

# Программа кандидатского экзамена по научной специальности

## 02.00.01 Органическая химия

### СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

#### Раздел 1.

**1.1. Введение.** Основные понятия органического синтеза. Стратегия и тактика органического синтеза. Выбор оптимальной схемы синтеза органического соединения. Выход, количество стадий, доступность реагентов, селективность реакций и другие факторы эффективности схемы органического синтеза. Единичная стадия синтеза. Реакции и методы органического синтеза. Новые синтетические методы: темплатный и матричный синтез, тандемные превращения. Основные этапы химического синтеза. Микроволновый метод проведения синтеза. Субстрат, реагент, растворитель, катализатор. Типы катализа, используемые в органическом синтезе. Межфазные катализаторы: краун-эфиры, четвертичные аммонийные соли. Растворители, применяемые в органическом синтезе. Кислотно-основные свойства растворителей.

**1.2. Защитные группы в органическом синтезе.** Стратегия использования защитных групп: принципы ортогональной стабильности и модулирования лабильности защитных групп. Защита спиртовой ОН-группы. Защитные группы: метильная, бензильная, т-бутильная, п-метоксибензильная, тритильная, триметилсилильная, трет-бутилдиметилсилильная, тетрагидропиранильная, ацетильная, п-нитробензоильная, пивалоильная. Защита ОН-группы в гликолях: изопропилиденная, бензилиденная, этилиденная защитные группы. Защита ОН-группы в фенолах: метиловые и бензиловые, эфиры, алкоксисиметильные и ацильные производные фенолов. Метилendioксигруппа - для защиты двухатомных фенолов. Защита тиольной группы (бензильная, бензгидрильная). Защита карбонильной группы в альдегидах и кетонах: циклические ацетали и тиоацетали, енолы и енамины. Защита карбоксильной группы: трет-бутиловые, бензиловые и п-метоксибензиловые эфиры, оксазолиновая защита. Защита аминогруппы: ацильные и карбаматные группы (бензилоксикарбонильная, трет-бутилоксикарбонильная, флуоренилметилоксикарбонильная), алкильная защита. Применение бензолсульфохлорида и бензальдегида для защиты аминогруппы и ее модификации. Защита NH-связей в гетероциклах и амидах. Защита СН-связей в алкинах. Условия введения и удаления защитных групп, устойчивость их к действию различных реагентов (кислот, оснований, окислителей, восстановителей и др.).

#### Раздел 2.

**2.1. Карбоновые кислоты и их производные.** Методы получения карбоновых кислот и их производных. Методы активации карбоксильной группы. Хлорангидриды, смешанные ангидриды, активированные эфиры,

азиды. Активирующие и конденсирующие агенты: КДИ, реагент Мукаймы, карбодиимиды, реагент Кастро. Пептидный синтез. Стратегия использования защитных групп в пептидном синтезе. Конденсирующие агенты, применяемые в пептидном синтезе. Жидкофазный и твердофазные методы синтеза пептидов. Полимерные матрицы для твердофазного синтеза и области их использования.

**2.2. Синтезы на основе малонового и ацетоуксусного эфира.** Реакции декарбоксилирования, декарбетоксилирования, алкилирования, ацилирования, Кневенагеля, Михаэля, Джаппа-Клингемана. Реакции циклизации карбо- и гетероциклических систем на основе 1,3-дикарбонильных соединений, реакции Ганча и Кнора.

**2.3. Методы восстановления органических соединений.** Методы декарбоксилирования и декарбонилирования. Каталитическое гидрирование. Типы катализаторов гидрирования: металлы платиновой группы, никель Ренея, его разновидности. Катализаторы гомогенного гидрирования, стереоселективное каталитическое гидрирование. Восстановление комплексными гидридами: гидриды бора и алюминия. Борогидрид, цианоборогидрид и триацетокси-борогидрид натрия, их применение в синтезе. Реагенты гидроборирования, используемые в синтезе: диборан и его комплексы, дисиамил- и тексилбораны, 9-BBN, селектриды. Гидроборирование алкенов и алкинов. Гидроборирующие реагенты для стереоселективного гидроборирования и восстановления: пинилборан, альпинборан, CBS-оксаборралидины. Алюмогидрид лития, диизобутилалюминий-гидрид (ДИБАЛ-Н), алкоксигидриды алюминия, БИНАЛ-Н. Восстановление растворяющимися металлами. Восстановление ароматических соединений щелочными металлами в жидком аммиаке.

### **Раздел 3.**

**3.1. Методы окисления органических соединений.** Реагенты и катализаторы окисления. Методы окисления с участием металлов: соединения марганца и хрома, серебра, рутения, осмия, АД-гидроксилирование. Окисление неметаллическими реагентами: диметилсульфоксид, озон, кислород в присутствии катализаторов, диоксид селена, Десс-Мартин периодинан, пероксиды, надкислоты, оксон, N-метилморфолиноксид, диметилдиоксиран, периодат натрия. Эпоксидирование алкенов. Эпоксидирующие агенты: надкарбоновые кислоты, трет-бутилгидропероксид. Стереоселективность реакции в присутствии комплексов ванадия. Энантиоселективное эпоксидирование методами Шарплесса и Якобсона.

**3.2. Методы формирования C-C и C=C-связей.** Литий- и магнийорганические соединения. Синтез магнийорганических соединений. Получение литийорганических соединений литированием и трансметаллированием органических субстратов. Шкала СН-кислотности углеводородов. Литирующие агенты алкиллитии, ЛДА, ЛТМП и катализаторы литирования. Реакции литий- и магнийорганических

соединений с водой, диоксидом углерода, альдегидами, кетонами, сложными эфирами, нитрилами, эпоксидами, орто-эфирами, третичными амидами, амидами Вайнреба, борными эфирами, непредельными карбонильными соединениями. Получение аминов с помощью металлоорганических реагентов. Арилирование по Ульману. Медьорганические реагенты. Получение литий-диалкил- и диарилкупратов и их применение в органическом синтезе. Стереохимия присоединения металлоорганических реагентов к карбонильной группе присоединение по и против правила Крама. Катализаторы кросс-сочетания. Реакции Сузуки, Хека, Кумады, Бушвальда-Хартвига. Сочетание с терминальными алкинами (реакция Соногаширы). Реакция метатезиса. Реакции элиминирования алкилгалогенидов, тозилатов, мезилатов. Основания, используемые для элиминирования: *трет*-бутилат калия, производные пиридина, амидины. Дегидратация спиртов. Дегидратирующие агенты. Синтез алкенов из тозилгидразонов (реакции Шапиро и Бемфорда-Стивенса). Реакция Виттига: получение илидов фосфора, основания, используемые в реакции образования Z- и E-алкенов. Получение эфиров алкилфосфоновых кислот (реакция Арбузова) и их использование в синтезе алкенов: метод Хорнера-Уодсворда-Эммонса, модификация Стила-Дженари

## Вопросы для кандидатского экзамена по научной специальности

### 02.00.01 Органическая химия

1. Реакции и методы органической химии. Новые синтетические подходы для проведения органических реакций: темплатный и твердофазный синтез, тандемные превращения.
2. Типы катализа, используемые в органическом синтезе. Межфазные катализаторы: краун-эфиры, четвертичные аммонийные соли. Механизмы катализа и применение в органических реакциях.
3. Реакции элиминирования алкилгалогенидов и дегидратация спиртов в синтезе алкенов. Дегидратирующие агенты.
4. Реакция метатезиса, применение в синтезе алкенов и полимеров.
5. Реакция Виттига: получение илидов фосфора, основания, используемые в реакции образования Z- и E-алкенов.
6. Получение эфиров алкилфосфоновых кислот (реакция Арбузова) и их использование в синтезе алкенов: метод Хорнера-Уодсворда-Эммонса, модификация Стила-Дженари.
7. Энантиоселективные методы окисления алкенов - эпоксидирование методами Ши, Шарплесса и Якобсона, AD-гидроксилирование.
8. Гидроборирование алкенов и алкинов: диборан и его комплексы, дисиадил- и тексилборан, 9-BBN, селектриды. Гидроборирующие

- реагенты для стереоселективного гидроборирования и восстановления: пинилборан, альпинборан, CBS-оксаборралидины.
9. Стратегия использования защитных групп: принципы ортогональной стабильности и модулирования лабильности защитных групп.
  10. Защита ОН-группы спиртов и фенолов.
  11. Методы получения карбоновых кислот и их производных. Методы активации карбоксильной группы и области их применения: хлорангидриды, смешанные ангидриды, активированные эфиры, азиды.
  12. Активирующие и конденсирующие реагенты: КДИ, реагент Мукаймы, карбодиимиды, реагент Кастро.
  13. Защита карбонильной группы в альдегидах и кетонах.
  14. Методы декарбоксилирования и декарбонилирования органических соединений. Механизм реакции Цуи-Вилкинсона.
  15. Пептидный синтез. Стратегия использования защитных групп в пептидном синтезе.
  16. Полимерные матрицы для твердофазного синтеза и области их использования.
  17. 1,3-Дикарбонильные соединения. Особенности строения, получения реакции декарбоксилирования, декарбоэтоксилирования, алкилирования, ацилирования.
  18. Синтезы на основе малонового и ацетоуксусного эфира. Реакции Кневенагеля, Родионова, Михаэля.
  19. 1,3-Дикарбонильные соединения. Реакции циклизации карбо- и гетероциклических систем на основе 1,3-дикарбонильных соединений, реакции Ганча и Кнора.
  20. Каталитическое гидрирование органических соединений. Катализаторы гидрирования и области их применения и особенности реакции: металлы платиновой группы, никель Ренея.
  21. Катализаторы гомогенного гидрирования. Стереоселективное каталитическое гидрирование в присутствии комплексов с асимметрическими лигандами.
  22. Гидриды бора и их применение в восстановлении функциональных групп: борогидрид, цианоборогидрид и триацетокси-борогидрид натрия.
  23. Гидриды алюминия и их применение в восстановлении функциональных групп: алюмогидрид лития, диизобутилалюминий-гидрид (ДИБАЛ-Н), алкоксигидриды алюминия, БИНАЛ-Н.
  24. Восстановление растворяющимися металлами. Восстановление ароматических соединений щелочными металлами в жидком аммиаке.
  25. Реагенты и катализаторы окисления: соединения марганца и хрома, серебра, рутения, осмия, ванадия.
  26. Окисление неметаллическими реагентами: диметилсульфоксид, озон, кислород в присутствии катализаторов, диоксид селена, Десс-Мартин периодинан, пероксиды, надкислоты, оксон, N-метилморфолиноксид, диметилдиоксиран, периодат натрия.

27. Защита аминогруппы, NH-связей в гетероциклах и амидах: ацильные и карбаматные группы, алкильная защита.
28. Получение купратов и их применение в органическом синтезе..
29. Реакции кросс-сочетания Сузуки, Хека, Кумады, Бушвальда-Хартвига, Соногаширы.
30. Получение и реакции литийорганических и магнийорганических соединений. Стереохимия присоединения металлоорганических реагентов к карбонильной группе правила Крама и Фелкина-Анна.