

Экзаменационные билеты
по курсу
“Стратегия органического синтеза”
2015 г.

Авторы: В. П. Дядченко, Г. В. Латышев

Билет № 1

1. Металлы платиновой группы в качестве катализаторов гидрирования: оксид платины (катализатор Адамса), палладиевые катализаторы Линдлара и Розенмунда, никель Ренея. Приготовление этих катализаторов. Гидрирование кратных связей, его регио- и стереоселективность. Представление о механизме гидрирования, понятие о гаптофильности. Гидрогенолиз связей углерод-гетероатом и гетероатом-гетероатом. Каталитические яды.

2. 1,2-Ретрон в β -аминоспиртах и в α -аминокислотах. Анализ этого ретрона путем перехода к 1,1-ретрону на основе эпоксидов, реакций Анри, Штреккера, циангидринного синтеза. Варианты синтеза 1-(нитрометил)циклогексанола. Внешнее расчленение C_3 -монокарбонильного ретрона: трансформ Михаэля. Синтез 3-диалкиламинопропанолов, 3-алкоксипропиламинов и реагента Бюхи (этиленацеталь 3-бромпропионового альдегида). Магнийорганическое соединение на основе реагента Бюхи и его использование в синтезе.

Билет № 2

1. Диизобутилалюминий-гидрид (ДИБАЛ-Н), его получение в промышленности. Гидроалюминирование кратных связей углерод-углерод с помощью ДИБАЛ-Н. Обратимость и стереоселективность гидроалюминирования. Превращения продуктов гидроалюминирования связи $C\equiv C$ под действием электрофильных агентов. Восстановление нитрилов, сложных эфиров и α,β -енонов с помощью ДИБАЛ-Н. Зависимость результата реакции от температуры и соотношения реагентов.

2. Синтоны, возникающие при внутреннем расчленении 1,2-бифункционального ретрона: “логичный” (естественный) и “нелогичный” (неестественный). Концепция “*Umpolung*”. Генерирование ацил-анионов при низкой температуре, их нестабильность и методы фиксации. Реализация *Umpolung* в бензоиновой конденсации и реакции Штеттера. Синтетические эквиваленты ацил-анионов: литиевые производные 1,3-дителианов и 1,3,5-трителианов, анионы алкинов-1 и соли *аци*-форм 1-нитроалканов.

Билет № 3

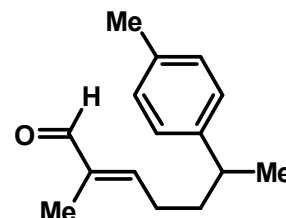
1. Комплексные гидриды металлов как восстановители: борогидрид натрия, цианоборогидрид натрия, алюмогидрид лития, алкокси-алюмогидриды. Механизмы восстановления карбонильных соединений алюмогидридом лития и борогидридом натрия. Хемоселективность восстановления карбонильной группы комплексными алкокси-гидридами алюминия. Восстановительное алкилирование аминов с использованием цианоборогидрида натрия в кислой среде. Восстановление α,β -енонов борогидридом натрия в присутствии трихлорида церия (Luche). Борогидрид цинка, его получение и использование для восстановления α,β -енонов.

2. Планирование многостадийного синтеза: линейная и конвергентная схемы. Целевая молекула (ТМ), трансформ, синтон, ретрон. Соответствие синтонов и реагентов. Ретроны частичные и полные. Примеры ретронов. Концепция формального альтернирования зарядов в насыщенной алкильной цепи, содержащей на одном из концов акцепторный заместитель (Д. Зеебах). Синтоны “логичные” и “нелогичные”. Синтетические эквиваленты ацил-анионов (органические производные серы, анионы алкинов-1 и соли *аци*-форм 1-нитроалканов).

Билет № 4

1. Окисление спиртов с помощью диметилсульфоксида по Сверну (трифторуксусный ангидрид, оксалилхлорид). Взаимодействие непредельных карбоновых кислот с галогеном в присутствии основания (бromo- и иодолактонизация). Синтез эпоксидов из алкенов. Регенты для эпоксидирования: надуксусная, трифторнадуксусная и м-хлорнадбензойная (MCPBA) кислоты. Особенности эпоксидирования непредельных кетонов. Отношение альдегидов к надкислотам.

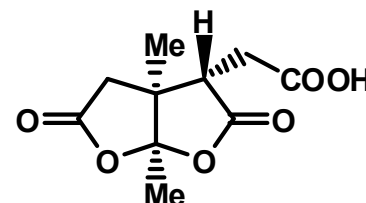
2. Анализ одноатомных спиртов: C₁-, C₂- и C₃-ретроны. Подходы к созданию этих ретронов. Анализ и синтез “спирта листьев” (*цис*-гексен-3-ол-1). Трансформ Михаэля в анализе монокарбонильного ретрона. Анализ и синтез нуциферала.



Билет № 5

1. Получение и строение литий-диорганocupратов. Гомocupраты Гилмана. Гетерocupраты на основе алкилацетиленидов, алкоксидов и тиолятов меди. Их получение и использование в синтезе. Стереоселективность сочетания органокупратов с 1-алкенилгалогенидами. Реакции органокупратов с галогенопроизводными различных типов, ацилгалогенидами, оксиранами, α,β -непредельными альдегидами и кетонами, с терминальными алкинами (карбокूपрирование). Проведение реакций с органокупратами в каталитическом варианте.

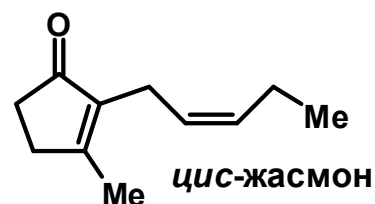
2. Стереохимия реакции Дильса-Альдера, эндо-правило. Катализ в реакции Дильса-Альдера: влияние протонных кислот и кислот Льюиса на энергию граничных орбиталей. Сочетание трансформа Дильса-Альдера и трансформа “сочленение” (R) как одна из тактик анализа 1,6-дикарбонильного ретрона на примере лактона Эшенмозера.



Билет № 6

1. Реакция Виттига как региоселективный метод синтеза алкенов. Илиды фосфора, их получение. Примеры стабилизированных, полустабилизированных и нестабилизированных илидов. Природа связи фосфор-углерод в илидах ($p-\sigma^*$ -стабилизация). Гидролиз илидов. Механизм реакции Виттига. Сравнение реакционной способности стабилизированных и нестабилизированных илидов.

2. Сведение 1,4-дикарбонильного ретрона к производным фурана. Анализ и синтез *цис*-жасмона.



Билет № 7

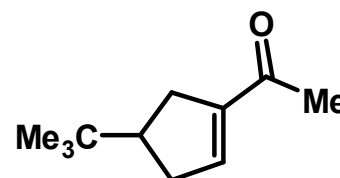
1. Генерирование енолятов из кетонов, α,β -енонов, силиловых эфиров енолов. Региоселективность процесса енолизации кетонов. Использование формильных (гидроксиметиленовых) производных для региоселективного алкилирования кетонов. Направленная альдольная конденсация с помощью енолятов лития. Конденсация силиловых эфиров енолов с альдегидами и кетонами (Мукайма). Направленная конденсация альдегидов с использованием оснований Шиффа (метод Виттига).

2. Реакция Дильса-Альдера как согласованный процесс [4+2]-циклоприсоединения. Диен и диенофил. Подходы к описанию реакции на основе анализа: 1) граничных орбиталей реагентов и 2) топологии базисного набора орбиталей реагентов. Типы реакции Дильса-Альдера: карбо-реакция, гетеро-реакция. Региоселективность этих реакций. Ретро-реакция Дильса-Альдера. Примеры реакций. *o*-Хинодиметаны в качестве диенов, их генерирование из бензоциклобутенов и использование во внутримолекулярных процессах [4+2]-циклоприсоединения.

Билет № 8

1. Конденсация по Михаэлю. Механизм реакции. Региоселективность присоединения нуклеофилов к α,β -непредельным карбонильным соединениям (1,2- или 1,4-присоединение). Доноры и акцепторы Михаэля. Катализаторы реакции, ее обратимость. Региоселективность реакции несимметричных кетонов. Использование енаминов в качестве доноров Михаэля. Основания Манниха и β -хлоркетоны как синтетические эквиваленты акцепторов Михаэля. Синтез β -хлоркетонов реакцией Кондакова.

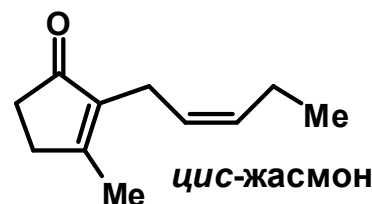
2. Тактика анализа 1,6-дикарбонильного ретрона на базе енолятов и алкил-3-бромпропилкетонов (синтез этих бромкетонов из β -кетозэфиров). Анализ 6-членных алициклов на базе трансформов "сочленение" (R) и озонлиза на примере изображенного соединения.



Билет № 9

1. Реакции аннелирования. Вариант Робинсона. Побочные процессы в реакциях с α,β -енонами и способы сведения их к минимуму. Синтетические эквиваленты α,β -енонов: β -хлоркетоны (их синтез реакцией Кондакова) и основания Манниха. Енамины в реакциях аннелирования. Аннелирующий реагент Назарова (этиловый эфир 3-оксопентен-4-овой кислоты), его получение и использование в синтезе карбо- и гетероциклических систем. Спиро-аннелирование с помощью дифенилсульфоний-циклопропилида (с перегруппировкой эпоксида).

2. Сведение 1,4-дикарбонильного ретрона к производным фурана. Анализ и синтез *cis*-жасмона.



Билет № 10

1. Аллилсиланы. Их получение из магний- и литийорганических соединений. Десилилирование аллилсиланов с перемещением связи C=C при действии электрофильных реагентов. Получение силилированных диенов и их использование в синтезе карбоциклов. Этинилсиланы, их получение. Триметилсилильная защитная группа для связи C-H в терминальных алкинах.

2. 1,3-Ретрон в составе дикарбонильных и β -гидроксикарбонильных соединений. Трансформы сложно-эфирной и альдольно-кетоновой конденсаций, реакций Михаэля, Манниха и Реформатского как тактические приемы, позволяющие проводить внутреннее расчленение 1,3-ретрона. Тактика анализа шестичленных насыщенных гетероциклов на основе сочетания трансформов FGA, конденсации Кляйзена и реакции Михаэля. Примеры синтезов.

Билет № 11

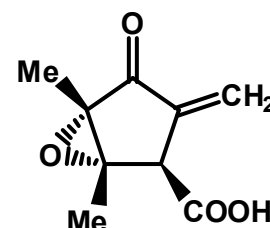
1. Диизобутилалюминий-гидрид (ДИБАЛ-Н), его получение в промышленности. Гидроалюминирование кратных связей углерод-углерод с помощью ДИБАЛ-Н. Обратимость и стереоселективность гидроалюминирования. Превращения продуктов гидроалюминирования связи C \equiv C под действием электрофильных агентов. Оксигенофильность бора и алюминия. Восстановление нитрилов, сложных эфиров и α,β -енонов с помощью ДИБАЛ-Н. Зависимость результата реакции от температуры и соотношения реагентов.

2. Расчленения монокетонов. 1,2-Расчленение: “нелогичные” синтоны. 2,3-Расчленение: синтез кетонов через эфиры β -кетокислот. Получение эфиров β -кетокислот конденсацией сложных эфиров с диэтилкарбонатом и через моноэтиловый эфир малоновой кислоты (получение этого реагента). Тактика FGA на примере анализа 5-бромпентанона-2. Расчленение по связи 3,4: трансформ Михаэля.

Билет № 12

1. Комплексные гидриды металлов как восстановители: борогидрид натрия, цианоборогидрид натрия, алюмогидрид лития, алкокси-алюмогидриды. Механизмы восстановления карбонильных соединений алюмогидридом лития и борогидридом натрия. Хемоселективность восстановления карбонильной группы комплексными алкокси-гидридами алюминия. Восстановительное алкилирование аминов с использованием цианоборогидрида натрия в кислой среде.

2. Анализ 1,4-дикарбонильного ретрона. Варианты *Umpolung*: применение α -галокарбонильных соединений и 1-нитроалканов (синтез кетонов по Мак-Мурри). Использование трансформы “сочленение” (R) и Tf конденсации при анализе 1,4-бифункциональных соединений. Ретросинтетический анализ метиленомицина А: переход к 1,4-дикарбонильному ретрону и использование α -галокетона. Синтез метиленомицина А (в формуле указана абсолютная конфигурация стереогенных центров).

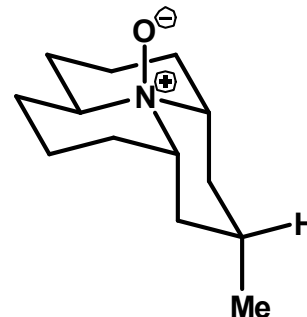


Билет № 13

1. Окисление спиртов с помощью диметилсульфоксида по Сверну (трифторуксусный ангидрид, оксалилхлорид). Взаимодействие непредельных карбоновых кислот с галогеном в присутствии основания (бromo- и иодолактонизация). Синтез эпоксидов из алкенов. Регенты для эпоксидирования: надуксусная, трифторнадуксусная и м-хлорнадбензойная (MCPBA) кислоты.

Особенности эпоксидирования α,β -непредельных кетонов. Отношение альдегидов к надкислотам.

2. Реакция Михаэля как основной путь расчленения 1,5-ретрона на базе 1,5-дикарбонильных соединений: трансформы Манниха и Михаэля, их взаимозаменяемость. Кокцинеллин: его ретросинтетический анализ (ретроны Михаэля, Манниха) и синтез (конденсация Кляйзена, реакции Михаэля и Робинсона-Шёпфа).



Билет № 14

1. Получение и строение литий-диорганocupратов. Гомocupраты Гилмана. Гетерocupраты на основе алкилацетиленидов, алкоксидов и тиолятов меди. Их получение и использование в синтезе. Стереоселективность сочетания органокупратов с 1-алкенилгалогенидами. Реакции органокупратов с галогенопроизводными различных типов, ацилгалогенидами, оксиранами, α,β -непредельными альдегидами и кетонами, с терминальными алкинами (карбокуприрование). Проведение реакций с органокупратами в каталитическом варианте.

2. Ретросинтетический анализ циклов. Первичные циклы и “конверт” полициклических систем. Расчленения по стратегическим связям. Кинетические и термодинамические факторы, способствующие реакциям циклизации. Тактика анализа трехчленных циклов на базе диазоалканов, илидов серы (Кори-Чайковский) и реакции диметилсульфоний-метилада с α,β -енонами. Создание спирановых карбоциклических систем на основе пинаколиновой перегруппировки и перегруппировки спиро-эпоксидов в циклобутаноны (Б. Трост).

Билет № 15

1. Методы создания двойной связи C=C. Синтез алкенов термолизом ксантогенатов (Чугаев), N-окисей третичных аминов (Коуп). Региоселективный синтез алкенов из тозилгидразонов (Шапиро). Реакция Виттига как региоселективный метод синтеза алкенов.

2. Сигматропные перегруппировки, их порядок. Супра- и антароповерхностные перемещения. Описание перегруппировки Коупа на основе: 1) анализа граничных орбиталей и 2) анализа топологии базисного набора орбиталей. Синтезы на основе [3,3]-сигматропных перегруппировок: аллиловых эфиров фенолов (Кляйзен) и енолов (Кляйзен-Коуп), 1,5-диенов (Коуп), аллиловых эфиров β -кетокислот (Кэрролл). Распознавание ретронов сигматропных перегруппировок.

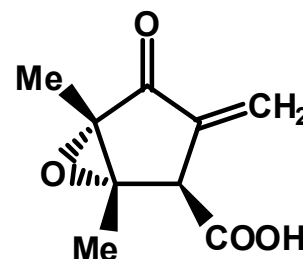
Билет № 16

1. Защита НО-группы в спиртах. Ацетильная, пивалоильная, бензильная (Bn), п-метоксибензильная (PMB) и тетрагидропиранильная (THP) группы. Особенности удаления Bn- и PMB- защитных групп. Кремнийорганические защитные группы: триметилсилильная (TMS), *трет*-бутилдиметилсилильная (TBS). Сравнение устойчивости этих защитных групп по отношению к окислителям, Li-, Mg-органическим соединениям, алюмогидриду лития и к гидролизу.
2. Термические реакции [2+2]-циклоприсоединения, их описание на основе анализа граничных орбиталей реагентов и анализа базисного набора орбиталей реагентов. Синтез кетенов и их реакции [2+2]-циклоприсоединения. Фотохимическое [2+2]-циклоприсоединение. Региоселективность термических и фотохимических реакций: нуклеофильный и электрофильный концы двойной связи.

Билет № 17

1. Реакции аннелирования. Вариант Робинсона. Побочные процессы в реакциях с α,β -енонами и способы сведения их к минимуму. Синтетические эквиваленты α,β -енонов: β -хлоркетоны (их синтез реакцией Кондакова) и основания Манниха. Енамины в реакциях аннелирования. Аннелирующий реагент Назарова (этиловый эфир 3-оксопентен-4-овой кислоты), его получение и использование в синтезе карбо- и гетероциклических систем. Создание четырехчленного карбоцикла с помощью дифенилсульфоний-циклопропилида (с перегруппировкой эпоксида)..

2. Использование трансформы “сочленение” (R) и Tf конденсации при анализе 1,4-бифункциональных соединений. 1,4-Функционализация на базе галогенопроизводных аллильного и пропаргильного типа (алкилирование с последующим озонолизом или реакцией Кучерова). Ретросинтетический анализ метиленомицина А: переход к 1,4-дикарбонильному ретрону и использование α -галокетона. Синтез метиленомицина А (в формуле указана абсолютная конфигурация стереогенных центров).



Билет № 18

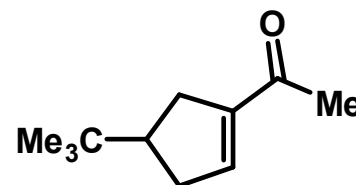
1. Изопропилиденная, бензилиденная группы и циклические карбонаты в качестве защитных групп для гликолей. Условия создания и удаления этих защитных групп, их устойчивость к действию различных реагентов. Защита карбонильной группы в альдегидах и кетонах: циклические ацетали и тиоацетали. Условия введения и удаления защитных групп, их устойчивость к действию различных реагентов.

2. Реакция Дильса-Альдера. Анализ граничных орбиталей реагентов и топологии базисного набора орбиталей. Диен и диенофил. Типы реакции Дильса-Альдера: карбо-реакция, гетеро-реакция. Региоселективность этих реакций. Объяснение региоселективности карбо-реакции Дильса-Альдера на основе величин коэффициентов граничных МО реагентов. *о*-Хинодиметаны в качестве диенов, их генерирование из бензоциклобутенов и использование во внутримолекулярных процессах [4+2]-циклоприсоединения.

Билет № 19

1. Защита карбоксильной группы: бензильные (Bn) эфиры, оксазолиновая защита. Создание этих защит. Использование бензильных эфиров карбоновых кислот в синтезе для введения заместителей в определенные положения молекулы с последующим селективным удалением группы COOBn (на примере синтеза 3-ацетилглутаровой кислоты). Защита гидроксильных групп в фенолах: метиловые и метоксиметиловые эфиры. Реагенты для создания защитных групп и способы их удаления.

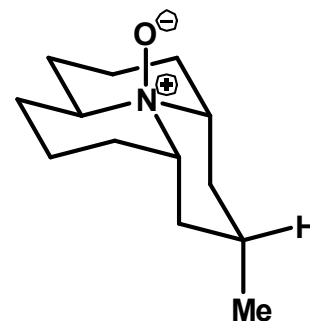
2. Тактика анализа 1,6-дикарбонильного ретрона на базе енолятов и алкил-3-бромпропилкетонов (синтез этих бромкетонов из β -кетоефиров). Анализ 6-членных алициклов на базе трансформов "сочленение" (R) и озонлиза. Анализ и синтез приведенного соединения.



Билет № 20

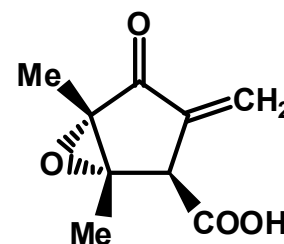
1. Комплексные гидриды металлов как восстановители: борогидрид натрия, цианоборогидрид натрия, алюмогидрид лития, алкокси-алюмогидриды. Механизмы восстановления карбонильных соединений алюмогидридом лития и борогидридом натрия. Хемоселективность восстановления карбонильной группы комплексными алкокси-гидридами алюминия. Восстановительное алкилирование аминов с использованием цианоборогидрида натрия в слабокислой среде. Восстановление α,β -енонов борогидридом натрия в присутствии трихлорида церия (Luche). Борогидрид цинка, его получение и использование для восстановления α,β -енонов.

2. Реакция Михаэля как основной путь расчленения 1,5-ретрона на базе 1,5-дикарбонильных соединений: трансформы Манниха и Михаэля, их взаимозаменяемость. Кокцинеллин: его ретросинтетический анализ (ретроны Михаэля, Манниха) и синтез (конденсация Кляйзена, реакции Михаэля и Робинсона-Шёпфа).



Билет № 21

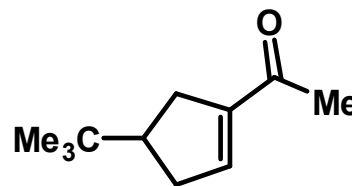
1. Использование трансформа "сочленение" (R) и Tf конденсации при анализе 1,4-бифункциональных соединений. 1,4-Функционализация на базе галогенопроизводных аллильного и пропаргильного типа (алкилирование с последующим озонлизом или реакцией Кучерова). Ретросинтетический анализ метиленомицина А: переход к 1,4-дикарбонильному ретрону и использование α -галокетона. Синтез метиленомицина А (в формуле указана абсолютная конфигурация стереогенных центров).



2. Окисление первичных и вторичных спиртов реагентами на основе соединений хрома(VI). Реагенты Саретта, Коллинза ($\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Py}$), Кори (хлорохромат пиридиния) и Джонса, их преимущества и недостатки. Окисление первичных и вторичных спиртов периодинамом Десса-Мартина. Окисление аллиловых, бензильных и пропаргильных спиртов: реагенты и хемоселективность.

Билет № 22

1. Тактика анализа 1,6-дикарбонильного ретрона на базе енолятов и алкил-3-бромпропилкетонов (синтез этих бромкетонов из β -кетоэфиров). Анализ 6-членных алициклов на базе трансформов “сочленение” (R) и озонлиза на примере изображенного соединения.



2. Концепция топных отношений. Прохиральные атомы. Энантиотопные и диастереотопные атомы и группы атомов. Энантиотопные стороны молекулярной плоскости. Взаимодействие субстрата, молекулы которого имеют энантиотопные стороны, с ахиральным и хиральным реагентами. Энантиомерные и диастереомерные переходные состояния. Энантиоселективные реакции. Диастереоселективность в реакциях карбонильных соединений, содержащих соседний с карбонильной группой стереогенный центр: модель Фелкина-Ана.

Билет № 23

1. Термические реакции [2+2]-циклоприсоединения, их описание на основе анализа: 1) граничных орбиталей реагентов и 2) анализа топологии базисного набора орбиталей. Синтез кетенов и их реакции [2+2]-циклоприсоединения. Фотохимическое [2+2]-циклоприсоединение. Региоселективность термических и фотохимических реакций. Мнемоническое правило: нуклеофильный и электрофильный концы двойной связи.

2. Эпоксидирование алкенов. Эпоксидирующие реагенты: перекись водорода, надуксусная, трифторнадуксусная, и м-хлорнадбензойная (МСПВА) кислоты. Трет-бутилгидропероксид как эпоксидирующий агент. Эпоксидирование аллиловых спиртов. Диастереоселективность реакции в присутствии комплексов ванадия. Энантиоселективное эпоксидирование по Шарплессу (в присутствии изопропилата титана и эфира винной кислоты).

Билет № 24

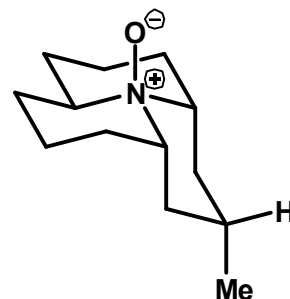
1. Сигматропные перегруппировки их порядок. Супра- и антароповерхностные процессы. Синтезы на основе [3,3]-сигматропных перегруппировок: 1,5-диенов (Коуп), аллиловых эфиров енолов (Кляйзен-Коуп), фенолов (Кляйзен) и β -кетокислот (Кэрролл). Синтез простых виниловых эфиров термолизом ацеталей (кеталей) и из орто-эфира уксусной кислоты (его получение).

2. Концепция топных отношений. Прохиральные атомы. Энантиотопные и диастереотопные атомы и группы атомов. Энантиотопные стороны молекулярной плоскости. Взаимодействие субстрата, молекулы которого имеют энантиотопные стороны, с ахиральным и хиральным реагентами. Энантиомерные и диастереомерные переходные состояния. Энантиоселективные реакции. Диастереоселективность в реакциях карбонильных соединений, содержащих соседний с карбонильной группой стереогенный центр: модель Фелкина-Ана.

Билет № 25

1. Реакция Михаэля как основной путь расчленения 1,5-ретрона на базе 1,5-дикарбонильных соединений: трансформы Манниха и Михаэля, их взаимозаменяемость. Кокциnellин: его ретросинтетический анализ (ретроны Михаэля, Манниха) и синтез (конденсация Кляйзена, реакции Михаэля и Робинсона-Шёпфа).

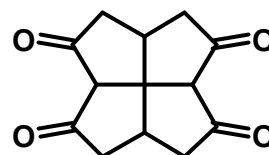
2. Получение эфиров алкилфосфоновых кислот (Михаэлис-Арбузов) и β -кетофосфонатов. Синтез алкенов с использованием этих производных фосфора (реакция Хорнера-Уодсворта-Эммонса), а также трифторэтилфосфонатов (реакция Стилла-Геннари). Сравнение областей применения реакций Виттига и Хорнера-Уодсворта-Эммонса.



Билет № 26

1. Ретросинтетический анализ полициклических структур на примере производных стаурана. Анализ и синтез тетрациклотридекантетрона (“стаурана”). Расчленение по стратегическим связям, использование трансформы “сочленение” (R), создание циклопентановых фрагментов на базе альдольной конденсации и реакции Михаэля. Термическая перегидрификация.

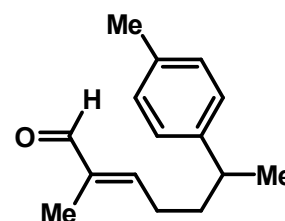
2. Получение эфиров алкилфосфоновых кислот (Михаэлис-Арбузов) и β -кетофосфонатов. Синтез алкенов с использованием этих производных фосфора (реакция Хорнера-Уодсворта-Эммонса), а также трифторэтилфосфонатов (реакция Стилла-Геннари). Сравнение областей применения реакций Виттига и Хорнера-Уодсворта-Эммонса.



Билет № 27

1. Перициклические реакции: циклоприсоединение, сигматропные перегруппировки и электроциклические реакции. Два подхода к описанию синхронных процессов: анализ граничных орбиталей реагентов и анализ топологии базисного набора орбиталей. Циклизация опряженных триенов: конротаторное и дисротаторное замыкание цикла. Электроциклическое замыкание пятичленного карбоцикла по Назарову (перегруппировка диенонов в циклопентеноны). Аннелирование с помощью дилитиевых производных пропаргиловых спиртов.

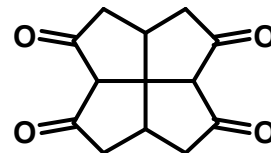
2. Анализ одноатомных спиртов: C₁-, C₂- и C₃-ретроны. Подходы к созданию этих ретронов. Анализ и синтез “спирта листьев” (*цис*-гексен-3-ол-1). Трансформ Михаэля в анализе монокарбонильного ретрона. Анализ и синтез нуциферала.



Билет № 28

1. Перициклические реакции: циклоприсоединение, сигматропные перегруппировки и электроциклические реакции. Два подхода к описанию синхронных процессов: анализ граничных орбиталей реагентов и анализ топологии базисного набора орбиталей. Циклизация сопряженных триенов: конротаторное и дисротаторное замыкание цикла. Электроциклическое замыкание пятичленного карбоцикла по Назарову (перегруппировка диенонов в циклопентеноны). Аннелирование с помощью дилитиевых производных пропаргиловых спиртов.

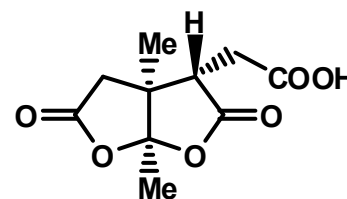
2. Ретросинтетический анализ полициклических структур на примере производных стаурана. Анализ и синтез тетрациклотридекантетрона (“стаурана”). Расчленение по стратегическим связям, использование трансформа “сочленение” (R), создание циклопентановых фрагментов на базе альдольной Конденсации и реакции Михаэля. Термическая переэтерификация.



Билет № 29

1. Методы создания двойной связи C=C. Синтез алкенов термолизом ксантогенатов (Чугаев), N-окисей третичных аминов (Коуп). Региоселективный синтез алкенов из тозилгидразонов (Шапиро). Получение α -металлированных органосиланов и их применение для синтеза алкенов. Реакция Петерсона как альтернатива реакции Виттига, ее стереоселективность.

2. Стереохимия реакции Дильса-Альдера, эндо-правило. Катализ в реакции Дильса-Альдера: влияние протонных кислот и кислот Льюиса на энергию граничных орбиталей. Сочетание трансформа Дильса-Альдера и трансформа “сочленение” (R) как одна из тактик анализа 1,6-дикарбонильного ретрона на примере лактона Эшенмозера.



Билет № 30

1. Защита HO-группы в спиртах. Ацетильная, пивалоильная, бензильная (Bn), *n*-метоксибензильная (PMB) и тетрагидропиранильная (THP) группы. Особенности удаления Bn- и PMB- защитных групп. Кремнийорганические защитные группы: триметилсилильная (TMS), *трет*-бутилдиметилсилильная (TBS). Сравнение устойчивости этих защитных групп по отношению к окислителям, Li-, Mg-органическим соединениям, алюмогидриду лития и к гидролизу.

2. Ретросинтетический анализ циклов. Первичные циклы и “конверт” полициклических систем. Расчленения по стратегическим связям. Кинетические и термодинамические факторы, способствующие реакциям циклизации. Внутримолекулярные конденсации карбонильных соединений, приводящие к циклизации. Запрет Бредта. Тактика анализа трехчленных циклов на базе диазоалканов, илидов серы (Кори-Чайковский) и реакции диметилсульфоксоний-метилица с α,β -енонами. Создание спирановых карбоциклических систем на основе пинаколиновой перегруппировки и перегруппировки спиро-эпоксидов в циклобутаноны (Б. Трост).