

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования "Пермский
государственный национальный исследовательский
университет"**

Кафедра фармакологии и фармации

Авторы-составители: **Глушков Владимир Александрович**

Рабочая программа дисциплины

МЕТОДЫ И РЕАГЕНТЫ АСИММЕТРИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Код УМК 85075

Утверждено
Протокол №6
от «23» марта 2020 г.

Пермь, 2020

1. Наименование дисциплины

Методы и реагенты асимметрического синтеза

2. Место дисциплины в структуре образовательной программы

Дисциплина входит в вариативную часть Блока « С.1 » образовательной программы по направлениям подготовки (специальностям):

Специальность: **04.05.01** Фундаментальная и прикладная химия
направленность Программа широкого профиля

3. Планируемые результаты обучения по дисциплине

В результате освоения дисциплины **Методы и реагенты асимметрического синтеза** у обучающегося должны быть сформированы следующие компетенции:

04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия (направленность : Программа широкого профиля)

ПК.8 способность проводить научные исследования по сформулированной тематике и получать новые научные и прикладные результаты

4. Объем и содержание дисциплины

Направления подготовки	04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия (направленность: Программа широкого профиля)
форма обучения	очная
№№ триместров, выделенных для изучения дисциплины	12
Объем дисциплины (з.е.)	3
Объем дисциплины (ак.час.)	108
Контактная работа с преподавателем (ак.час.), в том числе:	42
Проведение лекционных занятий	14
Проведение практических занятий, семинаров	28
Самостоятельная работа (ак.час.)	66
Формы текущего контроля	Письменное контрольное мероприятие (4)
Формы промежуточной аттестации	Зачет (12 триместр)

5. Аннотированное описание содержания разделов и тем дисциплины

Введение в асимметрический синтез

Этот раздел представляет собой введение в асимметрический синтез. Даются основные понятия и определения. Рассматривается связь между хиральностью и биологической активностью. Дается стереохимическая номенклатура Кана-Ингольда-Прелога. Приводится пример определения удельного вращения с работой на спектрополяриметре. Производится общий обзор методов асимметрического синтеза, включая получение хиральных веществ из природных источников и методы расщепления рацематов.

Энантиселективное восстановление карбонильных соединений

В этом разделе после понятия о прохиральных сторонах молекулы рассматриваются методы энантио- и диастереоселективного восстановления карбонильных соединений. Дается небольшой экскурс в историю вопроса (хиральные алюмогидриды лития Риоджи Нойори и хиральные бораны Герберта Брауна). Рассмотрено восстановление карбонильных соединений бораном при катализе хиральными 1.3.2-оксазаборолидинами. Из современных методов подробно рассматривается каталитическое восстановление связи C=O на хиральных комплексах рутения(II) первого, второго и третьего поколения.

Металлокомплексный катализ. Часть 1. Энантиселективное восстановление C=C связи на хиральных комплексах родия(I)

В этом разделе рассмотрены многочисленные комплексы родия(III) с хиральными фосфанами (старое название: фосфины). Рассмотрен механизм восстановления соединений со связью C=C на хиральных комплексах родия. Даны методы синтеза самых распространенных фосфановых лигандов. В конце раздела приводятся конкретные примеры синтеза физиологически активных соединений.

Металлокомплексный катализ. Часть 2. Реакции кросс-сочетания, катализируемые палладием(0) и рутением(II)

В этом разделе рассмотрены реакции кросс-сочетания, катализируемые палладием, а также метатезис олефинов на примере метатезиса с замыканием цикла. Рассмотрены основные источники палладия(II) и палладия(0), механизм восстановления палладия(II) до каталитически активного палладия(0) в процессе реакции, приводятся каталитические циклы реакции Хека, Сузуки, Стилле, Соногаширы. Даны примеры использования этих реакций в органическом синтезе. В рамках этой темы рассмотрено также применение N-гетероциклических карбенов в качестве лигандов палладий-катализируемых реакций.

Реакции энантиоселективного окисления

Рассмотрены современные методы асимметрического эпоксицирования: по Шарплессу, по Ши и по Джекобсену. Дается понятие о реакциях асимметрического дигидроксилирования, амингидроксилирования и сульфоксилирования.

Энантиселективная альдольная конденсация

Этот раздел посвящен химии енолятов: их синтезу, изомерии, применению в асимметрической альдольной конденсации. С точки зрения теории Циммермана-Тракслера рассматриваются переходные состояния альдольной конденсации и объясняется стереоселективность альдольной конденсации. В конце раздела дан синтез эритромицина (макролидный антибиотик, содержащий 18 хиральных атомов углерода). В рамках этой темы дается также понятие органокатализа и примеры реакций с его использованием.

Реакции энантиоселективного алкилирования

Рассмотрено применение хиральных гидразонов Эндерса и хиральных оксазолидинонов Мейерса в энантиоселективном алкилировании карбонильных соединений.

Энантиоселективная реакция циклоприсоединения

В этом разделе рассматривается использование реакции Дильса-Альдера как в обычном, так и в асимметрическом варианте для синтеза сложных природных соединений. Даны формулы катализаторов, переходные состояния. В конце раздела дано применение еновых реакций в органическом синтезе.

6. Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины

Освоение дисциплины требует систематического изучения всех тем в той последовательности, в какой они указаны в рабочей программе.

Основными видами учебной работы являются аудиторские занятия. Их цель - расширить базовые знания обучающихся по осваиваемой дисциплине и систему теоретических ориентиров для последующего более глубокого освоения программного материала в ходе самостоятельной работы. Обучающемуся важно помнить, что контактная работа с преподавателем эффективно помогает ему овладеть программным материалом благодаря расстановке необходимых акцентов и удержанию внимания интонационными модуляциями голоса, а также подключением аудио-визуального механизма восприятия информации.

Самостоятельная работа преследует следующие цели:

- закрепление и совершенствование теоретических знаний, полученных на лекционных занятиях;
- формирование навыков подготовки текстовой составляющей информации учебного и научного назначения для размещения в различных информационных системах;
- совершенствование навыков поиска научных публикаций и образовательных ресурсов, размещенных в сети Интернет;
- самоконтроль освоения программного материала.

Обучающемуся необходимо помнить, что результаты самостоятельной работы контролируются преподавателем во время проведения мероприятий текущего контроля и учитываются при промежуточной аттестации.

Обучающимся с ОВЗ и инвалидов предоставляется возможность выбора форм проведения мероприятий текущего контроля, альтернативных формам, предусмотренным рабочей программой дисциплины. Предусматривается возможность увеличения в пределах 1 академического часа времени, отводимого на выполнение контрольных мероприятий.

Процедура оценивания результатов обучения инвалидов и лиц с ограниченными возможностями здоровья по дисциплине предусматривает предоставление информации в формах, адаптированных к ограничениям их здоровья и восприятия информации.

При проведении текущего контроля применяются оценочные средства, обеспечивающие передачу информации, от обучающегося к преподавателю, с учетом психофизиологических особенностей здоровья обучающихся.

7. Перечень учебно-методического обеспечения для самостоятельной работы обучающихся по дисциплине

При самостоятельной работе обучающимся следует использовать:

- конспекты лекций;
- литературу из перечня основной и дополнительной учебной литературы, необходимой для освоения дисциплины (модуля);
- текст лекций на электронных носителях;
- ресурсы информационно-телекоммуникационной сети "Интернет", необходимые для освоения дисциплины;
- лицензионное и свободно распространяемое программное обеспечение из перечня информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине;
- методические указания для обучающихся по освоению дисциплины.

8. Перечень основной и дополнительной учебной литературы

Основная:

1. Глушков В. А. Методы и реагенты асимметрического синтеза физиологически активных соединений: учебное пособие для студентов, обучающихся по направлению подготовки магистров "Химия"/В. А. Глушков.-Пермь,2013, ISBN 978-5-7944-2264-1.-172.-Библиогр.: с. 172

Дополнительная:

1. Титце Лутц Ф., Айхен Теофил Препаративная органическая химия: Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории: Пер. с нем./Под ред. Ю.Е. Алексева.- М.: Мир, 1999, ISBN 5-03-002940-0.-704.-Библиогр.: с. 583-586

2. Бакстон Ш. Р., Робертс С. М. Введение в стереохимию органических соединений. От метана до макромолекул: [учебное издание] : перевод с английского/Ш. Р. Бакстон, С. М. Робертс ; пер. В. М. Демьянович.-Москва: Мир, 2005, ISBN 5-03-003734-9.-311.

3. Смит В. А., Дильман А. Д. Основы современного органического синтеза/В. А. Смит, А. Д. Дильман.- Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009, ISBN 978-5-94774-941-0.-750.-Библиогр. в конце глав. - Предм. указ.: с. 735-742

9. Перечень ресурсов сети Интернет, необходимых для освоения дисциплины

<http://www.iprbookshop.ru/> Электронно-библиотечная система IPRbooks

10. Перечень информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине

Образовательный процесс по дисциплине **Методы и реагенты асимметрического синтеза** предполагает использование следующего программного обеспечения и информационных справочных систем:

презентационные материалы (слайды по темам лекционных и практических занятий);

доступ в режиме on-line в Электронную библиотечную систему (ЭБС)

доступ в электронную информационно-образовательную среду университета.

MS Word 2010

MS Powerpoint 2010

Chemdraw 3D (пакет Chemoffice 2007)

При освоении материала и выполнения заданий по дисциплине рекомендуется использование материалов, размещенных в Личных кабинетах обучающихся ЕТИС ПГНИУ (student.psu.ru).

При организации дистанционной работы и проведении занятий в режиме онлайн могут использоваться:

система видеоконференцсвязи на основе платформы BigBlueButton (<https://bigbluebutton.org/>).

система LMS Moodle (<http://e-learn.psu.ru/>), которая поддерживает возможность использования текстовых материалов и презентаций, аудио- и видеоконтент, а так же тесты, проверяемые задания, задания для совместной работы.

система тестирования Indigo (<https://indigotech.ru/>).

11. Описание материально-технической базы, необходимой для осуществления образовательного процесса по дисциплине

1. Лекционные занятия

Аудитория, оснащенная презентационной техникой (проектор, экран, компьютер/ноутбук) с соответствующим программным обеспечением, меловой (и) или маркерной доской.

2. Занятий семинарского типа (семинары, практические занятия)

Аудитория, оснащенная презентационной техникой (проектор, экран, компьютер/ноутбук) с соответствующим программным обеспечением; аудитория, оснащенная меловой (и) или маркерной доской;

3. Лабораторные занятия

«Учебная лаборатория биологической химии и фармакогнозии», комната № 406 корпуса № 6

Основное оборудование: специализированная мебель, меловая доска, весы лабораторные электронные «ADAM HCB-3001», весы аналитические «OHAUS PA214C», баня водяная «LOIP LB-160».

ПО на ноутбук: ОС «Альт Образование» (Договор № ДС 003–2020).

4. Текущий контроль

Аудитория, оснащенная презентационной техникой (проектор, экран, компьютер/ноутбук) с соответствующим программным обеспечением, меловой (и) или маркерной доской; групповые (и индивидуальные) консультации.

Аудитория для самостоятельной работы, оснащенная компьютерной техникой с возможностью подключения к сети «Интернет», обеспеченная доступом в электронную информационно-образовательную среду университета.

Помещения Научной библиотеки ПГНИУ

Помещения научной библиотеки ПГНИУ для обеспечения самостоятельной работы обучающихся:

1. Научно-библиографический отдел, корп.1, ауд. 142. Оборудован 3 персональными компьютера с доступом к локальной и глобальной компьютерным сетям.

2. Читальный зал гуманитарной литературы, корп. 2, ауд. 418. Оборудован 7 персональными компьютерами с доступом к локальной и глобальной компьютерным сетям.

3. Читальный зал естественной литературы, корп.6, ауд. 107а. Оборудован 5 персональными компьютерами с доступом к локальной и глобальной компьютерным сетям.

4. Отдел иностранной литературы, корп.2 ауд. 207. Оборудован 1 персональным компьютером с доступом к локальной и глобальной компьютерным сетям.

5. Библиотека юридического факультета, корп.9, ауд. 4. Оборудована 11 персональными компьютерами с доступом к локальной и глобальной компьютерным сетям.

6. Читальный зал географического факультета, корп.8, ауд. 419. Оборудован 6 персональными компьютерами с доступом к локальной и глобальной компьютерным сетям.

Все компьютеры, установленные в помещениях научной библиотеки, оснащены следующим программным обеспечением:

Операционная система ALT Linux;

Офисный пакет Libreoffice.

Справочно-правовая система «КонсультантПлюс»

**Фонды оценочных средств для аттестации по дисциплине
Методы и реагенты асимметрического синтеза**

**Планируемые результаты обучения по дисциплине для формирования компетенции и
критерии их оценивания**

Компетенция	Планируемые результаты обучения	Критерии оценивания результатов обучения
<p>ПК.8 способность проводить научные исследования по сформулированной тематике и получать новые научные и прикладные результаты</p>	<p>Знать формулы реагентов, используемых в асимметрическом синтезе. и переходные состояния для основных энантиоселективных реакций (энантиоселективное восстановление карбонильных соединений и соединений со связью C=C, энантиоселективное эпексидирование, дигидроксилирование, алкилирование, альдольная конденсация, асимметрическая реакция Дильса-Альдера). Уметь применять методы асимметрического синтеза в лабораторной практике. Владеть информацией о применении энантиоселективных реакций для синтеза физиологически активных веществ.</p>	<p align="center">Неудовлетворител</p> <p>Отсутствие знаний. Не знает основ дисциплины, необходимых при формировании компетенции. Отсутствие умений. Отсутствие навыков. Отсутствие владений умениями и навыками. Имеет только общее понятие о том или ином методе синтеза энантиомерно чистых соединений. Не может изобразить переходное состояние реакции. Делает ошибки в формулах реагентов. Не может указать причины энантиоселективности или диастереоселективности.</p> <p align="center">Удовлетворительн</p> <p>Общие, но не структурированные знания. Имеет ограниченное понятие о том или ином методе синтеза энантиомерно чистых соединений. Переходное состояние изображает с ошибками. Не знает примеров применения метода для получения физиологически активных препаратов.</p> <p align="center">Хорошо</p> <p>Сформированные, но содержащие отдельные пробелы знания. Имеет понятие о методе. Правильно отображает диастереоселективное переходное состояние, ведущее к преобладанию одного энантиомера над другим. Делает небольшие погрешности в написании формул соединений. Не может дать примеров использования метода для синтеза физиологически активных веществ.</p> <p align="center">Отлично</p>

Компетенция	Планируемые результаты обучения	Критерии оценивания результатов обучения
		<p style="text-align: center;">Отлично</p> <p>Сформированные систематические знания. Имеет полное представление понятие о том или ином методе синтеза энантиомерно чистых соединений. Безошибочно изображает переходное состояние, формулы основных и вспомогательных реагентов. Может дать 3-5 примеров применения метода для получения физиологически активных соединений.</p>
<p>ПК.8 способность проводить научные исследования по сформулированной тематике и получать новые научные и прикладные результаты</p>	<p>Знать формулы комплексов палладия и фосфиновых лигандов, используемых в реакциях кросс-сочетания. Уметь написать каталитические циклы реакций Сузуки, Хека, Соногаширы, Стилле и метатезиса олефинов. Владеть методологией палладиевого катализа и информацией о применении его на практике в лаборатории.</p>	<p style="text-align: center;">Неудовлетворител</p> <p>Не знает формулы палладиевых катализаторов, а также азот- и фосфорсодержащих лигандов. Не владеет механизмами реакций кросс-сочетания, не может написать ни одного каталитического цикла. Не умеет привести примеры использования реакций кросс-сочетания в органическом синтезе физиологически активных соединений.</p> <p style="text-align: center;">Удовлетворительн</p> <p>Формулы палладиевых прекатализаторов, катализаторов, а также а также азот- и фосфорсодержащих лигандов пишет с грубыми ошибками. Механизмы реакций кросс-сочетания представляет неточно, каталитические циклы реакций Хека, Сузуки, Соногаширы знает нетвердо. Затрудняется привести примеры использования реакций кросс-сочетания в органическом синтезе физиологически активных соединений.</p> <p style="text-align: center;">Хорошо</p> <p>Формулы палладиевых прекатализаторов, катализаторов, а также а также азот- и фосфорсодержащих лигандов пишет с небольшими ошибками. Каталитические циклы реакций Хека, Сузуки, Соногаширы знает, но без детализации. Может привести только два-три примера использования реакций кросс-сочетания в органическом синтезе физиологически активных соединений.</p> <p style="text-align: center;">Отлично</p>

Компетенция	Планируемые результаты обучения	Критерии оценивания результатов обучения
		<p style="text-align: center;">Отлично</p> <p>Владеет методологией и практикой палладиевого катализа. Твердо знает формулы палладиевых катализаторов, а также азот- и фосфорсодержащих лигандов. Знает механизмы и каталитические циклы реакций Хека, Сузуки, Соногаширы. Умеет привести пять-шесть примеров использования реакций кросс-сочетания в органическом синтезе физиологически активных соединений.</p>
<p>ПК.8 способность проводить научные исследования по сформулированной тематике и получать новые научные и прикладные результаты</p>	<p>Знать формулы реагентов и катализаторов, используемых в энантиоселективном эпексидировании алкенов по Шарплессу, Джекобсену и Ши, а также в реакции диастереоселективного дигидроксилирования. Уметь объяснить стереохимический результат реакции при анализе переходных состояний. Владеть информацией о практическом применении хиральных эпоксидов в асимметрическом синтезе физиологически активных соединений.</p>	<p style="text-align: center;">Неудовлетворител</p> <p>Студент не владеет теоретическими основами метода окисления олефинов (реакция Прилежаева). Не знает, какие реагенты используются при энантиоселективном окислении алкенов. Не умеет применять методы энантиоселективного эпоксидирования и стереоселективного дигидроксилирования на практике.</p> <p style="text-align: center;">Удовлетворительн</p> <p>Студент владеет теоретическими основами метода окисления олефинов (реакция Прилежаева). Не знает, какие реагенты используются при энантиоселективном окислении алкенов. Из трех методов (окисление по Шарплессу, окисление по Джекобсену и окисление по Ши) знает только один метод энантиоселективного эпоксидирования алкенов. Не может привести примеров реакций.</p> <p style="text-align: center;">Хорошо</p> <p>Студент владеет теоретическими основами метода окисления олефинов (реакция Прилежаева). Знает, какие реагенты используются при энантиоселективном окислении алкенов, но не все. Из трех методов (окисление по Шарплессу, окисление по Джекобсену и окисление по Ши) знает только два метода энантиоселективного эпоксидирования алкенов. Может привести только два-три примера реакций.</p> <p style="text-align: center;">Отлично</p>

Компетенция	Планируемые результаты обучения	Критерии оценивания результатов обучения
		<p style="text-align: center;">Отлично</p> <p>Студент владеет теоретическими основами метода окисления олефинов (реакция Прилежаева). Знает, какие реагенты используются при энантиоселективном окислении алкенов, и правильно рисует формулы реагентов и окислителей. Владеет методологией энантиоселективного эпоксицирования алкенов, всеми тремя методами (окисление по Шарплессу, окисление по Джекобсену и окисление по Ши). Может привести пять-шесть примеров реакций.</p>
<p>ПК.8 способность проводить научные исследования по сформулированной тематике и получать новые научные и прикладные результаты</p>	<p>Знать формулы реагентов и катализаторов, применяемых в органокатализе, энантиоселективной альдольной конденсации, реакциях Михаэля и Дильса-Альдера. Уметь применить органокатализ в лабораторной практике. Владеть методами органокатализа и методологией асимметрической альдольной конденсации и еновой реакции.</p>	<p style="text-align: center;">Неудовлетворител</p> <p>Не знает теоретических основ органокатализа, реакций энантиоселективного алкилирования, энантиоселективной реакции Дильса-Альдера. Не умеет применять методы энантиоселективного алкилирования и реакцию Дильса-Альдера в лабораторной практике. Не владеет методами органокатализа.</p> <p style="text-align: center;">Удовлетворительн</p> <p>Теоретические основы органокатализа, реакций энантиоселективного алкилирования, энантиоселективной реакции Дильса-Альдера знает с большими пробелами. Не умеет применять методы энантиоселективного алкилирования и реакцию Дильса-Альдера в органическом синтезе. Не владеет примерами использования органокатализа в лабораторной практике.</p> <p style="text-align: center;">Хорошо</p> <p>Теоретические основы органокатализа, реакций энантиоселективного алкилирования, энантиоселективной реакции Дильса-Альдера знает с небольшими ошибками. Умеет применять методы энантиоселективного алкилирования и реакцию Дильса-Альдера в органическом синтезе. Владеет примерами использования органокатализа в лабораторной практике в ограниченном объеме.</p> <p style="text-align: center;">Отлично</p>

Компетенция	Планируемые результаты обучения	Критерии оценивания результатов обучения
		<p style="text-align: center;">Отлично</p> <p>Знает теоретические основы органокатализа, реакций энантиоселективного алкилирования, энантиоселективной реакции Дильса-Альдера. Умеет применять методы энантиоселективного алкилирования и реакцию Дильса-Альдера в органическом синтезе. Владеет примерами использования органокатализа в лабораторной практике.</p>

Оценочные средства текущего контроля и промежуточной аттестации

Схема доставки : СУОС

Вид мероприятия промежуточной аттестации : Зачет

Способ проведения мероприятия промежуточной аттестации : Оценка по дисциплине в рамках промежуточной аттестации определяется на основе баллов, набранных обучающимся на контрольных мероприятиях, проводимых в течение учебного периода.

Максимальное количество баллов : 100

Конвертация баллов в отметки

«отлично» - от 81 до 100

«хорошо» - от 61 до 80

«удовлетворительно» - от 47 до 60

«неудовлетворительно» / «незачтено» менее 47 балла

Компетенция	Мероприятие текущего контроля	Контролируемые элементы результатов обучения
ПК.8 способность проводить научные исследования по сформулированной тематике и получать новые научные и прикладные результаты	Энантоселективное восстановление карбонильных соединений Письменное контрольное мероприятие	Химические формулы используемых реагентов и катализаторов. Схемы переходных состояний.
ПК.8 способность проводить научные исследования по сформулированной тематике и получать новые научные и прикладные результаты	Металлокомплексный катализ. Часть 2. Реакции кросс-сочетания, катализируемые палладием(0) и рутением(II) Письменное контрольное мероприятие	Знать: методологию восстановления водородом на хиральных комплексах родия прохиральных соединений со связью C=C: наиболее употребляемые лиганды, подходы к их синтезу, примеры получения физиологически активных соединений восстановлением. Формулы фосфановых лигандов, используемых для реакций кросс-сочетания, катализируемых палладием. Каталитические циклы реакций Хека, Сузуки, Соногаширы.
ПК.8 способность проводить научные исследования по сформулированной тематике и получать новые научные и прикладные результаты	Реакции энантоселективного окисления Письменное контрольное мероприятие	Формулы реагентов и катализаторов энантоселективного эпоксицирования.

Компетенция	Мероприятие текущего контроля	Контролируемые элементы результатов обучения
ПК.8 способность проводить научные исследования по сформулированной тематике и получать новые научные и прикладные результаты	Энантиоселективная реакция циклоприсоединения Письменное контрольное мероприятие	Кинетические и термодинамические еноляты. Теория Циммермана-Тракслер на примере переходных состояний альдольной конденсации для Z- и E-енолятов. Реакция Микаямы (альдольная конденсация силиловых эфиров енолов). Формулы хиральных гидразонов Эндерса и хиральных оксазолинов Мейерса. Формулы органокатализаторов на основе пролина и хиральных тиомочевин, переходные состояния органокатализируемой альдольной конденсации и реакции Михаэля. Хиральные кислоты Льюиса, применяемые в энантиоселективной реакции Дильса-Альдера.

Спецификация мероприятий текущего контроля

Энантиоселективное восстановление карбонильных соединений

Продолжительность проведения мероприятия промежуточной аттестации: **1 часа**

Условия проведения мероприятия: **в часы аудиторной работы**

Максимальный балл, выставляемый за мероприятие промежуточной аттестации: **20**

Проходной балл: **9**

Показатели оценивания	Баллы
1,3,2-Оксазаборолидины в асимметрическом синтезе: синтез реагентов Кори и Итцуно, механистическая схема восстановления с переходными состояниями, примеры реакций.	6
Химические формулы реагентов, используемых в энантиоселективном восстановлении карбонильных соединений. Хиральные алюмогидриды лития. Переходные состояния при восстановлении ацетофенона реагентом Нойори на основе хирального БИНОЛа.	5
Синтез и применение хиральных боранов на основе альфа-пинена и борабициклонона. Переходное состояние, примеры реакций.	5
Формулы хиральных комплексов рутения - катализаторов энантиоселективного восстановления карбонильных соединений первого, второго и третьего порядка. Примеры реакций.	4

Металлокомплексный катализ. Часть 2. Реакции кросс-сочетания, катализируемые палладием(0) и рутением(II)

Продолжительность проведения мероприятия промежуточной аттестации: **2 часа**

Условия проведения мероприятия: **в часы аудиторной работы**

Максимальный балл, выставляемый за мероприятие промежуточной аттестации: **25**

Проходной балл: **12**

Показатели оценивания	Баллы
Восстановление ацетиламинокоричных кислот на хиральных комплексах родия. Механизм и примеры реакций. Примеры фосфановых лигандов типа DIPAMP, CAMP, DIOP, NORPHOS, BINAP и т.д. Синтез фосфановых лигандов.	7
Метатезис олефинов. Механизм реакции метатезиса.	5
Типы комплексов палладия, используемые в катализе реакций кросс-сочетания. Механизм восстановления ацетата палладия(II) до нульвалентного палладия. Каталитический цикл реакции Хека. Примеры реакции Хека.	5
Реакции Сузуки, Стилле и Соногаширы: каталитические циклы, примеры реакций.	5
Реакция восстановления ацетата палладия(II) триэтиламиноом и трифенилфосфином.	3

Реакции энантиоселективного окисления

Продолжительность проведения мероприятия промежуточной аттестации: **2 часа**

Условия проведения мероприятия: **в часы аудиторной работы**

Максимальный балл, выставляемый за мероприятие промежуточной аттестации: **25**

Проходной балл: **12**

Показатели оценивания	Баллы
Реакция асимметрического дигидроксилирования. Формулы хиральных лигандов на основе дигидрохинина и дигидрохинидина. Состав каталитических смесей ADMIX-альфа и ADMIX-бета и стереоселективность дигидроксилирования.	7
Формулы реагентов и катализатора при окислении по Джекобсену. Механистическая схема окисления, примеры реакций. Ограничения метода.	5
Уравнение реакции Прилежаева в общем виде. Формулы реагентов при эпоксилировании аллиловых спиртов по Шарплессу. Формулы каталитической системы, механизм окисления, примеры реакций. Ограничения метода.	5
Формулы кетона Ши и окислителей при окислении по Ши. Схема переходного состояния реакции окисления, примеры реакций. Ограничения метода.	5
Синтез хиральных сульфоксидов: каталитическая система Больма, примеры химико-фармацевтических препаратов, содержащих сульфоксидную группу.	3

Энантиоселективная реакция циклоприсоединения

Продолжительность проведения мероприятия промежуточной аттестации: **1 часа**

Условия проведения мероприятия: **в часы аудиторной работы**

Максимальный балл, выставляемый за мероприятие промежуточной аттестации: **30**

Проходной балл: **14**

Показатели оценивания	Баллы
Кинетические и термодинамические еноляты. Теория Циммермана-Тракслер на примере переходных состояний альдольной конденсации для Z- и E-енолятов. Реакция Микаямы (альдольная конденсация силиловых эфиров енолов).	10
Формулы хиральных гидразонов Эндерса и хиральных оксазолинов Мейерса.	7
Формулы органокатализаторов на основе пролина и хиральных тиомочевин, переходные состояния органокатализируемой альдольной конденсации и реакции Михаэля.	7
Хиральные кислоты Льюиса, применяемые в энантиоселективной реакции	6

Дильса-Альдера.	