

Билет № 1

Декарбоксилирование карбоновых кислот. Заместители в радикале кислоты, способствующие этому процессу. Декарбоксилирование сложных эфиров по Крапчо, механизм реакции. Методы замещения галогена на водород в алкильных галогенопроизводных. Получение трибутиллово-гидрида и его использование для проведения: а) дегалогенирования; б) радикальной циклизации непредельных алкилгалогенидов; в) дезоксигенирования спиртов через ксантогенаты (Бартон-Мак-Комби).

Билет № 2

Конформация, конформер (определения). Хиральность. Необходимое и достаточное условие хиральности объекта. Пространственные изомеры: энантиомеры и диастереомеры (определения). Асимметрический атом. Абсолютная и относительная конфигурация. Хиральные молекулы без асимметрических атомов (примеры).

Билет № 3

Каталитическое гидрирование. Катализаторы гидрирования на основе металлов платиновой группы: оксид платины (катализатор Адамса), палладиевые катализаторы Линдлара и Розенмунда, никель Ренея. Приготовление этих катализаторов. Гидрирование кратных связей, его регио- и стереоселективность. Гидрирование при высоком и низком давлении водорода. Растворители, используемые для проведения гидрирования. Представление о механизме гидрирования, понятие о гаптофильности. Гидрогенолиз связей углерод-гетероатом и гетероатом-гетероатом. Каталитические яды.

Билет № 4

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.

Билет № 5

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.

Билет № 6

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. Реагенты для эпоксидирования: надуксусная, трифторнадуксусная и м-хлорнадбензойная (MCPBA) кислоты. Особенности эпоксидирования непредельных кетонов. Отношение альдегидов к надкислотам.

Билет № 7

Получение и строение литий-диорганокупратов. Гомокупраты Гилмана. Гетерокупраты 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.

Билет № 8

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

Билет № 9

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

Билет № 10

Диастереоселективность альдольной конденсации. Образование *E*- и *Z*-енолятов при действии пространственно затрудненных оснований на кетоны, сложные эфиры и амиды. Модель Айреленда на примере енолизации этил-*трет.*-бутилкетона и *трет.*-бутилового эфира пропионовой кислоты. Стереохимический результат присоединения *Z*- и *E*-енолятов к альдегиду: модель Циммермана-Трэкслер.

Билет № 11

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.

Билет № 12

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.

Билет № 13

Винилсиланы, их получение. Реакция гидросилилирования. Присоединение нуклеофильных реагентов к винилсиланам. Применение α -литированных силанов для создания связи C=C (реакция Петерсона). Аллилсиланы. Их получение из магний- и литийорганических соединений. Десилилирование аллилсиланов с перемещением связи C=C при действии электрофильных реагентов.

Билет № 14

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

Билет № 15

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, бензиловых и пропаргиловых спиртов: реагенты и хемоселективность.

Билет № 16

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.

Билет № 17

Диастереоселективность присоединения по карбонильной группе в соединениях, содержащих соседний с карбонильной группой стереогенный центр: модели Фелкина-Ана и хелатирования по Краму. Влияние электроноакцепторного заместителя в α -положении к карбонильной группе на диастереоселективность присоединения по карбонильной группе.

Билет № 18

Эпокси́дирование алкенов. Эпокси́дирующие реагенты: перекись водорода, надуксусная, трифторнадуксусная, и м-хлорнадбензойная (MCPBA) кислоты. Трет-бутилгидропероксид как эпокси́дирующий агент. Эпокси́дирование аллиловых спиртов. Диастереоселективность реакции в присутствии комплексов ванадия. Энантиоселективное эпокси́дирование по Шарплессу (в присутствии изопропилата титана и эфира винной кислоты).

Билет № 19

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 реакционной способности илидов фосфора и фосфонатов.