

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
**Пермский федеральный исследовательский центр
Уральского отделения
Российской академии наук**

Принято на заседании
Объединенного ученого совета
ПФИЦ УрО РАН
Протокол № 6
«02» сентября 2022 г.



**ФОНД
ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ
ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ
«ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

Специальность

1.4.3 Органическая химия
(код и наименование)

Форма обучения:

Очная

Курс: 4

Семестр(ы): 8

Трудоёмкость:

Часов по рабочему учебному плану: 108 ч



Виды контроля:

Экзамен: - **1** Зачёт: - **нет** Курсовой проект: - **нет** Курсовая работа: - **нет**

Пермь 2022

Фонд оценочных средств (ФОС) для проведения промежуточной аттестации обучающихся по дисциплине «Органическая химия» разработан на основании:

- Приказа Министерства науки и высшего образования РФ от 20 октября 2021г. №951 «Об утверждении федеральных государственных требований к структуре программ подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (адъюнктуре), условиям их реализации, срокам освоения этих программ с учетом различных форм обучения, образовательных технологий и особенностей отдельных категорий аспирантов (адъюнктов)»;
- рабочего учебного плана очной формы обучения специальности 1.4.3 Органическая химия, Основной образовательной программы аспирантуры (уровень подготовки кадров высшей квалификации), утверждённой протоколом №3 заседания Объединенного ученого совета ПФИЦ УрО РАН от 18.03.2022 г.
- Положения о порядке разработки и утверждения программ аспирантуры Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук (ПФИЦ УрО РАН), принятого на заседании Объединенного ученого совета ПФИЦ УрО РАН, протокол № 3 от 18.03.2022.
- примерной Программы кандидатского экзамена, утвержденной Министерством образования и науки Российской Федерации.

Разработчик: д.х.н., профессор  Ю.В. Шкляев
Рецензент: д.х.н., профессор  А.Н. Масливец

СОГЛАСОВАНО
директор «ИТХ УрО РАН»
член-корреспондент РАН
«03» сентября 2022 г.



В.Н. Стрельников

1. КОНТРОЛИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ

1.1 Описание курса «Органическая химия», результаты обучения

Учебный материал дисциплины осваивается в течение 8-го семестра, в котором предусмотрены лекции, практические занятия, самостоятельная работа аспирантов. При изучении дисциплины формируются знания, умения, навыки проверяются посредством устного опроса; теоретических вопросов; семинаров.

Согласно профессиональной образовательной программе аспирантуры по специальности 1.4.3 Органическая химия учебная дисциплина, относящаяся к образовательному компоненту структуры программы аспирантуры, входит в число обязательных дисциплин, направленных на сдачу кандидатского экзамена образовательной программы по специальности 1.4.3 Органическая химия.

Курс «Органическая химия» предназначен для формирования и развития у аспирантов знаний, умений, навыков в области решения задач органической химии и смежных областей; получения обучающимися теоретических знаний для быстрой и квалифицированной переработки фундаментальных теоретических исследований и получения новых результатов в процессе практической работы над проблемами органической химии; овладения экспериментальными методами, позволяющими выпускнику успешно работать в различных областях профессиональной деятельности: научно-исследовательской, проектной и производственно-технологической с применением современных технологий. Курс «Органическая химия» нацелен на подготовку и успешную сдачу кандидатского экзамена по специальности, а также на подготовку аспирантов к защите диссертации на соискание степени кандидата наук.

В процессе изучения дисциплины «Органическая химия» аспирант формирует:

- Способность проводить научные исследования в области органической химии;
- Способность планировать, проводить и интерпретировать экспериментальные данные по изучению органических соединений.

1.2 Этапы формирования знаний по дисциплине

Учебный материал дисциплины осваивается в течение 8-го семестра, в котором предусмотрены консультации и самостоятельная работа аспирантов.

Уровень освоения дисциплины проверяется по результатам промежуточного и итогового контроля.

Перечень контролируемых результатов обучения дисциплине

Контролируемые результаты обучения дисциплине	Текущий	Зачёт	Кандидатский экзамен
Знать методологию, конкретные методы и приемы научно-исследовательской работы в области органической химии	С, ТЗ	С	С, ТЗ
Знать теоретические положения, описывающие строение молекул органических соединений, механизмы реакций с участием молекул органических соединений	С, ТЗ	С	С, ТЗ
Знать современные методы, приемы планирования эксперимента, обработки и интерпретации экспериментальных данных, используемые в химических исследованиях	С, ТЗ	С	С, ТЗ
Уметь ставить задачу и применять современные методы (численные, аналитические, экспериментальные) для решения задач в области органической химии	С, ТЗ	С	С, ТЗ
Уметь использовать теоретические основы органической химии, базовые принципы дизайна функциональных молекул и методы их исследования в исследовательской деятельности	С, ТЗ	С	С, ТЗ
Уметь формулировать цели и задачи исследования	С, ТЗ	С	С, ТЗ
Уметь применять теоретические знания по методам сбора, хранения, обработки и передачи информации	С, ТЗ	С	С, ТЗ
Уметь применять современные методы и средства исследования для решения конкретных задач органической химии	С, ТЗ	С	С, ТЗ
Уметь планировать проведение экспериментов, анализировать и интерпретировать экспериментальные данные по изучению органической химии	С, ТЗ	С	С, ТЗ
Владеть методами решения задач и анализа проблем органической химии	С, ТЗ	С	С, ТЗ
Владеть основными методами исследований в органической химии	С, ТЗ	С	С, ТЗ
Владеть методами самостоятельного анализа имеющейся информации (лабораторных и натуральных испытаний), практическими навыками и знаниями использования результатов современных	С, ТЗ	С	С, ТЗ

исследований в области органической химии			
Владеть навыками описания и оформления результатов теоретических и экспериментальных исследований в виде научной статьи, отчёта о научно-исследовательской работе	С, ТЗ	С	С, ТЗ

С - собеседование; ТЗ - творческое задание.

Собеседование - средство контроля, организованное для выяснения объема знаний обучающегося по определенному разделу, теме, проблеме и т.п.

Творческое задание - выступление с подготовленным в ходе самостоятельной работы материалом на тему научно-исследовательской деятельности, позволяющее диагностировать умения интегрировать знания различных областей.

Итоговой оценкой освоения дисциплинарных частей компетенций (результатов обучения дисциплине) является аттестация в виде кандидатского экзамена, проводимого с учетом результатов текущего контроля.

2. ОПИСАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ И КРИТЕРИЕВ ОЦЕНИВАНИЯ НА РАЗЛИЧНЫХ ЭТАПАХ ИЗУЧЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ, ОПИСАНИЕ ШКАЛ ОЦЕНИВАНИЯ

В процессе формирования освоения курса используются различные формы оценочных средств текущего и промежуточного и итогового контроля.

Задания для текущего контроля и проведения промежуточной аттестации должны быть направлены на оценивание:

1. Уровня освоения теоретических понятий, научных основ профессиональной деятельности;
2. Степени готовности аспиранта применять теоретические знания и профессионально значимую информацию;
3. Приобретенных умений, значимых для профессиональной деятельности.

Задания для оценивания когнитивных умений (знаний) должны предусматривать необходимость проведения аспирантом интеллектуальных действий, направленных на:

- дифференциацию информации на взаимозависимые части, выявление взаимосвязей между ними и т.п.;
- интерпретацию и творческое усвоение информации из разных источников, её системное структурирование;

- комплексное использование интеллектуальных инструментов учебной дисциплины для решения учебных и практических проблем.

2.1 Текущий контроль

Текущий контроль для комплексного оценивания показателей **знаний, умений и владений** проводится в форме собеседования или творческого задания.

• Собеседование

Собеседование – средство контроля, организованное как специальная беседа преподавателя с аспирантом на темы, связанные с изучаемой дисциплиной, и рассчитанное на выяснение объёма *знаний* обучающегося по определенному разделу, теме, проблеме и т.п.

Собеседование может выполняться в индивидуальном порядке или с группой аспирантов. Критерии и показатели оценивания собеседования отображены в шкале, представленной в Таблице 1.

Таблица 1

Уровень освоения	Критерии оценивания уровня освоения учебного материала
Зачтено	Аспирант достаточно свободно использует фактический материал по заданному вопросу, умеет определять причинно-следственные связи событий, логично и грамотно, используя профессиональную терминологию, обосновывает свою точку зрения.
Не зачтено	Аспирант демонстрирует полное незнание материала или наличие бессистемных, отрывочных знаний, связанных с поставленным перед ним вопросом, при этом не ориентируется в профессиональной терминологии.

• Защита отчёта о творческом задании

Для оценки *умений и владений* аспирантов используется творческое задание, предполагающее нестандартное решение, позволяющее аспирантам интегрировать знания из различных областей и аргументировать собственную точку зрения.

Творческие задания могут выполняться в индивидуальном порядке или группой аспирантов. Критерии оценивания защиты отчёта о творческом задании отображены в шкале, приведённой в Таблице 2.

Таблица 2

Уровень освоения	Критерии оценивания уровня освоения учебного материала
Зачтено	Аспирант выполнил творческое задание успешно, показав в целом систематическое или сопровождающееся отдельными ошибками применение освоенных <i>умений и владений</i> . Аспирант ориентируется в предложенном решении, может его модифицировать при изменении

	условия задачи. Аспирант может объяснить полностью или частично полученные результаты.
Не зачтено	Аспирант допустил много ошибок или не выполнил творческое задание.

2.1.1 Типовые вопросы для текущего контроля по дисциплине: (.....?????.....)

2.1.2 Типовые творческие задания

1. Предложите методы синтеза спиро[4.5]декан-6-она, спиро[3.4]октан-5-она и спиро[5.6]додекан-7-она. Оцените реакционную способность указанных соединений при взаимодействии с металлоорганическими соединениями.

2. На основе литературных данных обобщите методы синтеза производных изохинолина в зависимости от строения исходных соединений (реакции Бишлера-Напиральского, Бекмана, Пикте-Шпенглера, Риттера).

3. Предложите рациональный путь получения алкалоида псевдопелльтьерина.

4. Приведите механизм превращения 4-бромнитробензола в 3-бромбензойную кислоту.

5. Каков результат взаимодействия 2-(2-фениламино)хиноксалина с ацетоном в кислой среде?

2.2 Промежуточный контроль

Допуск к промежуточному контролю осуществляется по результатам текущего контроля. Промежуточный контроль проводится в виде контрольных мероприятий в конце каждой темы в виде собеседования (промежуточный контроль - 4 контрольных мероприятия).

2.2.1 Шкалы оценивания результатов обучения в ходе промежуточного контроля

Оценка результатов обучения дисциплине в форме уровня сформированности знаний, умений, и навыков проводится по шкале оценивания «зачтено», «не зачтено» путем выборочного контроля во время контрольных мероприятий

Типовая шкала и критерии оценки результатов обучения при сдаче контрольного мероприятия приведены в Таблице 3.

Таблица 3

Оценка	Критерии оценивания
Зачтено	Аспирант продемонстрировал сформированные или содержащие отдельные пробелы знания при ответе на теоретический вопрос билета. Показал

Оценка	Критерии оценивания
	<p>сформированные или содержащие отдельные пробелы знания в рамках усвоенного учебного материала. Ответил на большинство дополнительных вопросов правильно.</p> <p>Аспирант выполнил контрольное задание билета правильно или с небольшими неточностями. Показал успешное или сопровождающееся отдельными ошибками применение навыков полученных знаний и умений при решении профессиональных задач в рамках усвоенного учебного материала. Ответил на большинство дополнительных вопросов правильно.</p>
<p><i>Не зачтено</i></p>	<p>При ответе на теоретический вопрос билета аспирант продемонстрировал фрагментарные знания при ответе на теоретический вопрос билета. При ответах на дополнительные вопросы было допущено множество неправильных ответов.</p> <p>При выполнении контрольного задания билета аспирант продемонстрировал частично освоенное умение и применение полученных навыков при решении профессиональных задач в рамках усвоенного учебного материала. При ответах на дополнительные вопросы было допущено множество неточностей.</p>

2.2.2 Типовые контрольные вопросы для оценивания знаний во время контрольного мероприятия по дисциплине

1. Биосинтез и химический синтез стероидов (синтез Торгова) и др.
2. Биосинтез и представители алкалоидов ряда пиррола, пиридина, хинолина.
3. Электронное строение атома углерода. Электроотрицательность. Шкалы электроотрицательности Полинга, Сандерсона, Малликена. Гибридизация атомных орбиталей атома углерода и других атомов, входящих в состав органических молекул. Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений.
4. Механизмы нуклеофильного замещения галогена в алифатическом ряду. Механизм S_N2 . Влияние природы субстрата, реагента, уходящей группы и растворителя на ход реакции. Классификация активированных комплексов реакций.
5. Механизмы электрофильного замещения у насыщенного атома углерода. Механизмы S_E1 и S_E2 .
6. Реакции элиминирования в алифатическом ряду. Механизмы $E1$, $E2$ и $E1cB$. Стереохимия реакции. Правила Зайцева и Гофмана.
7. Реакции электрофильного присоединения к кратным связям. Механизм реакции $AdE2$. Катионы «открытого» и «закрытого» типов.
8. Реакции нуклеофильного присоединения к кратным связям. Влияние заместителей. Реакции присоединения (AdN) к карбонильной группе.
9. Реакции радикального присоединения к кратным связям. Механизм реакций AdR . Правило Караша.
10. Электрофильные внутримолекулярные перегруппировки (Виттига, Фаворского, Стивенса).

11. Нуклеофильные внутримолекулярные перегруппировки. Механизм пинакон-пинаколиновой, ретропинаколиновой перегруппировок.
12. Реакции [2+2]- и [4+2]-циклоприсоединения. Запрещенные и разрешенные по симметрии процессы. Электроциклические реакции.
13. Фураны: реакции и методы синтеза (реакции с электрофильными реагентами, реакции с окислителями, реакции C-металлирования, электроциклические и фотохимические реакции, синтезы фуранов, биологически активные производные фурана.
14. Пирролы: реакции и методы синтеза.
15. Тиофены: реакции и методы синтеза.
16. Пиридины: реакции с электрофильными реагентами, реакции с нуклеофильными реагентами, реакции со свободными радикалами, реакции с восстановителями, окси- и аминопиридины, алкилпиридины, пиридиновые альдегиды и кислоты, четвертичные соли пиридиния, N-оксиды пиридина, синтезы пиридинов.
17. Хинолины и изохинолины: реакции с окислителями, реакции с нуклеофильными реагентами, реакции со свободными радикалами, амино- и окси-хинолины, амино- и окси-изохинолины (изохинолоны).
18. Синтезы хинолинов и изохинолинов. Биологически активные соединения ряда хинолина и изохинолина.
19. Алкалоиды ряда пиррола, пиридина, хинолина, изохинолина, индола.
20. Определение дисциплины «Органический синтез» и основные принципы органического синтеза.
21. Основные принципы органического синтеза. Литий- и магнийорганические соединения в органическом синтезе – сходство и различие.
22. Использование ацетиленов в синтезе ациклических, циклических и гетероциклических соединений.
23. Олефинирование карбонильной группы. Реакции Виттига и Хорнера-Уордсворта-Смита.
24. Альдольная реакция. Реакция Михаэля в полном синтезе органических соединений.
25. Кросс-сочетание с использованием металлоорганических соединений: реакции Сузуки, Стилле, Соногаширы, Негиши. Метатезис олефинов.
26. Методы образования трехчленных, четырехчленных, пятичленных циклов. Анионные и катионные циклизации в синтезе циклогексановых систем.

27. Реакции энантиоселективного окисления: эпоксирирование по Шарплессу, эпоксирирование по Джекобсену, эпоксирирование по Ши. Асимметрическое дигидроксирирование алкенов.

28. Энантиоселективное восстановление карбонильной группы. Стехиометрические восстановители на основе алюмогидрида лития. Восстановление по Кори-Бакши-Шибата. Восстановление на хиральных комплексах рутения(II).

29. Энантиоселективная альдольная конденсация. Энантиоселективное алкилирование. Энантиоселективные реакции Дильса-Альдера. Энантиоселективные еновые реакции.

2.2.3 Типовые контрольные задания для оценивания приобретенных умений и владений на зачёте по дисциплине

1. Найдите в доступной научной литературе объяснение различия перегруппировок производных морфинанового ряда при использовании разбавленных и концентрированных кислот.

2. Приведите примеры роли планирования в органическом синтезе: «от исходных», «от целевых», линейное и конвергентное построение синтеза.

3. Объясните, чем отличаются органическая реакция и синтетический метод.

4. Ретросинтетический анализ целевых структур.

5. Взаимопревращения функциональных групп. Изогипсические и неизогипсические трансформации.

6. Проблема селективности (регио-, диастерео-, энантио-) в органическом синтезе.

2.3 Итоговый контроль

Допуск к итоговому контролю осуществляется по результатам текущего и промежуточного контроля. Итоговый контроль по дисциплине проходит в форме кандидатского экзамена по специальности, в устно-письменной форме по билетам. Экзамен сдаётся по программе кандидатского экзамена по дисциплине «Органическая химия», утверждённой директором ПФИЦ УрО РАН и входит в промежуточную аттестацию по программе аспирантуры. Кандидатский экзамен по специальности 1.4.3 Органическая химия оценивается по 5-балльной системе оценивания. Типовая шкала и критерии оценки результатов обучения при сдаче кандидатского экзамена для компонентов *знать, уметь и владеть* приведены в Таблице 4. Для сдачи кандидатского экзамена формируются и утверждаются билеты. Билет содержит теоретический вопрос (ТВ) для проверки *знаний* и практические задания (ПЗ) для проверки *умений и владений*.

Оценка	Критерии оценивания
5	<p>Аспирант продемонстрировал сформированные и систематические знания при ответе на теоретический вопрос билета. Показал отличные знания в рамках усвоенного учебного материала. Ответил на все или большинство дополнительных вопросов.</p> <p>Аспирант правильно выполнил контрольное задание билета. Показал успешное и систематическое применение полученных знаний и умений при решении профессиональных задач в рамках усвоенного учебного материала. Ответил на все или большинство дополнительных вопросов.</p>
4	<p>Аспирант продемонстрировал сформированные, но содержащие отдельные пробелы знания при ответе на теоретический вопрос билета. Показал недостаточно уверенные знания в рамках усвоенного учебного материала. Ответил на большинство дополнительных вопросов.</p> <p>Аспирант выполнил контрольное задание билета с небольшими неточностями. Показал в целом успешное, но сопровождающееся отдельными ошибками применение навыков полученных знаний и умений при решении профессиональных задач в рамках усвоенного учебного материала. Ответил на большинство дополнительных вопросов.</p>
3	<p>Аспирант продемонстрировал неполные знания при ответе на теоретический вопрос билета с существенными неточностями. Показал неуверенные знания в рамках усвоенного учебного материала. При ответах на дополнительные вопросы было допущено много неточностей.</p> <p>Аспирант выполнил контрольное задание билета с существенными неточностями. Показал в целом успешное, но не систематическое применение полученных знаний и умений при решении профессиональных задач в рамках усвоенного учебного материала. При ответах на дополнительные вопросы было допущено много неточностей.</p>
2	<p>При ответе на теоретический вопрос билета аспирант продемонстрировал фрагментарные знания при ответе на теоретический вопрос билета. При ответах на дополнительные вопросы было допущено множество неправильных ответов.</p> <p>При выполнении контрольного задания билета аспирант продемонстрировал частично освоенное умение и применение полученных навыков при решении профессиональных задач в рамках усвоенного учебного материала. При ответах на дополнительные вопросы было допущено множество неточностей.</p>

2.3.1 Типовые контрольные вопросы для оценивания знаний на кандидатском экзамене по дисциплине

1. Реакционная способность ароматических гетероциклических соединений – общая характеристика, сходство и различие в реакциях пиррола, фурана, тиофена, пиридина. Реакции электрофильного присоединения к атому азота, реакции электрофильного и нуклеофильного замещения при атоме углерода, металлоорганические производные.

2. Индол. Синтез индола по Фишеру, Маделунгу. Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование. Синтез и свойства граминов.

3. Пиррол. Синтез пирролов по Кнорру и Ганчу, другие методы синтеза. Реакции электрофильного замещения и их особенности: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование и т.д.

4. Пиридин. Синтез производных пиридина по Ганчу. Гетеро-реакция Дильса-Альдера в синтезе пиридина. Использование триазинов для синтеза производных пиридина (реакция Карбони-Линдсея). Реакции пиридина с алкилгалогенидами, окисление и восстановление пиридина. Реакции электрофильного замещения в пиридине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-Окиси пиридина. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине (реакция Чичибабина). 2- и 4-алкилпиридины как метиленовые компоненты в реакциях с альдегидами.

5. Хинолин и изохинолин. Синтез хинолинов по Скраупу, Байеру-Древсену и Дёбнеру-Миллеру. Синтез изохинолинов: реакции Бишлера-Напиральского, Пикте-Шпенглера, Боббита, Бекмана, Риттера. Реакции хинолина и изохинолина с алкилгалогенидами, окисление и восстановление хинолина и изохинолина. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения при атоме углерода.

6. Фуран. Методы синтеза и реакции фурана и его производных. Реакции электрофильного замещения в фуранах: нитрование, формилирование, галогенирование. Рециклизации производных фурана. Реакции Дильса-Альдера для фурана и его производных.

7. Тиофен. Методы получения (реакции Юрьева, Хинсберга, синтез по Воронкову). Реакции с электрофильными и нуклеофильными реагентами. Использование тиофена для увеличения цепи на четыре (восемь) углеродных атома (комбинация ацилирование-десульфирование).

8. Перегруппировки в карбокатионных интермедиатах – перегруппировки Демьянова, Вагнера-Меервейна, Намёткина, Гофмана, Курциуса, Бекмана, пинаколиновая и ретропинаколиновая перегруппировки. Реакция Байера-Виллигера.

9. Электрофильное замещение в ароматическом ряду. Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу: алкилирующие агенты, механизм реакции. Побочные процессы: полиалкилирование, изомеризация алкилирующего агента и продуктов реакции. Синтез диарил- и триарилметанов. Ацилирование аренов: механизм реакции, ацилирующие агенты, катализаторы, региоселективность ацилирования. Формилирование по Гаттермену-Коху, Гаттерману и Вильсмейеру. Перегруппировка Фриса. Область применения реакций.

10. Электрофильное замещение в ароматическом ряду: нитрование, галогенирование, сульфирование. Влияние заместителей в кольце арена на

скорость и направление реакций. Согласованная и несогласованная ориентация. Ипсо-атака и ипсо-замещение в реакциях нитрования.

11. Карбокатионы. Генерирование карбокатионов в растворах и в газовой фазе. Влияние структурных и сольватационных факторов на устойчивость карбокатионов. Строение карбокатионов. Понятие о неклассических карбокатионах. Основные типы реакций карбокатионов и области их синтетического приложения. Скелетные перегруппировки и гибридные сдвиги в карбокатионах.

12. Реакции элиминирования: механизмы гетеролитического элиминирования E1 и E2. Стереозлектронные требования и стереоспецифичность при E2-элиминировании. Термическое син-элиминирование.

13. Электрофильное замещение у атома углерода. Механизмы замещения S_{E1}, S_{E2}, S_{Ei}. Нуклеофильный катализ электрофильного замещения. Влияние структуры субстрата и эффектов среды на скорость и направление реакций. Замещение у олефинового атома углерода и в ароматическом кольце. Генерирование электрофильных реагентов. Правила ориентации и их молекулярно-орбитальная интерпретация. Электрофильное замещение других групп, кроме водорода. Ипсо-замещение.

14. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Механизмы S_{N1} и S_{N2}, смешанный ионно-парный механизм. Влияние структуры субстрата и полярности среды на скорости и механизм реакции. Анхимерное содействие и синергетическое ускорение, участие соседних групп, перегруппировки в ходе нуклеофильного замещения.

15. Алканы: методы синтеза (гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литийдиалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот по Кольбе, восстановление карбонильных соединений). Галогенирование, сульфохлорирование и нитрование алканов. Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов. Термический и каталитический крекинг. Ионные реакции алканов с суперкислых средах (дейтерообмен и галогенирование).

16. Циклоалканы: методы синтеза и строение циклопропанов, циклобутанов, циклопентанов и циклогексанов. Типы напряжения в циклоалканах и их подразделение на малые, средние и макроциклы. Ацилоиновая конденсация как метод синтеза соединений со средним размером цикла. Конформационный анализ циклогексана, моно- и дизамещенных циклогексанов, аксиальные и экваториальные связи. Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную способность в ряду циклогексана на примере реакций замещения,

отщепления и окисления. Реакции расширения и сужения циклов на примерах реакций Демьянова и Фаворского.

17. Алкены. Методы синтеза: элиминирование галогенводородов из галогеналканов, дегидратация спиртов. Расщепление четвертичных аммониевых солей по Гофману. Синтез из N-окисей аминов по Коупу. Стереоселективный синтез цис- и транс-олефинов из 1,2-диолов по Кори и Уинтеру. Региоселективный синтез из тозилгидразонов по Шапиро. Реакция Виттига как региоспецифический метод синтеза алкенов. Стабилизированные и не стабилизированные илиды. Стереохимия и хемоселективность реакции Виттига. Эфиры алкилфосфоновых кислот и их использование в синтезе алкенов (реакции Михаэля, Арбузова, Виттига-Хорнера-Эммонса).

18. Реакции алкенов: электрофильное присоединение галогенов, галогенводородов, воды. Процессы, сопутствующие Ad_E -реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Гидрокси- и алкоксимеркурирование. Реакция Брауна и региоспецифические гидроборирующие реагенты. Превращения бор-органических соединений в соединения других классов. Синтез оксиранов по Прилежаеву, понятие о энантиомерном эпоксировании по Шарплессу, цис-гидроксилирование по Вагнеру и Криге. Радикальные реакции алкенов (Хараш).

19. Спирты: методы синтеза одноатомных спиртов из алкенов, карбонильных соединений, сложных эфиров. Реакции одноатомных спиртов: замещение гидроксильной группы на галоген, дегидратация спиртов, реакции окисления спиртов по Моффету и Сверну. Методы синтеза и реакции двухатомных спиртов. Глицерин как представитель трёхатомных спиртов.

20. Карбоновые кислоты и их производные. Методы синтеза: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкинов, алкилбензолов, гидролиз нитрилов и амидов, синтез на основе металлоорганических соединений, синтеза на основе малонового эфира. Реакции кислот: галогенирование по Геллю-Фольгардту-Зелинскому, пиролиз солей карбоновых кислот, электролиз по Кольбе, декарбоксилирование по Хундиккеру. Методы получения галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров, нитрилов, амидов. Кетены, их получение и свойства. Восстановление галогенангидридов кислот до альдегидов по Розенмунду, реакция Арндта-Эйстера. Эфиры альфа-галогеносоединений в реакции Реформатского.

21. Карбоновые кислоты и их производные. Дикарбоновые кислоты, методы их получения. Синтезы на основе малонового эфира, реакция Михаэля, ацилоиновая конденсация как метод синтеза карбоциклов (Ружичка). Синтезы на основе ацетоуксусного и циануксусного эфира.

22. Алкины. Методы синтеза: отщепление галогеноводорода, окисление 1,2-дигидразонов окисью ртути и тетраацетатом свинца. Реактив Иоцича и синтеза на его основе. Димеризация ацетиленов по Глазеру и Кадио-Ходкевичу. Конденсация терминальных алкинов с кетонами по Фаворскому, синтеза Реппе. Гидратация алкинов по Кучерову. Ацетиленалленовая изомеризация. Ацетилендикарбоновая кислота и её эфиры в органическом синтезе.

23. Амины. Методы получения: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, синтез Габриэля, перегруппировка Бекмана, восстановление нитрилов, амидов кислот, алкилазидов, ароматических и алифатических нитросоединений. Перегруппировки Гофмана и Курциуса, реакция Лейкарта, получение первичных аминов при вторичном или третичном атоме углерода по Риттеру. Реакции аминов.

24. Альдегиды и кетоны. Методы получения: окисление спиртов, пиролиз солей карбоновых кислот, гидратация ацетиленов по Кучерову, гидроборирование алкенов по Брауну, озонлиз алкенов, синтез на основе литий- и магнийорганических соединений, третичные карбоновые кислоты из алкенов по Коху-Хаафу, синтеза на основе ацетоуксусного эфира. Ацилирование и формилирование аренов и гетероциклических соединений. Реакции альдегидов и кетонов: присоединение воды, спиртов, тиолов, цианистого водорода, аминов, гидразинов, гидроксилamina. 1,3-дителианы и их использование в синтезе: обращение полярности С=О-группы. Реакция Виттига как метод олефинирования альдегидов и кетонов. Синтез кислородсодержащих соединений по Гриньяру.

25. Альдегиды и кетоны. Енамины как инструмент органического синтеза: алкилирование, ацилирование, нитрозирование. Альдольно-кетоновая конденсация как метод усложнения углеродного скелета. Использование силиловых эфиров для направленной альдольной конденсации разноименных альдегидов. Аминометилирование альдегидов и кетонов (реакции Манниха, Робинсона-Шёпфа). Использование метилвинилкетона для построения бициклических структур (реакция Робинсона). Реакция Анри как метод построения сложных структур. Конденсация Кневенагеля. Окисление кетонов по Байеру-Виллигеру. Восстановление альдегидов и кетонов по Кижнеру-Вольфу и Клемменсену.

2.3.2 Типовые контрольные задания для оценивания приобретенных умений и владений на кандидатском экзамене по дисциплине

1. Предложите 2 способа получения п-аминобензальдегида из п-нитротолуола
2. Синтез алкалоида псевдопелтьерина по Робинсону
3. Предложите синтез 3-адамантил-3,4-дигидроизохинолина из бензола и 2-оксоадамантиана и вспомогательных реагентов
4. Предложите 2 схемы синтеза гидрохлорида N-(2-бромфенил)-3-(диэтиламино)пропанамида
5. Объясните, почему различаются взаимодействие 1,2-дибромбензола и 2,3-дибромтиофена с магнием в эфире.

2.3.3. Типовой билет кандидатского экзамена

1. Реакции алкенов: электрофильное присоединение галогенов, галогенводородов, воды. Процессы, сопутствующие Ad_E -реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Гидрокси- и алкоксимеркурирование. Реакция Брауна и региоспецифические гидроборирующие реагенты. Превращения бор-органических соединений в соединения других классов. Синтез оксиранов по Прилежаеву, понятие о энантиомерном эпоксидировании по Шарплессу, цис-гидроксилирование по Вагнеру и Криге. Радикальные реакции алкенов (Хараш).
2. Карбоновые кислоты и их производные. Методы синтеза: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкинов, алкилбензолов, гидролиз нитрилов и амидов, синтез на основе металлоорганических соединений, синтеза на основе малонового эфира. Реакции кислот: галогенирование по Геллю-Фольгардту-Зелинскому, пиролиз солей карбоновых кислот, электролиз по Кольбе, декарбоксилирование по Хундиккеру. Методы получения галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров, нитрилов, амидов. Кетены, их получение и свойства. Восстановление галогенангидридов кислот до альдегидов по Розенмунду, реакция Арндта-Эйстера. Эфиры альфа-галогенокислот в реакции Реформатского.
3. Перегруппировки в карбокатионных интермедиатах – перегруппировки Демьянова, Вагнера-Меервейна, Намёткина, Гофмана, Курциуса, Бекмана, пинаколиновая и ретропинаколиновая перегруппировки. Реакция Байера-Виллигера.