реакция Мукаямы: использование силилированных енолятов, кислотный катализ, использование ацеталей. Сложноэфирная конденсация Кляйзена.
- 9. Реакция Михаэля: общая схема, кислотный и основный катализ. Варианты реакции Михаэля с анионами 1,3-дикарбонильных соединений, аллилсиланами (реакция Хосоми-Сакураи). Реакция Бейлиса-Хиллмана.
- 10. Введение углеродных заместителей в ароматическое ядро: реакции Фриделя-Крафтса (алкилирование, ацилирование), Гаттермана-Коха, Вильсмайера-Хаака.
- 11. Получение двойной углерод-углеродной связи олефинированием карбонильной группы. Реакции Виттига и Хорнера-Уодсворта-Эммонса.
- 12. Получение двойной углерод-углеродной связи олефинированием карбонильной группы. Реакции Петерсона и Теббе.
 - 13. Реакции Мак-Мурри и Рамберга-Бэклунда. Конденсация Кнёвенагеля.
- 14. Элиминирование из монозамещённых систем: дегидратация (перегруппировка Вагнера-Меервейна), реакция Бэмфорда-Стивенса. Элиминирование из дизамещённых систем: реакции Куна-Винтерштайна, Кори-Уинтера, Боорда.
- 15. Получение тройной углерод-углеродной связи. Сочетание медьорганических соединений: реакции Глазера и Кадио-Ходкевича. Реакции элиминирования в синтезе тройной связи: дегидрогалогенирование (перегруппировка Фрича-Буттенберга-Вихелля).
- 16. Получение трёхчленных циклов: внутримолекулярное алкилирование, реакция Густавсона, анионная циклизация 1,3-дигалогенпроизводных.

- 17. Реакции циклоприсоединения в синтезе трёх членных циклов: общая схема процесса, способы генерации карбенов из галогенпроизводных и диазосоединений. Реакция Симмонса-Смита.
- 18. Получение четырёхчленных циклов: внутримолекулярные реакции дегалогенирования и алкилирования, ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот.
- 19. Реакции циклоприсоединения в синтезе четырёх членных циклов: термическое и фотохимическое циклоприсоединение.
- 20. Получение пятичленных циклов: внутримолекулярные реакции алкилирования енолятов, альдольной конденсации, циклопентааннелирования.
- 21. Реакции циклоприсоединения в синтезе пятичленных циклов: катализ комплексами железа, реакция Посона-Кханда. Электроциклическая реакция Назарова.
- 22. Внутримолекулярная циклизация в синтезе шестичленных циклов. Реакция Робинсона: эквиваленты метилвинилкетона, использование 1,3-дикетонов. Реакция Пшорра.
- 23. Реакция Дильса-Альдера: общая схема, часто используемые диены и диенофилы, влияние их строения на реакционноспособность.
- 24. Стерео- и региоселективность реакции Дильса-Альдера. Внутримолекулярные варианты реакции диенового синтеза.
- 25. Получение макроциклических соединений: ацилоиновая конденсация, реакции Дикмана и Торпа-Циглера.
- 26. Методы удаления углерод-углеродной связи. Реакции термического декарбоксилирования, Бородина-Хунсдиккера. Перегруппировки Гофмана и Курциуса.
 - 27. Введение функциональных групп в алканы, алкены, алкины и арены.
- 28. Взаимопревращения функциональных групп: превращения галогенпроизводных, спиртов и нитросоединений.
- 29. Взаимопревращения функциональных групп: аминогруппы, а также карбоксильной и карбонильной групп.
- 30. Эпоксидирование алкенов. Реакции Прилежаева, Шарплесса, Якобсена-Катсуки.
- 31. Дигидроксилирование алкенов: реакции Криге, Вудворда, Прево. Гидролиз эпоксидов как общий метод получения вицинальных диолов.
- 32. Окислительное расщепление алкенов: реакция Лемье, озонолиз. Окисление боковых цепей в ароматических соединениях до альдегидов (реакция Этара) и карбоновых кислот.
- 33. Реакции окисления спиртов соединениями хрома (реактивы Джонса и Саретта). Окисление спиртов с использованием реактивов, содержащих в своём составе ДМСО: реакции Сверна и Пфицнера-Моффатта. Реакция Кори-Кима.
- 34. Окисление карбонильных соединений: реакции Толленса, Байера-Виллигера, Райли, окислительное расщепление циклических кетонов.
- 35. Восстановление ароматических соединений по Бёрчу: механизм, влияние типа заместителя на конфигурацию продукта восстановления. Восстановление алкинов щелочными металлами.
- 36. Восстановление алкинов комплексными гидридами. Каталитическое гидрирование алкинов и алкенов (гетерогенные и гомогенные катализаторы). Восстановление алкенов диимидом.
- 37. Восстановление карбонильной группы до метиленовой: реакции Клемменсена и Кижнера-Вольфа. Способы восстановления карбонильной группы до гидроксильной: восстановление комплексными гидридами, реакция Кори-Бакши-Шибата.

- 38. Восстановление карбоновых кислот и их производных: использование гидридных восстановителей, реакции Буво-Блана, Розенмунда и МакФэдена-Стивенса. Восстановительное раскрытие эпоксидов алюмогидридом лития.
- 39. Защита спиртовой группы в одноатомных спиртах при помощи образования тетрагидропирановых, трифенилметиловых, бензиловых и триметилсилиловых простых эфиров. Защита одноатомных спиртов реакцией этерификации.
- 40. Способы защиты 1,2- и 1,3-диолов. Защита карбоксильной группы: получение бензиловых и трихлорэтиловых сложных эфиров.
- 41. Общие методы защиты аминогруппы: бензилоксикарбонильная и трифенилметильная. Защита первичных и вторичных аминов реакциями ацетилирования и бензилирования, образованием фталоильных и сульфонильных производных, а также оснований Шиффа.
- 42. Защита карбонильной группы: образование ацеталей и кеталей, а также их моно- и дитиоаналогов. Образование семикарбазонов и оснований Шиффа.

2 Примеры билетов к экзамену

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» Кафедра органической химии и технологий Направление подготовки 04.03.01 - Химия 20__-20__ уч. год Дисциплина «Тонкий органический синтез»

ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЙ БИЛЕТ №1.

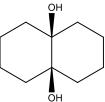
- 1. Магний- и литийорганические соединения в органическом синтезе. Региоселективность реакций различных металлоорганических реагентов.
- 2. Получение четырёхчленных циклов: внутримолекулярные реакции дегалогенирования. Реакции циклоприсоединения в синтезе четырёхчленных циклов: термическое и фотохимическое циклоприсоединение.
- 3. Исходя из циклогексанона, бензохинона и любых доступных соединений получить следующее соединение:

Заведующий кафедрой органической химии и технологий

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» Кафедра органической химии и технологий Направление подготовки 04.03.01 - Химия 20__-20__ уч. год Дисциплина «Тонкий органический синтез»

ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЙ БИЛЕТ №2.

- 1. Общая характеристика реакций кросс-сочетания. Реакция Хека. Кросс-сочетание с использованием металлоорганических соединений.
- 2. Получение трёхчленных циклов: внутримолекулярное алкилирование, анионная циклизация. Реакции циклоприсоединения в синтезе трёхчленных циклов: общая схема процесса, способы генерации карбенов из галогенпроизводных и диазосоединений. Реакция Симмонса-Смита.
- 3. Исходя из циклогексанона, формальдегида и любых доступных реагентов получить следующее соединение:



Заведующий кафедрой органической химии и технологий

Критерии экзаменационной оценки	Оценка	Уровень
Студент свободно владеет теоретическим	«отлично»	повышенный
материалом (знает как основные, так и		(продвинутый)
специфические синтетические методы, а		уровень
также механизмы основных реакций) и		
способен самостоятельно решить		
экзаменационную задачу.		
Студент хорошо владеет теоретическим	«хорошо»	базовый уровень
материалом, знает базовые синтетические		
методы и имеет представление о		
механизмах основных синтетически		
важных реакций, способен справиться с		
экзаменационной задачей при		
незначительной помощи со стороны		
преподавателя.		
Студент знает базовые синтетические	«удовлетворительно»	пороговый
методы, однако плохо разбирается в		уровень
специфических методах и механизмах		
основных реакций, с трудом справляется с		
экзаменационной задачей при		
существенной помощи со стороны		
преподавателя.		
Студент не способен решить	«неудовлетворительно»	менее 50%,
экзаменационную задачу даже с помощью		уровень не
преподавателя и плохо владеет		сформирован
теоретическим материалом (наблюдаются		
существенные ошибки при обсуждении		
базовых синтетических методов).		

Оценочные средства для инвалидов и лиц с ограниченными возможностями здоровья выбираются с учетом их индивидуальных психофизических особенностей.

- при необходимости инвалидам и лицам с ограниченными возможностями здоровья предоставляется дополнительное время для подготовки ответа на экзамене;
- при проведении процедуры оценивания результатов обучения инвалидов и лиц с ограниченными возможностями здоровья предусматривается использование технических средств, необходимых им в связи с их индивидуальными особенностями;
- при необходимости для обучающихся с ограниченными возможностями здоровья и инвалидов процедура оценивания результатов обучения по дисциплине может проводиться в несколько этапов.

5. Перечень основной и дополнительной учебной литературы, необходимой для освоения дисциплины

5.1 Основная литература:

Для освоения дисциплины инвалидами и лицами с ограниченными возможностями здоровья имеются издания в электронном виде в электронно-библиотечных системах «Лань» и «Юрайт».

- 1 Смит, В.А. Основы современного органического синтеза [Электронный ресурс]: учебное пособие / В.А. Смит, А.Д. Дильман. Электрон. дан. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. 753 с. Режим доступа: https://e.lanbook.com/book/66366. Загл. с экрана.
- 2 Реутов, О.А. Органическая химия [Электронный ресурс]: учебник: в 4 ч. / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. 3-е изд. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2016-2017. 2472 с. Режим доступа: https://e.lanbook.com/book/94166 (94167, 94168, 84139). Загл. с экрана.

5.2 Дополнительная литература:

- 1 Теренин, В.И. Практикум по органической химии [Электронный ресурс]: учебное пособие / В.И. Теренин, М.В. Ливанцов, Л.И. Ливанцова, Е.Д. Матвеева. Электрон. дан. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. 571 с. Режим доступа: https://e.lanbook.com/book/84123. Загл. с экрана.
- 2 Задачи по органической химии с решениями [Текст]: учебное пособие для студентов вузов / А. Л. Курц и др. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. 264 с.
- 3 Агрономов, А.Е. Избранные главы органической химии [Текст]: учебное пособие для студентов хим. спец. ун-тов. / А. Е. Агрономов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1990. 559 с.
- 4 Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия [Электронный ресурс]: учебное пособие / К. Эльшенбройх; пер. с нем. Ю. Ф. Опруненко, Д. С. Перекалина. Электрон. дан. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2017. 749 с. Режим доступа: https://e.lanbook.com/book/94112. Загл. с экрана.
- 5 Денисов, В.Я. Сборник задач по органической химии [Электронный ресурс]: учебное пособие / В.Я. Денисов, Д.Л. Мурышкин, Т.Б. Ткаченко, Т.В. Чуйкова. Электрон. дан. СПб: Лань, 2014. 544 с. Режим доступа: https://e.lanbook.com/book/45971. Загл. с экрана.

5.3. Периодические издания:

- 1 <u>Успехи химии</u> российский научный журнал, публикующий обзорные статьи по актуальным проблемам химии и смежных наук.
- 2 <u>Журнал органической химии</u> российский научный журнал, публикующий статьи по теоретическим проблемам органической химии, механизмам реакций органических соединений, соотношениям между физическими свойствами, реакционной способностью и строением, по новым реакциям и методам получения органических соединений, по основным проблемам развития важнейших направлений органического синтеза.

6. Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины (модуля)

- 1. Информационный сайт о химии, содержащий базу знаний, справочники и химические онлайн-сервисы (http://www.xumuk.ru).
- 2. Сайт, содержащий статьи соросовского образовательного журнала (http://www.pereplet.ru/cgi/soros/readdb.cgi).
 - 3. База данных издательства Springer (http://link.springer.com).
 - 4. База данных рефератов и цитирования Scopus (http://www.scopus.com).
- 5. База данных рефератов и цитирования Web of Science (WoS) (http://apps.webofknowledge.com).

7. Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины (модуля)

Успешное изучение дисциплины «Тонкий органический синтез» требует от студентов регулярного посещения лекций, а также активной работы на практических занятиях, выполнения тестовых проверочных работ, выполнения и защиты лабораторных работ, ознакомления с основной и дополнительной рекомендуемой литературой.

При подготовке к лекционному занятию студентам рекомендуется:

- 1) просмотреть записи предыдущей лекции и восстановить в памяти ранее изученный материал;
- 2) бегло просмотреть материал предстоящей лекции, с целью лучшего усвоения нового материала;
- 3) самостоятельно проработать отдельные фрагменты темы прошлой лекции, если это необходимо.

При конспектировании лекционного материала студентам нужно стремиться кратко, схематично, последовательно и логично фиксировать основные положения, выводы, обобщения и формулировки, не пытаясь записать весь преподаваемый материал слово в слово.

При подготовке к лабораторному занятию рекомендуется:

- 1) внимательно изучить материал предстоящей работы и составить план ее выполнения;
- 2) уделить повышенное внимание экспериментальным особенностям предстоящей работы (используемым реактивам и оборудованию, а также технике работы с ними);

Выполнять лабораторную работу необходимо аккуратно и последовательно, отражая все ее основные этапы в лабораторном журнале. Для успешной защиты лабораторной работы необходимо тщательно изучить лекционный и, если это необходимо, дополнительный теоретический материал по теме работы, а также правильно заполнить лабораторный журнал, сделав все необходимые расчеты и сформулировав выводы по проделанной работе.

При подготовке к практическому занятию рекомендуется:

- 1) ознакомиться с темой и планом занятия, чтобы выяснить круг вопросов, которые будут обсуждаться на занятии;
- 2) поработать с конспектом лекции по теме занятия, а также ознакомиться с рекомендуемой литературой и (при необходимости) дополнительными источниками информации в виде периодических изданий и Интернет-ресурсов.

При выполнении практической работы студентам необходимо отмечать те вопросы и разделы, которые вызывают у них затруднения. с целью последующей консультации у преподавателя. Каждый студент должен стремиться активно работать на практических занятиях и успешно выполнять тестовые проверочные работы.

Самостоятельная работа наряду с аудиторной представляет одну из важнейших форм учебного процесса. Самостоятельная работа - это планируемая работа студентов, выполняемая по заданию и при методическом руководстве преподавателя, но без его непосредственного участия. Самостоятельная работа предназначена не только для овладения представленной дисциплиной, но и для формирования навыков работы вообще, в учебной, научной, профессиональной деятельности, способности принимать на себя ответственность, самостоятельно решать возникающие проблемы, находить правильные решения и т.д.

№	Вид СРС	Организация деятельности студента Форма контроля
1	2	3
1.	Оформление	Проведение необходимых расчетов, аккуратное оформление
	лабораторных работ	хода и результатов выполненной работы в лабораторном
		журнале. Форма контроля – защита лабораторных работ.
2.	Изучение	Работа с конспектом лекций, а также с рекомендуемой
	теоретического	основной и дополнительной литературой по заданной теме,
	материала	ознакомление с периодическими изданиями и ресурсами сети
		Интернет. Форма контроля – выполнение тестовых работ.
3.	Решение задач	Изучение материала, необходимого для успешного решения
		задач, а также непосредственное их выполнение.
		Форма контроля – выполнение тестовых работ.
4.	Подготовка к текущему	Изучение теоретического материала, необходимого для
	контролю	успешной защиты лабораторных работ, выполнения тестовых
		работ и других видов текущего контроля.
		Форма контроля – все виды текущего контроля.

В освоении дисциплины инвалидами и лицами с ограниченными возможностями здоровья большое значение имеет индивидуальная учебная работа (консультации) – дополнительное разъяснение учебного материала.

Индивидуальные консультации по предмету являются важным фактором, способствующим индивидуализации обучения и установлению воспитательного контакта между преподавателем и обучающимся инвалидом или лицом с ограниченными возможностями здоровья.

8. Перечень информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине (модулю)

8.1 Перечень информационных технологий

- 1. Использование электронных презентаций при проведении лекционных занятий.
- 2. Проверка самостоятельно решенных задач и консультирование посредством электронной почты.

8.2 Перечень необходимого программного обеспечения

- 1. Операционная система Microsoft Windows.
- 2. Программный пакет для работы с различными типами документов Microsoft Office Professional Plus.

8.3 Перечень информационных справочных систем:

- 1. Научная электронная библиотека (http://www.elibrary.ru).
- 2. Электронная библиотечная система издательства «Лань» (http://e.lanbook.com).
- 3. Электронная библиотечная система «Юрайт» (http://www.biblio-online.ru).
- 4. Научная электронная библиотека «КиберЛенинка» (http://cyberleninka.ru).
- 5. Электронная библиотечная система «Университетская библиотека ONLINE» (www.biblioclub.ru).

9. Материально-техническая база, необходимая для осуществления образовательного процесса по дисциплине (модулю)

Для проведения занятий по дисциплине «Тонкий органический синтез», предусмотренной учебным планом подготовки бакалавров, имеется необходимая материально-техническая база, соответствующая действующим санитарным и противопожарным правилам и нормам:

№	Вид работ	Материально-техническое обеспечение дисциплины и оснащенность
1.	Лекционные занятия	Учебная аудитория для проведения занятий лекционного типа — ауд. 425с, ул. Ставропольская, 149 (комплект учебной мебели, меловая доска, переносное мультимедийное оборудование).
2.	Семинарские занятия	Семинары не предусмотрены учебным планом.
3.	Лабораторные занятия	Учебная лаборатория органической химии — ауд. 414с, ул. Ставропольская, 149 (учебная лаборатория, укомплектованная специализированной мебелью, вытяжной системой вентиляции, меловой доской, средствами пожарной безопасности и оказания первой медицинской помощи, лабораторным оборудованием: весы лабораторные электронные A&D EK-410i, электроплитки — 10 шт., сушильный шкаф, мешалки механические — 8 шт., мешалки магнитные IKA HS 7 — 6 шт., ротационные испарители — 2 шт., наборы химической посуды и реактивов).
4.	Курсовое проектирование	Курсовая работа не предусмотрена учебным планом.
5.	Групповые (индивидуальные)	Аудитория для проведения групповых и индивидуальных консультаций, текущего контроля и

	консультации	промежуточной аттестации – ауд. 425с, ул.
		Ставропольская, 149 (комплект учебной мебели, меловая
		доска, переносное мультимедийное оборудование).
6.	Текущий контроль,	Аудитория для проведения групповых и
	промежуточная	индивидуальных консультаций, текущего контроля и
	аттестация	промежуточной аттестации – ауд. 425с, ул.
		Ставропольская, 149 (комплект учебной мебели, меловая
		доска, переносное мультимедийное оборудование).
7.	Самостоятельная	Помещение для самостоятельной работы – ауд. 401с, ул.
	работа	Ставропольская, 149 (компьютерная техника с
		подключением к сети «Интернет», программой экранного
		увеличения и доступом в электронную информационно-
		образовательную среду университета).