

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»**

Химический факультет

УТВЕРЖДЕНО
решением ученого совета ННГУ
протокол от
« 16 » июня 2021 г. № 8

Рабочая программа дисциплины
Современные тенденции органической химии

Уровень высшего образования
Специалитет

Направление подготовки / специальность
04.05.01 – Фундаментальная и прикладная химия

Направленность образовательной программы
Органическая химия

Форма обучения
очная

Нижегород

2021 год

Лист актуализации

Визирование РПД для исполнения в очередном учебном году

Председатель МК

4 июня 2021 г.

Рабочая программа пересмотрена, обсуждена и одобрена для
исполнения в 2021-2022 учебном году на заседании кафедры

Протокол от _____ 20__ г. № ____
Зав. кафедрой _____

Визирование РПД для исполнения в очередном учебном году

Председатель МК

_____ 20__ г.

Рабочая программа пересмотрена, обсуждена и одобрена для
исполнения в 20__ -20__ учебном году на заседании кафедры

Протокол от _____ 20__ г. № ____
Зав. кафедрой _____

Визирование РПД для исполнения в очередном учебном году

Председатель МК

_____ 20__ г.

Рабочая программа пересмотрена, обсуждена и одобрена для
исполнения в 20__ -20__ учебном году на заседании кафедры

Протокол от _____ 20__ г. № ____
Зав. кафедрой _____

Визирование РПД для исполнения в очередном учебном году

Председатель МК

_____ 20__ г.

Рабочая программа пересмотрена, обсуждена и одобрена для
исполнения в 20__ -20__ учебном году на заседании кафедры

Протокол от _____ 20__ г. № ____
Зав. кафедрой _____

1. Место дисциплины в структуре ООП

Дисциплина «Современные тенденции органической химии» относится к части, формируемой участниками образовательных отношений, вариативной части Блока 1 ОПОП по направлению подготовки 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» (Б1.В.03.ДВ.05.01), для освоения студентами очной формы обучения на пятом году обучения в 9 семестре.

Для освоения дисциплины студенты используют знания, умения и виды деятельности, сформированные в процессе изучения дисциплин «Органическая химия», «Химия элементоорганических соединений», «Физическая химия», «Физические методы исследования».

Элементоорганические соединения широко используются в органическом синтезе, как в лабораторном, так и промышленном масштабах. В лабораторной практике наибольшее применение имеют синтезы с применением соединений лития, магния, цинка, а в последние годы – бора, алюминия. Несмотря на их давнюю историю, открываются новые методы для построения связей С-С, С-N, С-O, С-Hal. Функционализация МОС позволяет осуществить направленный синтез широкого круга веществ. Так, на основе алюминийорганических соединений разработаны методы получения олефинов, алленов, эфиров, сульфидов, аминов, сульфоновых кислот, сульфонов. Их рассматривают как класс доступных металлоорганических соединений, открывающих ряд новых возможностей, в ряде случаев уникальных, в органическом синтезе. Алюминийорганические соединения получили и большое значение в промышленности.

В последние десятилетия разработаны новые методы синтеза с применением соединений переходных металлов. Комплексы переходных металлов в отличие от соединений непереходных обладают рядом характерных свойств, которые определили их использование в органическом синтезе. Они обладают сродством к таким субстратам как СО, водород, алкены, алкины и могут активировать последние. Исследования в области химии переходных металлов привели к открытию ряда синтетических реакций, которые невозможно осуществить обычными методами органической химии.

Изучение вопросов органического синтеза с использованием элементоорганических соединений должно быть обязательным для студентов химиков-органиков.

1. Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы (компетенциями и индикаторами достижения компетенций)

Таблица 1

Планируемые результаты обучения по дисциплине

Формируемые компетенции (код, содержание компетенции)	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю), в соответствии с индикатором достижения компетенции		Наименование оценочного средства
	Индикатор достижения компетенции* (код, содержание индикатора)	Результаты обучения по дисциплине**	
ПК-1-н <i>Способен</i>	ПК-1-н-1 <i>Составляет общий</i>	<i>Уметь составлять общий план исследования и детальные планы отдельных стадий, предлагать</i>	Экзаменационное задание, фронтальный

<p><i>планировать работу и выбирать адекватные методы решения научно-исследовательских задач в области органической химии и/или смежных с химией науках</i></p>	<p><i>план исследования и детальные планы отдельных стадий</i></p>	<p>методы исследования и способы обработки результатов, проводить исследования по согласованному с руководителем плану, самостоятельно оценить результаты своей деятельности. <i>Знать</i> цели и задачи научных исследований по направлению деятельности, базовые принципы и методы их организации; основные источники научной информации и требования к представлению информационных материалов. <i>Владеть</i> систематическими знаниями по направлению деятельности; углубленными знаниями по выбранной направленности подготовки, базовыми навыками проведения научно-исследовательских работ по предложенной теме</p>	<p>опрос</p>
	<p>ПК-1-н-2. <i>Выбирает экспериментальные и расчетно-теоретические методы решения поставленной задачи исходя из имеющихся материальных и временных ресурсов</i></p>	<p><i>Уметь</i> реализовывать современный подход к синтезу новых органических и элементоорганических соединений. <i>Знать</i> методики моделирования в современных синтезах с использованием концепции «структура-свойства». <i>Владеть</i> современными методиками исследований; навыками использования современной аппаратуры при проведении научных исследований</p>	<p>Экзаменационное задание, фронтальный опрос</p>
<p>ПК-2-н <i>Способен проводить информационные исследования в области органической химии и/или смежных с химией науках</i></p>	<p>ПК-2-н-1. <i>Проводит поиск специализированной информации в информационных базах данных</i></p>	<p><i>Уметь</i> пользоваться учебной, научной, научно-популярной и справочной литературой, информационными базами данных, сетью Интернет для профессиональной деятельности; <i>Знать</i> основные информационные базы данных, используемые в данной области; <i>Владеть</i> навыками работы в специализированных базах данных, навыками поиска информации по патентоспособным объектам интеллектуальной собственности, самостоятельной работы с научной и справочной литературой</p>	<p>Экзаменационное задание, фронтальный опрос</p>
	<p>ПК-2-н-2. <i>Анализирует и обобщает результаты информационного поиска по тематике проекта в области</i></p>	<p><i>Уметь</i> интерпретировать результаты информационного поиска, отбирать соответствующую тематику исследования информацию <i>Знать</i> взаимосвязь между</p>	<p>Экзаменационное задание, фронтальный опрос</p>

	<i>органической и/или смежных с химией науках</i>	<p>строением и свойствами органических соединений, свойства молекулы из ее строения, планировать синтез целевых соединений, основные физические и химические законы и их применение для планирования опыта, прогнозирования и объяснения свойств получаемых соединений, организации эксперимента.</p> <p><i>Владеть</i> экспериментальными методами математического планирования экспериментов и обработки полученных результатов; методиками анализа полученных результатов эксперимента.</p>	
<p>ПК-3-н. Способен на основе критического анализа результатов НИР оценивать перспективы их практического применения и продолжения работ в области органической химии и/или смежных с химией науках</p>	<p>ПК-3-н-1. Систематизирует информацию, полученную в ходе НИР, анализирует ее и сопоставляет с литературными данными</p>	<p>Уметь использовать знания в области структурной, синтетической и прикладной химии для прогноза и последующей интерпретации результатов исследований, осознанно использовать структурные данные (в т.ч. банки данных) в химическом исследовании, пользоваться справочной литературой</p> <p>Знать природу органических реакций и механизмов их протекания с учетом кинетического и термодинамического подходов к описанию химических процессов с целью оптимизации условий их практической реализации.</p> <p><i>Владеть</i> учебной, научной и справочной литературой в области теоретической органической химии и медицинской химии, органического синтеза и физико-химических методов анализа смесей органических соединений</p>	Экзаменационное задание, фронтальный опрос
	<p>ПК-3-н-2. Определяет возможные направления развития работ и перспективы практического применения полученных результатов</p>	<p>Уметь анализировать альтернативные варианты применения исследовательских и практических результатов и оценивать потенциальные выигрыши/проигрыши реализации этих вариантов</p> <p>Знать перспективы и проблемы развития химии; фундаментальные основы химии, а также наук о материалах; приоритетные направления научных исследований в организации, а также приоритетные направления развития науки, технологий и техники в Российской Федерации.</p> <p><i>Владеть</i> навыками проведения литературных обзоров, обобщений,</p>	Экзаменационное задание, фронтальный опрос

		формулировки и выводов	
ПК-1-о. Способен организовывать работу коллектива по решению задач НИР в области органической химии, готовить нормативную и отчетную документацию.	ПК-1-о-1. Планирует и организует работу коллектива в рамках научных и научно-технических проектов	Уметь составлять и контролировать план выполняемой работы, планировать необходимые для выполнения работы ресурсы, оценивать результаты собственной работы Знать об основах планирования и организации коллективной работы в профессиональной сфере Владеть навыками руководства коллективом в сфере своей профессиональной деятельности	Экзаменационное задание, фронтальный опрос

3. Структура и содержание дисциплины

3.1 Трудоемкость дисциплины

	очная форма обучения
Общая трудоемкость	9 ЗЕТ
Часов по учебному плану	324
в том числе	
аудиторные занятия (контактная работа):	258
- занятия лекционного типа	64
- занятия семинарского типа	96
самостоятельная работа	30
Промежуточная аттестация – экзамен/зачет	экзамен

3.2. Содержание дисциплины

Наименование и краткое содержание разделов и тем дисциплины	Всего (часы)	в том числе	
		Контактная работа (работа во взаимодействии с преподавателем), часы из них	Самостоятельная работа обучающегося

		Занятия лекционного типа	Практические занятия	Занятия лабораторного типа	Всего	
	Очная	Очная	Очная	Очная	Очная	Очная
Раздел 1. Основы стереоселективного синтеза.	26	6	9	9	24	2
Раздел 2. МОС лития, магния цинка и меди в органическом синтезе.	26	6	9	9	24	2
Раздел 3. Структура и реакционная способность енолятов и енаминов.	18	4	6	6	16	2
Раздел 4. Реакции α- металлирования.	21	6	9	9	16	5
Раздел 5. Каталитические методы создания связей С-С и С- Гетероатом.	26	6	9	9	24	2
Раздел 6. Диастереоселективн ый синтез олефинов.	35	8	12	12	32	3
Раздел 7. Реакции сочетания с участием непереходных элементов.	35	8	12	12	32	3
Раздел 8. Современные	36	8	12	12	32	4

методы синтеза циклических производных.						
Раздел 9. Модификация аренов	35	8	12	12	32	3
Раздел 10. Сигматропные перегруппировки.	10	2	3	3	8	2
Раздел 11. Защитные группы в органическом синтезе	10	2	3	3	8	2
Итого	286	64	96	96	256	30

Текущий контроль успеваемости реализуется в рамках занятий семинарского и лабораторного типа.

Промежуточная аттестация проходит в форме экзамена.

Содержание разделов дисциплины

1. Основы стереоселективного синтеза.

Регио- и стереоселективность и специфичность. Понятия центральной, аксиальной, планарной и спиральной хиральности и R-S номенклатура для различных типов хиральности. Концепция топных отношений: гомотопность, энантиотопность и диастереотопность лигандов и сторон молекул (критерии замещения-присоединения и симметрии). Прохиральность и стереогенность [про-S (Si) и про-R (Re) группы и стороны молекул]. Обозначения Прелога-Зеебаха. Стереогенные центры. Образование стереоизомеров: превращения гомотопных и гетеротопных групп и сторон молекул. Образование различных стереоизомеров в зависимости от симметрии субстрата и реагента. Условия необходимые для возникновения стереоселективности. Принцип Керттина-Гаммета.

Методы наведения стереоселективности

1) Диастереоселективный синтез

Метод штампов на основе малых циклов. Перициклические реакции. Координация на металлоцентр (сопряженное присоединения к винилсульфоксидам в присутствии ионов металлов; стереоконтроль в реакциях с участием хелатированных β -гидроксиэфиров). Использование вспомогательных хиральных групп (синтез оптически активных кетонов с использованием хиральных гидразинов). Природные хиральные строительные блоки (Chiral Building Blocks): углеводы, гидроксикислоты, аминокислоты, терпены и витамины. Понятие о ретросинтетическом подходе на примере синтеза деоксиманножиримицина.

2) Энантиоселективный синтез (асимметрический синтез)

Энантиоселективный синтез с использованием хиральных не рацемических реагентов (восстановление кетонов хиральными гидридами. BINAL-H). Энантиоселективные реакции с применением хиральных не рацемических катализаторов (асимметрическое радикальное эпексидирование Якобсена; гетерофазные Шарплесс-процессы) Нелинейные эффекты в асимметрическом катализе. Работы Кагана. Ферментативные процессы. Классификация ферментов применяемых в органическом синтезе (оксидоредуктазы, трансферазы, гидролазы, лиазы, изомеразы, лигазы). Модель трехточечного контакта Огстона. Энантиоселективный синтез, включающий дискриминацию энантиотопных групп. Понятие энантиоконвергентного синтеза. Схема Фишли.

Реакции с двойной стереодифференциацией.

Электронные базы хиральных реагентов.

2. МОС лития, магния цинка и меди в органическом синтезе.

Влияние ассоциации на реакционную способность литий и магний органических соединений. Литий- и магнийорганические соединения как основания и нуклеофилы. Амиды лития. Реакции алкильных Гриньяров и LiOC с эфирами, лактонами, амидами, карбонатами, кетенами, изоцианатами, нитрилами, изонитрилами и иминами. Реакция Барбье-Гриньяра. Недостатки реакций алкилирования с применением магний- и литийорганических соединений. Работы П. Кнохеля по неклассическим реактивам Гриньяра, получение функционально-замещенных арильных и винильных магнийорганических производных. Турбо-Гриньяры.

Применение цериаорганических соединений для алкилирования енолизующихся субстратов.

Методы активации цинка. Методы синтеза цинкорганических соединений: обмен цинк – галоген, реакции переметаллирования ($\text{Li} \rightarrow \text{Zn}$, $\text{Mg} \rightarrow \text{Zn}$, $\text{B} \rightarrow \text{Zn}$ и т.д.). Стереоселективные методы синтеза цинкорганических соединений. Применение цинкорганических соединений в tandemных процессах.

Кнохелевские амиды магния и цинка.

Купраты как основания и нуклеофильные реагенты. Отличия реакционной способности купратов от таковой для магний- и литийорганических соединений. Алкилирование енолятов, алкилирование алкинов, реакции сопряженного присоединения.

Металлы Райке. “Неклассические” Гриньяры и литийорганические соединения. Границы толерантности литий- и магнийорганических соединений по отношению к функциональным группам. Химия неустойчивых металлоорганических интермедиатов в проточных реакторах.

Реакции металлизации. Прямое металлизирование ациклических и циклических алкенов и алленов. Реакция Шапиро. Обмен галоген – металл. Прямое металлизирование алкинов. Применение реакций элиминирования для синтезов металлизированных алкинов. Илдный метод. орто-Металлизирование. Супероснования.

Применение металлизированных алкенов, алкинов и аренов в органическом синтезе.

3. Структура и реакционная способность енолятов и енаминов.

Еноляты образующиеся под кинетическим и термодинамическим контролем. Влияние растворителя, температуры и основания на образование “термодинамических” и “кинетических” енолятов. Z и E формы енолятов.

Региоселективные синтезы енолятов под кинетическим и термодинамическим контролем: депротонирование карбонильных соединений при различных температурах, реакции МОС с ацетатами или эфирами енолов, восстановление в амиаке, восстановительное сопряженное присоединение МОС, синтезы сопряженных енолятов.

Модель шестичленных циклических переходных состояний при образовании Z и E енолятов. Стереоселективное образование Z- и E-енолятов с применением бор-, кремний и цирконийорганических соединений из кетонов, диазоэфиров и сложных эфиров.

Применение енолятов в органическом синтезе.

Амбидентность енолятов. Модель Балдвина. Алкилирование ациклических и циклических енолятов. Стереохимия присоединения “термодинамических” и “кинетических” енолятов, а также Z- и E-енолятов к альдегидам и кетонам. Модель креслообразных переходных состояний. Влияние обратимости реакции конденсации на соотношение продуктов реакции. Присоединение к α,β -ненасыщенным карбонильным соединениям. Циклизация Робинсона. Кетон Вейланда-Мишера.

Синтез енаминов под кинетическим и термодинамическим контролем.

Применение енаминов в органическом синтезе:

Протонирование (дейтерирование). Алкилирование (преимущества перед енолятами). Двойное алкилирование. Реакции с предельными и α,β -ненасыщенным галогенацилами. Присоединение Михаэля (с ненасыщенными кетонами, эфирами и нитрилами). Циклизация Робинсона - стереоселективный вариант. Стереоселективное алкилирование металлизированных азометинов. Метод Мейерса.

4. Реакции α -металлирования.

Анионы стабилизированные гетероатомом в α -положении

Депротонирование амидов, изоцианатов (TosMIC), формамидинов, иминов, нитроалканов (амбидентность металлизированных нитропроизводных).

α -Металлизированные азотсодержащие производные в органическом синтезе: алкилирование, ацилирование, реакции с карбонильными соединениями, сопряженное присоединение, реакции с эпоксидами. Синтез оксазолиновых, имидазольных и тиозолиновых производных.

Депротонирование виниловых эфиров.

Анионы стабилизированные атомом серы в α -положении. Общие методы синтеза (прямое депротонирование, переметаллирование, обмен Hal-Li или Hal-Mg , присоединение МОС к кратным связям).

Дитиановые анионы, депротонирование сульфоксидов и сульфонов.

Применение сераорганических анионов в органическом синтезе: алкилирование; ацилирование; реакции с карбонильными соединениями, нитрилами, имидами, эпоксидами;

сопряженное присоединение; карбоксилирование. Синтез производных хризантемовой кислоты. Применение аллильных сераорганических анионов в органическом синтезе.

5. Каталитические методы создания связей C-C и C-Гетероатом.

Общий каталитический цикл: окислительное присоединение, трансметаллирование, восстановительное элиминирование. Стереохимия превращений реагентов на каждой из этих стадий. Принцип сохранения конфигурации реагентов. Факторы, влияющие на этапы кросс-сочетания (температура, растворитель, уходящие группы, субстрат).

Образование связей Csp^3-Csp^3 , Csp^2-Csp^3 , Csp^2-Csp^2 и Csp^2-Csp

Реакции кросс-сочетания с участием МОС Li, Mg, Zn, Sn, Cu, Al и Si.

Реакция Сузуки. Влияние уходящих групп и добавок неорганических солей на стадию трансметаллирования. Каталитический цикл.

Синтез исходных борорганических реагентов. Реакции гидроборирования алкенов и алкинов. Контроль конфигурации борорганического продукта. Влияние заместителей в субстрате и гидридах бора на региоселективность реакции гидроборирования. VBN. Асимметрическое гидроборирование. Галогеноборирование терминальных алкинов. Синтез функционализированных борных кислот. Сочетание с участием борорганических алкенов (синтез природных терпенов), арилборных кислот и боралкинильных производных.

Сочетание Негиши. Работы Б. Феринги.

Сочетание Стилла. Каталитический цикл. Сочетание Саногошира. Каталитический цикл.

Реакция Хека. Каталитический цикл. Регио- и стереоселективность этой реакции (влияние π - σ - π переходов).

Аллильное алкилирование. Каталитический цикл. Влияние η^3 - η^1 - η^3 -изомеризации и процессов псевдовращения на регио- и стереоселективность реакции. Стереоконтроль на стадиях координация металл – энантиотопные стороны олефина, отрыва энантиотопных уходящих групп, η^3 - η^1 - η^3 -изомеризаций, атаки мягких и жестких нуклеофилов различных энантиотопных концов аллильного фрагмента, атаки аллильной системы энантиотопными сторонами нуклеофила. Двойное аллильное алкилирование.

Каталитические методы образования связей C-Гетероатом (N, O, S, Se, P и т.д.). Аминирование и гидроксिलирование по Бахвальду-Хартвигу. Постульмановская химия на медных комплексах. Работы акад. И.П. Белецкой. Присоединение фрагментов Het-H или Het-X по кратным связям.

Катализ «гомеопатическими» количествами катализатора. Эффект личинга.

Органокатализ. История органокатализа: Hagos-Parrish-Eder-Sauer-Wiechart процесс (хиральный вариант синтеза кетона вейланда-Мишера). Ковалентные и нековалентные органокатализаторы, органокатализаторы на solid support. Енаминовый катализ в реакциях альдольной конденсации, Манниха, Михаэля, образования связей C-C, C-N, C-O, C-Hal, C-S, C-Se). Органокатализ кислотами Бренстеда (хиральные фосфорные кислоты и тиомочевины) и его

примеры. Асимметрическое гидрирование с применением эфира Ганча. Комбинация органокатализа и металлокомплексного катализа.

Фоторедокс-катализ. Особенности комплексов $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{X}_2$, электронное строение, возбужденное состояние, способность к окислительному и восстановительному переносу электронов. Примеры каталитических фоторедокс-процессов – реакции восстановления с эфиром Гнча, каталитический дегидрогенолиз, окисление галогеналкилов до кетонов, фоторедокс органокатализ, функционализация кетонов в бета-положения, каталитическое трифторметилирование енолизирующихся субстратов и аренов, фоторедокс [4+2]-циклоприсоединение.

6. Диастереоселективный синтез олефинов.

Реакция Виттига. Стабилизированные и нестабилизированные илidy фосфора. Z/E-контроль стереоселективности в реакциях со стабилизированными и нестабилизированными илidyми. Реакция Хорнера-Эммонса-Виттига. Достоинства метода; органические накладываемые на субстратный ряд. Примеры использования реакций Виттига в органическом синтезе.

Реакция Петерсона. Реакции Петасиса и Теббе. Стереохимия реакции Джулио-Литгоу. Метинилирование по Эшенмозеру. Реакция ненайденко-Шастина.

Гидроборирование алкинов/ацидолиз. Перегруппировки алкенилборных кислот. Реакции присоединения-элиминирования.

Гидроалюминирование пропаргиловых спиртов (синтез фарнезола).

Модифицированный метод Корнфорса. Транс-элиминирование Косиенски.

Сигматропные перегруппировки Кляйзена, Копа и Виттига. (гетероКляйзен и гетероКоп).

Реакции кросс-сочетания.

Реакции циклофрагментации.

7. Реакции сочетания с участием непереходных элементов.

Образование C-C, C-N и C-O связей

Отличия реакций кросс-сочетания, катализируемыми комплексами переходных металлов от реакций восстановительного сочетания с участием непереходных элементов. Работы Оае и Троста.

Реакции C-арилирования. Механизм сочетания с участием арийдониевых солей, производных Bi(V) и Pb(IV) и арилсодержащих сульфоксидов. Наиболее распространенные способы получения этих производных.

Классы субстратов, подвергающиеся C-арилированию с применением реакций восстановительного сочетания. Работы Бартона, Белецкой, Зефирова.

Применение орто-замещенных производных непереходных элементов (I и Pb) для синтезов гетероциклических соединений индольного и бензопиранового типов.

Стереоселективные варианты C-арилирования Работы Yamamoto (Pb), Ochiai (I), Montgomery (Bi) и Oae (S).

Особенности реакционной способности арильдониевых солей. Реакции с виниловыми эфирами, олефинами, аллилкремниевыми производными, реакции циклизации с участием непредельных спиртов.

Реакции С-винилирования и С-алкинирования.

Реакции N- и O-арилирования, катализируемые солями меди. Работы Додонова. Радиальный и гетеролитический механизмы. Классы субстратов, подвергающиеся N- и O-арилированию с применением производных висмута, йода, свинца и серы.

Введение в субстраты уходящих групп с использованием производных I(III) [Ts, Tf, N₃ и т.п.].

Реакции сочетания с применением висмутониевых солей. Работы Сузуки. Типы висмутониевых солей. Илидный механизм сочетания. Синтез аминокетонов, тиокетонов, поликетонов, непредельных сульфонов. Реакции расширения циклов. Синтезы замещенных циклопропанов. Реакции аллилвисмутониевых солей.

8. Современные методы синтеза циклических производных.

Эмпирические правила Балвина. Эндо- и экзо-замыкание циклов с участием атомов углерода, находящихся в sp³, sp² и sp-гибридных состояниях (благоприятные и неблагоприятные пути циклизации).

Синтез трехчленных циклов.

Циклопропаны Реакции с участием карбенов. Реакция Симонса-Смита. Применение илидов серы и фосфора. Реакции γ-элиминирования. Циклоприсоединение [2+1].

Азиридины С применением олефинов. Иминный метод.

Эпоксиды Метод Якобсена. Реакция Шарплесса. Илидный метод.

Синтез четырехчленных циклов

Циклобутаны Ацилоиновая конденсация. Фотоциклизация [2+2] (правило Вудворда-Гофмана). Реакция Мак-Мюрри.

Оксетаны Фотохимическое циклоприсоединение [2+2] Патерно-Бючи. Циклоприсоединение [2+2], катализируемое кислотами Льюиса. Реакция Вильямсона. Лактоны Лактонизация. Циклоприсоединение [2+2] (имидный и изоцианатный методы).

Синтез пятичленных циклов

Циклопентаны Термические перегруппировки винилциклопропанов. Циклоприсоединение [3+2]. Циклизация β-дикетонов. Циклизация Назарова. Радиальная циклизация. Реакция Дикманна. Пинаколиновая конденсация Дикманна.

Синтез шестичленных циклов

Циклогексаны Циклизация Робинсона. Реакция Дикманна. Реакция Торпа-Циглера. Конденсация МакМюрри. Ацилоиновая конденсация. Внутримолекулярное нуклеофильное

замещение. Радиальная циклизация. Внутримолекулярная реакция Фриделя-Крафтса. Реакции метатезиса (катализаторы Грубса и Мори).

Шестичленные гетероциклы Гетеро-Дильс-Альдер. Нуклеофильная аллильная циклизация.

Синтез больших циклов (более 9 атомов в цикле) Циклизация в присутствии кислот Льюиса. Внутримолекулярное присоединение с участием аллильных производных олова. Реакции метатезиса. Пинаколиновая конденсация МакМюрри.

Применение металлокомплексного катализа в синтезе гетероциклических производных.

Реакции метатезиса с замыканием цикла. Тандемные реакции метатезиса.

Реакции циклоизомеризации. Тандемное присоединение/циклизация (реакции с 1.6-диенами, 1.6-енинами, 1.6-диинами). [2+2+1]-циклоприсоединения Пуассона_Кханда, [2+2+2]-циклоприсоединения. Внутримолекулярная каталитическая гетероциклизация алкенов, алленов, алкинов, содержащих NH, OH, C=O и C=N связи на комплексах металлов в высших и низших степенях окисления (Pd(II), Pd(0), Au(III), Hg(II), Ti, Ru, комплексах лантаноидов) – циклизация/бета-гидридное элиминирование, циклизация/бета-гидроксиэлиминирование, циклизация/ацетотизация, циклокарбонилирование, циклизация/этерификация и т.п.

Внутри- и межмолекулярные реакции циклоприсоединения между компонентами, содержащими кратные C=C и C-гетероатом связи ([2+2+1], [2+2+2], [4+2] и т. п.).

Гетероциклизация, сопряженная с классическими реакциями кросс-сочетания (Хек, аминокХек, Сузуки, Негиша, Соногашира, альфа-арилирование енолизующихся субстратов, аминирования и гидроксирования по Хартвигу-Бухвальду и т.п.).

Каталитическое диполярное циклоприсоединение по Хьюсгену на медных и рутениевых комплексах. Гетероциклизация с участием азид- и диазосодержащих переходных состояний.

9. Модификация аренов

Сравнение электрофильного и нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. Типы ароматического нуклеофильного замещения – прямое S_N, окислительное нуклеофильное замещение (принципы выбора окислителя), викариозное нуклеофильное замещение для создания Ar-C, Ar-O и Ar-N связей, кин- и теле-нуклеофильное замещение, реакции ANRORC. Побочные эффекты в реакциях ароматического S_N, сравнение эффективности S_N и S_E в ароматическом ряду.

Реакции деароматизации. Деароматизация по Бёрчу. Энзиматическая деароматизация, Фотохимическая [2+2], [4+2], [2+3] деароматизация. Деароматизация в условиях палладиевого катализа.

Аренхром(марганец) трикарбонильные комплексы в реакциях нуклеофильного замещения и присоединения. Комплексы Мезенгеймера. Используемый спектр нуклеофильных реагентов, ориентирующее действие заместителей в реакциях нуклеофильного присоединения. Причины изомеризации кратных связей в циклогексильных кольцах при Ad_N в ароматическом ряду. Использование в деароматизации аренхромтрикарбонильных комплексов с планарной хиральностью. Арильные осмиевые комплексы в реакциях деароматизации и их отличие от комплексов хрома и марганца.

Нуклеофильные методы деароматизации аренов.

10. Сигматропные перегруппировки.

[3,3]-Сигматропные перегруппировки. Перегруппировка Кляйзена. Механизм перегруппировки Кляйзена. Влияние скорости перегруппировки от заместителей в скелете винилаллилового эфира, обратимость перегруппировки. Синтез аллилвиниловых эфиров из алкилвиниловых эфиров, использование ацеталей кетонов, реакция Джонсона-Кляйзена, реакция Айрленда-Кляйзена, синтез по реакциям Виттига или Теббе. Перегруппировки Кляйзена, проходящие при содействии кислот Льюиса. Гетеро Кляйзен (тио-, аза).

Перегруппировка Копа. Механизм, обратимость, влияние заместителей на скорость реакции. Синтетические ограничения перегруппировки Копа.

Перегруппировки окси-Копа, их алкоксидный вариант. Способы получения субстратов для перегруппировки о-Копа. Перегруппировка о-Копа, как ключевая реакция для получения полициклических структур. Каскадные превращения с участием перегруппировки о-Копа (о-Коп/внутримолекулярное Ad_N , Кляйзен/Коп (промышленный синтез цитраля или синенсала), о-Коп/Коп, о-Коп/Манних).

Перегруппировки Кэрола, Мислоу-Эванса, Овермана, Эшенмозер-Кляйзена, Виттига и их синтетическое значение.

11. Защитные группы в органическом синтезе

Понятие защитных групп и их необходимость. Защитные группы с горизонтальной и ортогональной стабильностью и принципы их использования. Ортогональные семейства защитных групп: (а) защитные группы, чувствительные к кислотам (THP, MOM, MEM, BOM, MTS, t-Bu, Boc, Adoc, Cbz), (б) защитные группы, чувствительные к основаниям (Ac, Bz, Piv, Fmoc и т.п.), (в) защитные группы, чувствительные к фторид-ионам (TMS, TES, TIPS, TBDP, TMSE, Teos, SEM), (г) защитные группы, чувствительные к восстановлению (Bn, Allyl, R-Hal), (д) защитные группы, чувствительные к окислению (циклические дитиоацетали, p- и m-метоксибензильные фрагменты). (е) защитные группы, чувствительные к ультрафиолету (ONB, Desyl, o-гидроксистирилдиметилсилильные), (ж) защитные группы, чувствительные к тяжелым металлам, (з) защитные группы, чувствительные к энзимам (ацилазам, амилазам, амидазам, липазам). «Источники», указанных выше защитных групп, классические методы их введения и удаления. Планирование ортогональных и горизонтальных методов введения и удаления защитных групп (пример с palytoxin, JACS, 1989, 111, 7525-7530).

4. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы обучающихся

Самостоятельная работа студентов включает работу в читальном зале библиотеки (205 ауд, 1 корпус), в учебных кабинетах и в домашних условиях, с доступом к ресурсам Интернет для подготовки к устному опросу, самостоятельным работам.

К формам текущего контроля успеваемости дисциплины относится следующее:

- Устный опрос

Контрольные вопросы и задания для проведения текущего контроля и промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины приведены в п. 6.2.

5. Фонд оценочных средств для промежуточной аттестации по дисциплине (модулю), включающий:

5.1. Описание шкал оценивания результатов обучения по дисциплине

Уровень сформированности компетенций (индикатора достижения компетенций)	Шкала оценивания сформированности компетенций						
	плохо	неудовлетворительно	удовлетворительно	хорошо	очень хорошо	отлично	превосходно
	Не зачтено		зачтено				
<u>Знания</u>	Отсутствие знаний теоретического материала. Невозможность оценить полноту знаний вследствие отказа обучающегося от ответа	Уровень знаний ниже минимальных требований. Имели место грубые ошибки.	Минимально допустимый уровень знаний. Допущено много негрубых ошибок.	Уровень знаний в объеме, соответствующем программе подготовки. Допущено несколько негрубых ошибок	Уровень знаний в объеме, соответствующем программе подготовки. Допущено несколько незначительных ошибок	Уровень знаний в объеме, соответствующем программе подготовки, без ошибок.	Уровень знаний в объеме, превышающем программу подготовки.
<u>Умения</u>	Отсутствие минимальных умений. Невозможность оценить наличие умений вследствие отказа обучающегося от ответа	При решении стандартных задач не продемонстрированы основные умения. Имели место грубые ошибки.	Продemonстрированы основные умения. Решены типовые задачи с негрубыми ошибками. Выполнены все задания, но не в полном объеме.	Продemonстрированы все основные умения. Решены все основные задачи с негрубыми ошибками. Выполнены все задания, в полном объеме, но некоторые с недочетами.	Продemonстрированы все основные умения. Решены все основные задачи. Выполнены все задания, в полном объеме, но некоторые с недочетами.	Продemonстрированы все основные умения, решены все основные задачи с отдельными незначительными недочетами, выполнены все задания в полном объеме.	Продemonстрированы все основные умения, решены все основные задачи. Выполнены все задания, в полном объеме без недочетов
<u>Навыки</u>	Отсутствие владения материалом. Невозможность оценить наличие навыков вследствие отказа обучающегося от ответа	При решении стандартных задач не продемонстрированы базовые навыки. Имели место грубые ошибки.	Имеется минимальный набор навыков для решения стандартных задач с некоторыми недочетами	Продemonстрированы базовые навыки при решении стандартных задач с некоторыми недочетами	Продemonстрированы базовые навыки при решении стандартных задач без ошибок и недочетов.	Продemonстрированы навыки при решении нестандартных задач без ошибок и недочетов.	Продemonстрированы творческий подход к решению нестандартных задач

Критерии и процедуры оценивания результатов обучения по дисциплине, характеризующих этапы формирования компетенций

Для оценивания результатов обучения в виде знаний, умений и навыков используются следующие процедуры и технологии:

- **устные ответы** на вопросы фронтальных опросов;
- **письменный ответ** на экзамене (9 семестр)

Для проведения промежуточного контроля сформированности компетенции используется: ответ по экзаменационному билету.

6.2. Типовые контрольные задания или иные материалы, необходимые для оценки результатов обучения.

6.2.1 Контрольные вопросы

<i>Вопросы</i>	<i>Код формируемой компетенции</i>
<p>1. Каталитический цикл. Роль переходного металла в катализе. Предкатализаторы и катализаторы. Активация молекул в каталитическом цикле (координация, окислительное присоединение, гомолитическое присоединение). Близкое взаимодействие: внедрение и миграция внутренних лигандов, элиминирование.</p> <p>2. Олигомеризация алкенов. Катализаторы. Общая схема димеризации пропена. Схемы образования изомерных гексенов. Циклическая и линейная олигомеризация бутадиена.</p> <p>3. Метатезис алкенов. Общая схема процесса. Катализаторы. Металлкарбены – ключевые интермедиаты метатезиса. Каталитический цикл. Метатезис функционально-замещенных алкенов. Образование полиалкеномеров из циклических алкенов.</p> <p>4. Реакция Фишера-Тропша. Образование метана, метанола, уксусной кислоты. Катализаторы, схемы и условия процессов.</p> <p>5. Фиксация азота. Возможные пути связывания азота с металлом. Гидрирование связанного азота. Катализаторы.</p> <p>6. Общая схема гидрирования. Катализаторы на основе рутения, родия, катализатор Уилкинсона. Гидрирование сопряженных диенов в присутствии цианида кобальта, карбонильных соединений. Асимметрическое гидрирование. Влияние строения лигандов на стереоселективность процесса</p>	ПК-1-н
<p>1. Синтез карбоновых кислот. Метод Монсанто. Осуществить синтез: $R-CH=CHCl + C_2H_4 + H_2O + CO \longrightarrow$</p> <p>2. Синтез сложных эфиров (алкен + CO + спирт; карбонилированием спиртов, галогеналкилов с последующей обработкой спиртом).</p> <p>3. Реакция Виттига и ее применение с синтезе.</p>	ПК-2-н

4. Каталитические методы в синтезе карбо- и гетероциклов.	
<p>1. Изомеризация алкенов. Механизмы. Алкилгидридная изомеризация на катализаторах типа HCo(CO)_4, $\text{HRh(CO)(PR}_3)_3$. Использование процесса в оксосинтезах. Изомеризация через стадии образования α – аллилгидридных комплексов. Изомеризация аллилового спирта в акролеин. Синтез адипонитрила из бутadiена и HCN.</p> <p>2. Предкатализаторы и катализаторы реакций гидроформилирования. Гидроформилирование алкенов и алкинов. Синтез альдегидов и кетонов.</p> <p>3. Взаимодействие металлов с активированными алифатическими С-Н-связями. Стерическая активация [окислительное присоединение sp^3 (С-Н), sp^2 (С-Н, арен) – связей к металлу]. Синтезы.</p> <p>4. Металлоорганический катализ в органическом синтезе и производстве. Изомеризация олефинов. Реакции С-С сочетания. Алкилирование аллильных производных. Реакция Хека. Реакция Сузуки. Реакция Стилла.</p>	ПК-3-н
<p>1. Перегруппировки Кляйзена, катализируемые кислотами Льюиса.</p> <p>2. Эффекты микроволнового поля в органическом синтезе.</p> <p>3. Каталитические методы в синтезе карбо- и гетероциклов.</p>	ПК-1-о

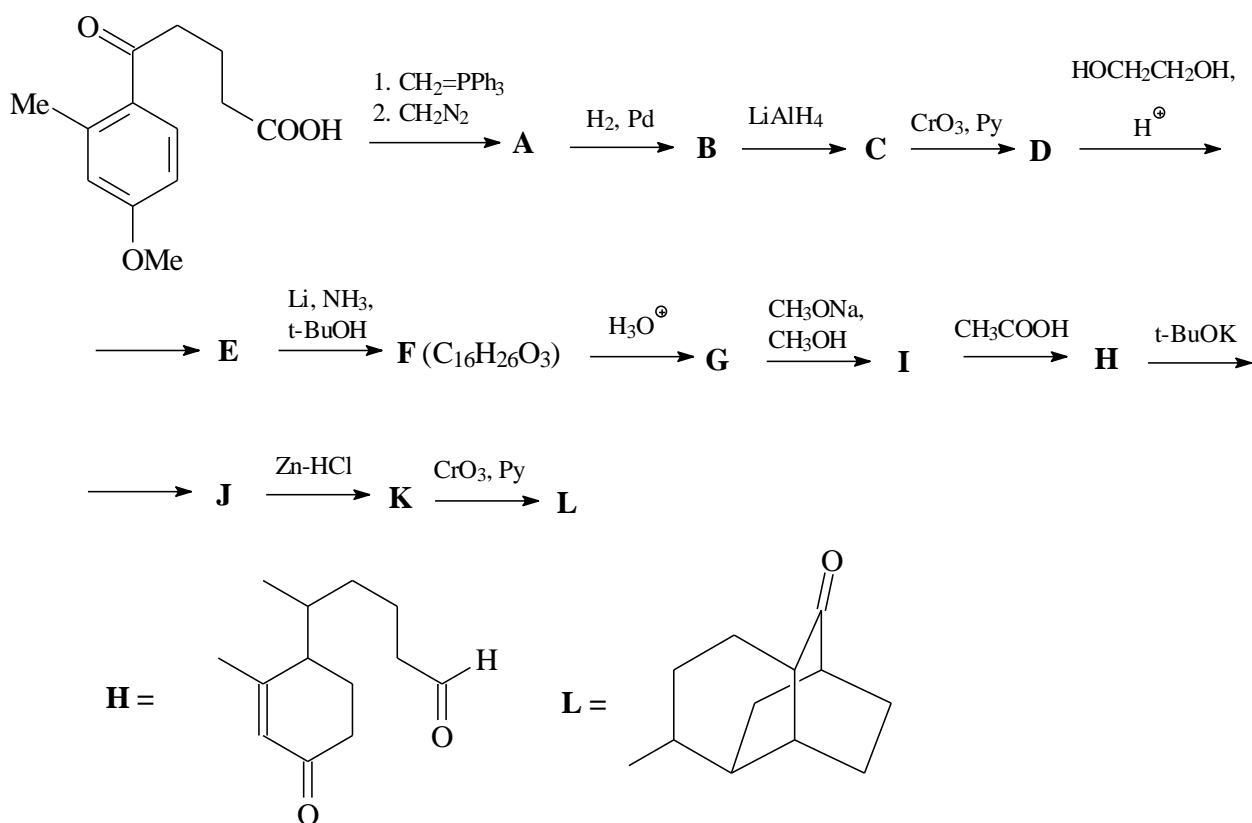
6.2.2. Типовые тестовые задания для оценки сформированности компетенций ПК-1-н, ПК-2-н, ПК-3-н, ПК-1-о.

1. Классификация металлоорганических соединений. Металлоорганические соединения переходных элементов. Энергия, полярность и реакционная способность связей переходный металл-углерод.
2. Типология связей и лигандов в металлоорганических соединениях переходных
3. элементов. М-С-Связи σ -, π - и δ -типа. σ -Алкильные, σ -арильные и родственные им лиганды. Окись углерода. Карбены. Карбины. Алкены. Алкины. Гетероалкены. Аллильные лиганды. Диены. Циклопентадиенильные лиганды. Арены.
4. Карбонильные соединения переходных металлов. Различные типы карбонильных комплексов металлов. Важнейшие методы получения металлкарбонилов.
5. Связывание при образовании связи М-СО. Типичные реакции карбонильных комплексов переходных металлов. Реакция Хибера. Синтез карбеновых и карбиновых комплексов Фишера. Структурные параметры карбеновых и карбиновых комплексов.
6. Ареновые производные переходных металлов. Бисареновые производные. Аренкарбонильные. Аренциклопентадиенильные. Фенилхромовые соединения Хайна. Бис(бензол)хром. Схема молекулярных орбиталей бис(бензол)хрома.
7. Бис(ареновые) комплексы металлов. Методы синтеза. Синтез Фишера-Хафнера. Соконденсация паров атомов металла и лиганда. Магнитные свойства бис(ареновых) комплексов металлов. Химические свойства.
8. Циклопентадиенильные производные переходных металлов. Бис-циклопентадиенилы. Методы получения. Структура и связывание. Химические свойства.

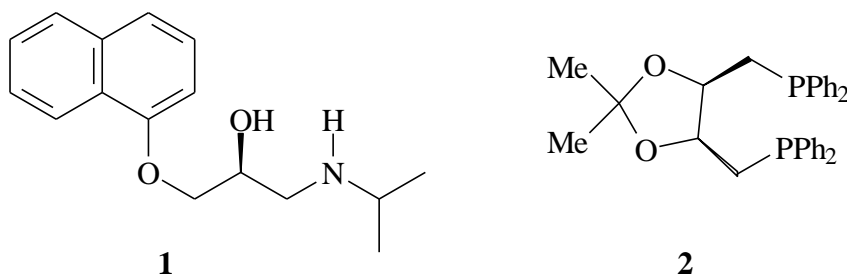
9. Циклопентадиенил-карбонилы металлов. Методы получения. Терминальные и мостиковые карбонильные лиганды, стереохимическая нежесткость карбонильных комплексов металлов. Реакции циклопентадиенилметалл карбонил.
10. Циклопентадиенил-нитрозилы металлов. Нитрозил как амбивалентный лиганд, терминальный и мостиковый нитрозил. Циклопентадиенил-металл гидриды, синтез, свойства.
11. Циклопентадиенил-металл галогениды, синтез, свойства. Реагент Шварца, гидроциркулирование. Катион Джордана, C-H активация. Циклопентадиенилметалл карбонил галогениды. Аренициклопентадиенильные комплексы металлов.
12. Металлоорганические соединения переходных металлов с алкенами (олефиновые комплексы). Методы получения. Структура и связывание в олефиновых комплексах. Донорно-акцепторный характер связи. Особенности структуры олефиновых комплексов. Структурно-спектральные (ИК, ПМР) корреляции.
13. Структура и связывание в диолефиновых комплексах. Реакции несопряженных олефиновых комплексов. Комплексы с гетероалкенами (аллен, кетен, диоксид углерода и пр.).
14. Металлоорганические соединения переходных металлов с алкинами. Методы получения. Трансформация η^2 -алкин в η^3 -аллил и карбин. Олигомеризация алкинов. Синтез пространственно-экранированных аренов. Синтез циклобутадиена. Синтез Реппе (Циклооктатетраен). Синтез карбонильных производных. Связывание в алкиновых комплексах.
15. Карбеновые комплексы переходных металлов. Методы синтеза. Метод Фишера (из карбонил металлов). Фиксация свободных карбенов. Присоединение стабильных N-гетероциклических карбенов (карбен Ардуэнго).
16. Структура и связывание в карбеновых комплексах переходных металлов. Реакции карбеновых комплексов металлов. Реагент Теббе. Виниледены, алленилидены, высшие металлалкумулены
17. Карбиновые комплексы переходных металлов. Методы синтеза. Метод Фишера.
18. Структура и связывание в карбиновых комплексах переходных металлов.
19. Свойства карбиновых комплексов.
20. Аллильные комплексы переходных металлов. Структура и связывание в η^1 -аллил- и η^3 -аллил- производных. Методы получения. Химические свойства.
21. Металлоорганические соединения переходных металлов с σ -связями металл-углерод. Методы получения. Свойства металлоорганических соединений переходных металлов с σ -связями металл-углерод. Термическая неустойчивость, кинетическая лабильность.
22. β -Элиминирование как механизм термораспада. Активация C-H- σ -связей. Агостическое взаимодействие. Активация алканов переходными металлами. Активация C-C- σ -связей.
23. Металлоорганический катализ в органическом синтезе и производстве. Гидроцианирование. Аминирование аренов. Гидроаминирование. Гидроборирование. Гидросилилирование.
24. Металлоорганический катализ в органическом синтезе и производстве. Окисление олефинов. Конверсия водяного газа. Реакция Фишера-Тропша. Карбонилирование спиртов. Гидрогенирование алкенов. Гидроформилирование олефинов (оксо-синтез).
25. Металлоорганический катализ в органическом синтезе и производстве. Метатезис алкенов. Метатезис с закрытием и открытием цикла. Полимеризация. Формирование активного центра. Метатезис алкинов. Смешанный алкен-алкин-метатезис.
26. Олигомеризация олефинов. Циклотримеризация бутадиена. Полимеризация алкенов. Полиэтилен. Катализаторы Циглера-Натта. Полимеризация пропилена. Изотактический, синдиотактический, атактический, гемиизотактический и стереоблочный пропилен. Механизм полимеризации. Стереоспецифичность. Катализаторы Брукхардта-Гибсона.

Примерный вариант для проведения экзамена

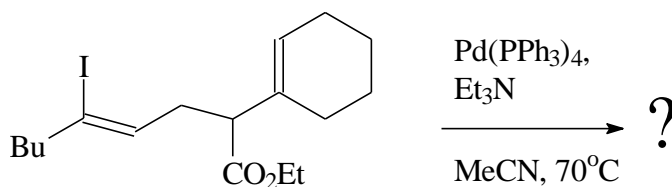
1. Рассмотрите синтез Patchoulol в соответствии со следующей схемой (Yamada K, et al., *Tetrahedron*, **1979**, 35, 293). Предложите механизмы для каждой из стадий.



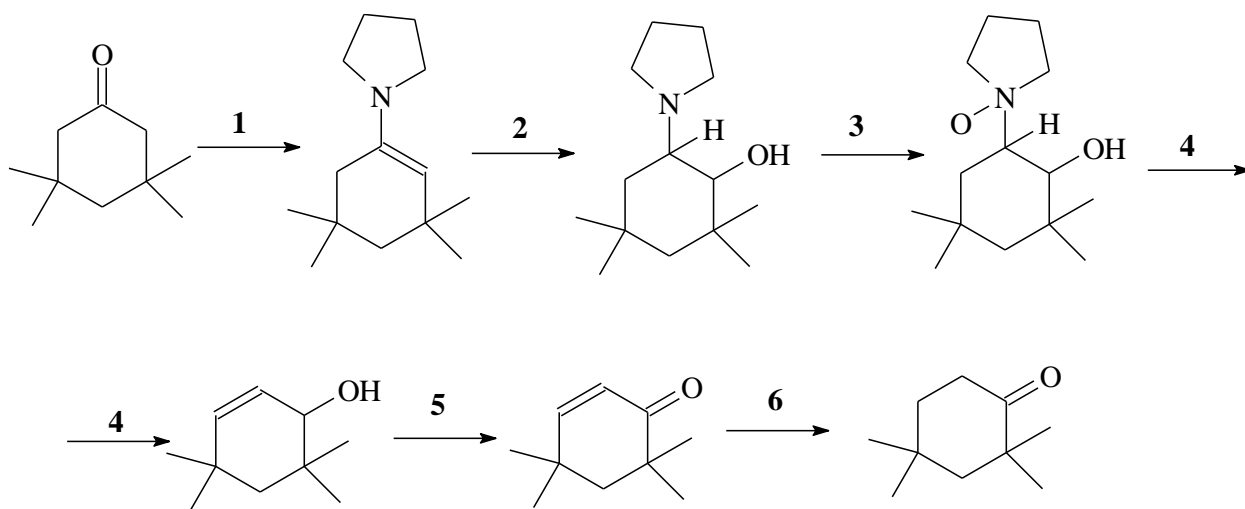
2. Предложите синтез (2S)- или (2R)-пропраналола **1** и (R,R)-DIOP **2**, из аллилового спирта и из соответствующей винной кислоты



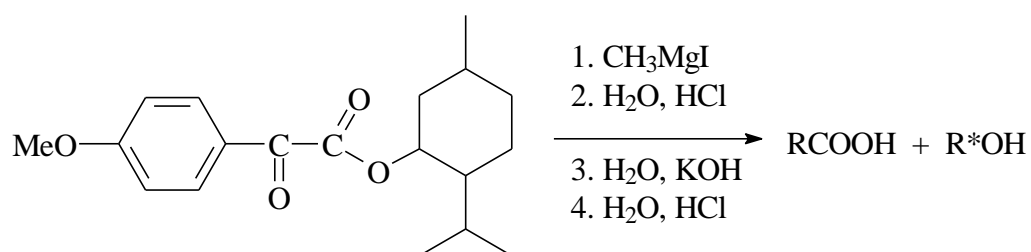
3. Какие два спироциклических региоизомера образуются в ниже приведенной реакции? Предложите каталитический цикл для этого процесса. Какой процесс понижает региоселективность этой реакции (приведите механизм изомеризации)? Каким образом можно повысить региоселективность?



4. Предложите реагенты и условия, необходимые для осуществления приведенной ниже цепочки. Приведите механизмы реакций.

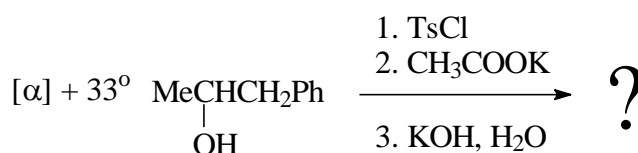


5. Определить предпочтительную конфигурацию кислоты, образующейся в реакции:



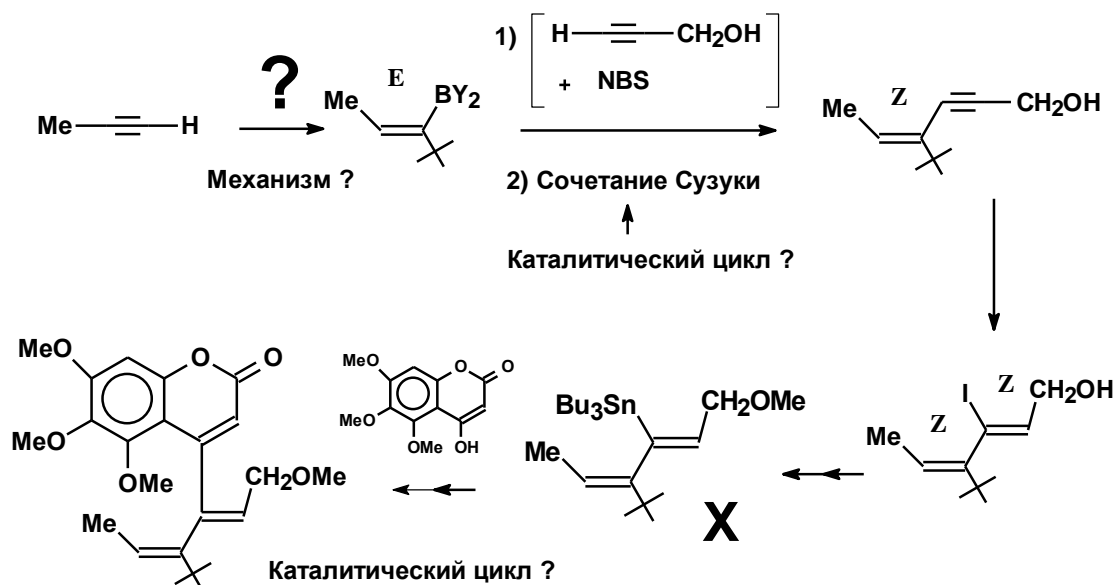
Считаем, что конфигурация R-(-)-ментола - $\text{C} \begin{matrix} \text{R}_\text{M} \\ \text{R}_\text{B} \end{matrix} \text{R}_\text{CP}$

5. Предскажите стереохимический результат превращений:



Можно ли ожидать, что полученный продукт будет оптически активным? Объясните ваше заключение.

6. Проведите цепочку превращений. Обратите внимание на стереоселективность реакций. Приведите механизмы (где это необходимо)



7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины (модуля)

а) основная литература:

1. В. Смит, А.Бочков, Р.Клейпл, Органический Синтез. Наука и Искусство, М, Мир, 2001.
2. В.А. Смит, А.Д. Дильман, Основы современного органического синтеза, М. Бином, 2009.
3. Дж. Марч Органическая химия 4т, М. Мир, 1989.
4. Stereochemistry of Organic Compounds; E.L.Eliel, S.H.Wilen; J.Wiley; New York; 1994.

б) дополнительная литература

1. E.N.Jacobsen, et al., J. Org. Chem., 1991, 56, 2297; b) E.N.Jacobsen et al., J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 2801; c) E.N.Jacobsen et al., Chem. Eur. J., 1996, 2, 974; E.N.Jacobsen, et al., J. Org. Chem., 1994, 59, 4379.
2. B. Sharpless, et al., Chem. Rev., 1994, 94, 2483-2547.
3. Transition Metals for Fine Chemicals and Organic Synthesis; Ed. M.Beller and C.Bolm; J.Wiley-VCH; 1998.
4. H.O.House, Modern Synthetic reactions, W.A.Benjamin, 1972.
5. S.F.Dyke, The Chemistry of Enamines, Cambridge Univ. Press, 1973.
6. D.Angelo, Tetrahedron, 1976, 32, 2979.
7. L.M.Jackman et al., Tetrahedron, 1977, 33, 2737.
8. P.Williard et al., J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 3345.
9. T-L.Ho, Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry, Academic Press, New York, 1977.
10. J.E.Baldwin et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1977, 233; J. Org. Chem., 1977, 42, 3856.
11. T. Mukaiyama, Organic Reactions, 1982, 28, 203.
12. Stork G., J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 6152.

13. Paul R. Jenkins, *Organometallic Reagents in Synthesis*, Oxford Univ. Press, 1992.
14. B.J.Wakefield, *Organolithium Methods*, Academic Press., London, 1987.
15. L.Brandsma and H.Verkruijssee *Preparative Polar Organometallic Chemistry*, Springer, Heidenlburg, 1987.
16. P.Beak et al., *Chem. Rev.*, 1984, 84, 471.
17. N.Miyaura, A.Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 2457-2483.
18. A.Suzuki, In *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*, F.Diederich, and P.J.Stang Eds., Wiley-VCH: Weinhhheim, 1998, 167-202.
19. V.Farina, V.Krishnamurthy, W.J.Scott, *The Stille Reaction*, Wiley: New York, 1998.
20. *Coupling Reactions Between sp² Carbon Centers*, D.V.Knight in *Comprehensive Organic Synthesis*, B.Trost, I. Fleming, G.Pattenden Eds., Pergamon: Oxford, 1991, vol. 3, 481-480
21. Palladium- or Nickel-catayzed Cross-coupling with Organometals Containing Zinc, Magnesium, Aluminium, andZirconium, E-i.Negishi, F.Liu, in *Metal-catalized Cross-coupling Reactions*, F.Diederich, P.J.Stang, Eds., Wiley-VCH: Weinheim, 1998, 1-47.
22. Brown, *Angev. Chem. Int. Ed.*, 1996, 657; 1997, 984.
23. B.M.Trost et al., *Chem. Rev.*, 1996, 96, 395.
24. J.-P.Finet, *Ligand Coupling Reactions with Heteroatomic Compounds*, Pergamon Press, Oxford, 1998.
25. *Chemistry of Hypervalent Compounds*, K.-y.Akiba Ed., Wiley-VCH, New York, 1999, Ch. 9, pp. 279-294].
26. Додонов В.А., Гущин А.В., *Изв. АН (Серия Химическая)*, 1993, 2043-2047.
27. T.Ogawa, T.Murafuji, H.Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1749-1751.
28. J.Morgan, J.T.Pinhey, *J. Chem Soc., Perkin Trans. I*, 1993, 1673-1676; S.Combes, J.-P.Finet, *Tetrahedron*, 1999, 55, 3377-3386; N.Bodineau, J.-M.Mattalia, V.Thimokhin, K.Handoo, J.-C.Negrel, and M.Chanon, *Org. Lett.*, 2000, 2, 15, 2303-2306.
29. H, Suzuki, *Organobismuth Chemistry*, Elsevier, 2000.
30. S.Oae, T.Takeda, S. Wakabayashi, F.Iwasaki, N.Yamazaki, Y.Katsube, *J.Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1990, 273-276; J.Uenishi, A.Yamamoto, T.Takeda, S. Wakabayashi, S.Oae, *Heteroatom. Chem.*, 1992, 3, 73-79.
31. M.G.Moloney, D.R.Paul, S.C.Prottey, R.M.Thompson, E.Wright, *J. Organomet. Chem.*, 1997, 534, 195-205; S.Saito, T.Kano, H.Muto, M.Nakadai, H.Yamamoto, *J.Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 8943-8944
32. M.Ochiai, Y.Kitagawa, N.Takayama, Y.Takaoka, M.Shiro, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 9233-9234.
33. R.S.Fornicola, E.Oblinger, J.Montgomery, *J.Org. Chem.*, 1998, 63, 3528-3529
34. T.Iwama, V.B.Birman, S.A.Kozmin, V.H.Raval, *Org. Lett.*, 1999, 1, 673-676;
35. .D.Hennings, S.Iwasa, V.H.Raval, *J. Org. Chem.*, 1997, 62, 2-3; R.Grigg, V.Savie, V.Tambyrajah, *Tetrahedron Lett.*, 2000, 41, 3003-3006

36. W.R.Bowman, E.Mann, J.Parr, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 2000, 2991-2999; D.C. Harrowen, M.I.N.Nunn, N.A.Newman, D.R.Fenwick, Tetrahedron Lett., 2001, 42, 961-964.
37. Elliot, G. I., Konopelskii, J. P. Tetrahedron, 2001, 57, 5683-5705.
38. J.-P. Finet, A. Yu. Fedorov, S. Combes, and G. Boyer, Curr. Org. Chem., 2002, 6, 597-626.
39. Общая органическая химия под ред. Д.Бартона и У.Д.Оллиса, М. Химия, т. 1-12, 1981.
40. Herges R. et al., , Cyclopropanes: Transformations, Ring –Opening Reactions – Cycloaddition of Cyclopropane Derivatives. Carbocyclic Three-Membered Ring Compounds, A de Meijere, Stuttgart, Georg Thieme Verlag, E17c: 2153-2294, 1996.
41. Lautens, M. et al., Chem. Rev., 1996, 96, 1, 49-92/
42. Waldmann, H. Synthesis, 1994, 535-551.
43. B.H.Lipshutz, Chem. Rev., 1986, 86, 795.
44. M.F.Ward, Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. B., 2000, 96, 157-186.
45. R.C.Hartley, and S.T.Caldwell, J. Chem., Soc., Perkin Trans. 1, 2000, 477-501.
46. M. T. Barros et al., Tetrahedron Lett., 2002, 43, 4329
47. T. W. Green, P. G. M. Wuts, Protective Groups in Organic Synthesis, John Wiley and Sons, INC, 1999
48. P. Knochel et al., Angew. Chem. Int ed., 2003, 42, 4302
49. F. Hartwig et al., J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 12382; L. Buchwald et al., J. Am. Chem. Soc., 2002, 122, 1360
50. K. Kunz, U. Schötz, D. Ganzer, Synlett, 2003, 2428; S.V. Ley, A. W. Thomas, Angew. Chem., 2003, 5400
51. [(a) A. R. Muci and S. L. Buchwald, Top. Curr. Org. Chem., 2002, 219, 131; (b) J. F. Hartwig, Handbook on Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, 2002, 1, 1051
52. A.F.Littke, G.C.Fu, Angew. Chem., Int. Ed., 2002, 41, 4176;
53. R.F.W. Jackson et al., J. Org. Chem., 2000, 65, 7417; . R.F.W. Jackson et al., Org. Biomol. Chem., 2003, 1, 4254; R.A. Bartsch et al., Tetrahedron, 2004, 60, 2035
54. Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis. Ed. E. Negishi, A. de Meijere, Wiley Interscience, 2002: Palladium-Catalyzed Carbon-Carbon Cross-Coupling (p 229-721); Synthesis of Natural Products via Palladium Catalyzed Cross-Coupling (p 863-943); Aqueous Palladium Catalysis (p 2457-3007)

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

<http://pubs.acs.org>

<http://www3.interscience.wiley.com>

<http://www.thieme-connect.com>

<http://springer.metapress.com>

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины (модуля)

Ноутбук, медиа-проектор, экран. Занятия проходят в 436 ауд. 2 корпуса ННГУ. Лицензионное программное обеспечение для демонстрации слайд-презентаций.

Для самостоятельной подготовки используется компьютерный класс (ауд. 205, 1 корпус).

Программа составлена в соответствии с требованиями ОС ВО ННГУ. Приказ ННГУ от 13.05.2020г. № 275-ОД «О введении в действие образовательного стандарта высшего образования – специалитет по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Автор _Федоров А.Ю.

Рецензент (ы) _____

Заведующий кафедрой Федоров А.Ю.