

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Российский химико-технологический университет имени  
Д.И. Менделеева»**

**«УТВЕРЖДАЮ»**

**Проректор по науке  
РХТУ им. Д.И. Менделеева**



**А.А. Щербина**

**«12» декабря 2022 г.**

**ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА  
ПО НАУЧНОЙ СПЕЦИАЛЬНОСТИ**

**1.4.3. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Москва 2022 г

Программа составлена Щекотихиным Андреем Егоровичем, доктором химических наук, профессором РАН, зав. кафедрой кафедры органической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева.

## СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

### 1. Методы восстановления органических соединений.

1.1. Методы формирования СН-связей и каталитические методы гидрирования. Методы декарбоксилирования и декарбонилирования. Каталитическое гидрирование. Типы катализаторов гидрирования: металлы платиновой группы, никель Ренея, его разновидности. Катализаторы гомогенного гидрирования, стереоселективное каталитическое гидрирование.

1.2. Восстановление гидридами и растворяющимися металлами. 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.

### 2. Окисление органических соединений

2.1. Окисление с участием металлов переменной валентности. Реагенты и катализаторы окисления. Методы окисления с участием металлов: соединения марганца и хрома, серебра, рутения, осмия, AD-гидроксилирование.

2.2. Окисление неметаллическими реагентами. Диметилсульфоксид в присутствии электрофилов, 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 эпоксирирование методами Шарплесса и Якобсона.

### **3. Металлорганические соединения.**

**3.1.** Литий- и магнийорганические соединения. Синтез магнийорганических соединений. Получение литийорганических соединений литированием и трансметаллированием органических субстратов. Шкала СН-кислотности углеводов. 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. Стереохимия присоединения металлоорганических реагентов к карбонильной группе присоединение по и против правила Крама.

**3.2.** Медьорганические реагенты. Получение литий-диалкил- и диарилкупратов, особенности их реакционной способности и применение в органическом синтезе.

### **4. Реакции кросс-сочетания.**

Катализаторы кросс-сочетания. Реакции Сузуки, Хека, Кумады, Бушвальда-Хартвига. Строение субстратов и условия проведения реакций. Сочетание с терминальными алкинами (реакция Соногаширы). Применение кросс-сочетания в органическом синтезе.

### **5. Методы формирования C=C связей.**

**5.1.** Реакции метатезиса алкенов и их классификация, применение в промышленном и лабораторном синтезе. Катализаторы метатезиса.

**5.2.** Применение реакций отщепления. Элиминирование 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).

**5.3.** Использование реакций Виттига и Хорнера-Уодсворда-Эммонса. 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

### 1.4.3. 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, дисиамил- 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 OH-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 ассиметрическими лигандами.

22. Гидриды бора и их применение в восстановлении функциональных групп: борогидрид, цианоборогидрид и триацетоксиборогидрид 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.

31. Стереохимия присоединения металлоорганических реагентов к карбонильной группе правила Крама и Фелкина-Анна.

32. Методы и реагенты и для асимметрического восстановления карбонильных групп.

## Рекомендуемая литература

### Основная литература

1. Травень В.Ф. Органическая химия. в 3-х томах, М: Бином, 2013, 402, 436, 456 с.
2. Травень В.Ф., Щекотихин А.Е. Практикум по органической химии. В 3-х томах, М: Бином, 2014, 456 с.
3. Смит В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза, Изд.: «БИНОМ. Лаборатория знаний», 2010, 746 с.
4. Смит М. Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение. Углубленный курс для университетов и химических вузов. в 4-х т. Перевод с английского под редакцией профессора, доктора хим. наук М. А. Юровской, М.: Лаборатория знаний, 2020. 458 с.

### Дополнительная литература

1. Ли Д.Д. Именные реакции. Механизмы органических реакций, Изд.: «БИНОМ. Лаборатория знаний», М., 2006, 564 с.
2. Смит В., Бочков А., Кейпл Р. Органический синтез. Наука и искусство. Изд. «Мир», Москва, 2001, 573 с.
3. Wuts P.G.M., Greene T.W. Green's Protective Groups in Organic Synthesis, Willey, 2014, 11282 p.

