

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный университет»

УТВЕРЖДЕНО

Проректор по научной работе и
международным отношениям
профессор Сырбу С. А.

«24» февраля 2016 г.

ПРОГРАММА

**вступительного экзамена по специальной дисциплине
для направления подготовки высшего образования —
подготовка кадров высшей квалификации по программам
подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре**

04.06.01 - Химические науки

Программа составлена в соответствии с требованиями федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования по программам специалитета и магистратуры

1. Введение

Целью проведения вступительного экзамена по специальной дисциплине является определение степени готовности поступающего к освоению учебного плана подготовки в аспирантуре, а также выявление степени сформированности компетенций, по итогам освоения предыдущей образовательной программы (магистратуры, специалитета).

Общие требования, предъявляемые к поступающему, базируются на выявлении его степени готовности к решению следующих задач: сбор и анализ литературы по заданной тематике; планирование постановки работы и самостоятельный выбор метода решения задачи; анализ полученных результатов и подготовка рекомендаций по продолжению исследования; подготовка отчета и возможных публикаций.

2. Процедура экзамена

Экзамен проводится в устной форме.

Продолжительность подготовки письменного ответа – 45 мин.

С поступающим проводится устная беседа по материалам билета, включающего три вопроса из программы: первый вопрос из части I Общая химия, второй и третий вопрос из части по профилю («Физическая химия», «Органическая химия»)

Результаты проведения вступительного экзамена для каждого поступающего оформляются персональным протоколом, в котором фиксируются основные и дополнительные вопросы, а также указываются результаты экзамена в форме оценок по пятибалльной шкале.

После утверждения протокола проведения вступительного экзамена и его окончательных результатов данный документ хранится в личном деле поступающего.

Решение экзаменационной комиссии размещается на официальном сайте и на информационном стенде приемной комиссии не позднее трех дней с момента проведения вступительного экзамена.

3. Содержание программы вступительного экзамена в аспирантуру по профилям «Органическая химия»; «Физическая химия»

ЧАСТЬ I. ОБЩАЯ ХИМИЯ

1. Периодический закон и периодическая система Д. И. Менделеева как естественная классификация элементов по электронным структурам атомов. Варианты периодической таблицы. Типические элементы. Полные и неполные электронные аналоги.

2. Изменение важнейших свойств элементов по группам и периодам периодической системы.

3. Основопологающие представления о химической связи. Природа химической связи. Ковалентная, ионная, металлическая и ионная связь.

4. Химическая связь с позиций методов молекулярных орбиталей и валентных связей. Гибридизация атомных электронных орбиталей.

5. Термохимия и термодинамика. Изменение энтальпии как характеристика теплового эффекта химической реакции. Эндо- и экзотермические реакции. Закон Гесса.

6. Стандартное состояние и стандартная энтальпия образования вещества. Расчеты тепловых эффектов реакций.

7. Энтальпия атомизации веществ и средняя энергия связи в многоатомных молекулах.
8. Скорость химической реакции и факторы ее определяющие. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов.
9. Константа скорости реакции и ее зависимость от температуры. Энергия активации. Уравнение Аррениуса.
10. Химическое равновесие. Необратимые и обратимые реакции. Константа химического равновесия.
11. Связь константы химического равновесия со стандартным изменением энергии Гиббса.
12. Смещение химического равновесия. Принцип ЛеШателье.
13. Водные растворы электролитов. Электролитическая диссоциация растворенных веществ. Сильные и слабые электролиты. Константа и степень диссоциации электролита. Закон разбавления Оствальда.
14. Теории кислот и оснований Аррениуса, Бренстеда-Лоури, Льюиса, Усановича.
15. Протолитические взаимодействия. Гидролиз солей. Константа и степень гидролиза.
16. Буферные растворы.
17. Окислительно-восстановительные равновесия в растворах. Уравнение Нернста.
18. Влияние рН на величину окислительно-восстановительного потенциала.
19. Стандартные условия и стандартный потенциал полуреакции. Таблицы стандартных восстановительных потенциалов. Использование табличных данных для оценки возможности протекания окислительно-восстановительных реакций.
20. Теория строения органических соединений А.М.Бутлерова. Типы гибридизаций атома углерода в органических соединениях.
21. Типы химической связи в органических соединениях. Принципы номенклатуры ИЮПАК органических соединений. Изомерия.
22. Классификация органических реакций по механизму.

ЧАСТЬ II. ВОПРОСЫ ПО ПРОФИЛЮ «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

1. Химическая термодинамика. Предмет и метод термодинамики. Термодинамическая система, контрольная поверхность, среда. Термодинамические переменные и их классификации (внутренние, внешние, интенсивные, экстенсивные, обобщенные силы и обобщенные координаты и т.п.). Термодинамические процессы (обратимые, необратимые, самопроизвольные, несамопроизвольные). Теплота и работа. Функции состояния и функционалы.
2. Уравнения состояния идеальных и реальных газов. Уравнение Ван-дер-Ваальса и его анализ.
3. Первый закон термодинамики. Его формулировка и запись в дифференциальной и интегральной формах. Внутренняя энергия как термодинамическая функция. Зависимость внутренней энергии от температуры и объема. Энтальпия как функция состояния. Вычисление работы для различных процессов в газах. Изохора, изотерма, изобара и адиабата.
4. Теплоты различных процессов. Понятие теплоемкости, виды теплоемкости. Эмпирические уравнения для зависимости теплоемкостей от температуры. Теплоемкости газов и кристаллических тел. Зависимость теплоемкости от температуры.
5. Термохимия. Теплоты химических реакций. Термохимические уравнения. Закон Гесса. Его формулировки и вывод из первого начала термодинамики для закрытых

систем. Связь Q_p и Q_v . Теплоты сгорания и теплоты образования. Их использование для расчета теплот химических реакций.

6. Расчеты теплот путем комбинирования термохимических уравнений. Стандартное состояние и стандартные теплоты химических реакций. Уравнение.

7. Второй закон термодинамики. Вычисление энтропии идеальных газов. Изменение энтропии при необратимых процессах.

8. Математический аппарат термодинамики. Фундаментальное уравнение Гиббса. Определение функций состояния F , G . Запись для них фундаментальных уравнений. Энергии Гельмгольца и Гиббса как характеристические функции. Условия равновесия и экстремумы характеристических функций. Уравнение Гиббса–Гельмгольца.

9. Химический потенциал.

10. Статистическая термодинамика и термодинамика неравновесных процессов. Механическое описание молекулярной системы. Микро- и макро состояния системы. Термодинамическая вероятность. Законы распределения Максвелла и Максвелла-Больцмана. Основные постулаты статистической термодинамики. Их использование для вычисления средних скоростей идеальных газов и заполнения энергии в молекулах.

11. Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики.

12. Основные положения термодинамики неравновесных процессов. Локальное термодинамическое равновесие, типы неравновесных термодинамических систем.

13. Неравновесные процессы в однородных системах на примере протекания химических реакций.

14. Неравновесные процессы в непрерывных системах. Диффузия, термодиффузия, диффузионный термоэффект.

15. Химическое равновесие. Основное уравнение термодинамики. Химический потенциал, его физический смысл. Соотношение между химическими потенциалами компонента, входящего в несколько фаз гетерогенной системы. Химический потенциал реальных газов.

16. Химическое равновесие. Связь между изменениями химического потенциала и константой равновесия. Уравнение изотермы (вывод, трактовка). Стандартная энергия Гиббса. Способы выражения K_p и K_c . Уравнение изотермы и направление химической реакции. Комбинирование равновесий. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение изобары и изохоры химической реакции, его формы.

17. Полное интегральное уравнение изобары. Уравнение нормального сродства. Тепловой закон Нернста, 3-й закон термодинамики. Постулат Планка. Расчет абсолютных значений энтропии. Приближенные методы расчета. Расчет равновесий по стандартным данным.

18. Фазовые равновесия. Основные понятия и определения.

19. Правило фаз Гиббса. Диаграмма состояния воды. Фазовые переходы 1-го и 2-го рода. Диаграмма с простой эвтектикой. Термический анализ.

20. Физико-химический анализ. Принципы непрерывности и соответствия. Твердые растворы внедрения и замещения. Твердые растворы компонентов, которые неограниченно и ограниченно растворимы. Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса.

21. Объемная трехкомпонентная диаграмма. Диаграмма растворимости двух солей с общим ионом. Трехкомпонентная диаграмма образования кристаллогидратов.

22. Термодинамика растворов. Растворы. О молекулярной структуре растворов. О характере теплового движения в жидкости. Структурные особенности воды. Межмолекулярные взаимодействия в растворах теории растворов.

23. Идеальные предельно разбавленные и неидеальные растворы. Парциальные

мольные величины. Методы их определения. Термодинамика многокомпонентных смесей. Количественная связь термодинамических потенциалов раствора с его составом.

24. Давление насыщенного пара растворов. Закон Рауля. Реальные растворы, достоинства и недостатки отклонения от закона Рауля. Метод активности. Равновесие пар-жидкость в системах с неограниченной взаимной растворимостью жидкостей.

25. Типы диаграмм. Системы из 2-х ограниченно растворимых жидкостей (частично смешанные жидкости).

26. Коэффициент распределения. Экстракция из растворов. Растворимость газов в жидкостях.

27. Эбуллиоскопия и криоскопия. Образование твердых растворов. Роль диссоциации и ассоциации веществ. Осмотическое давление растворов. Его значение. Термодинамика осмотического давления.

28. Химическая кинетика. Основные понятия кинетики. Скорость химической реакции. Порядок и молекулярность. Различия в порядке и молекулярности. Реакции 1-го, 2-го, 3-го рода. Реакции n-го, 0-го порядка. Реакции дробных порядков. Методы определения порядка химической реакции. Интегральный и дифференциальный методы. Методы интегральные (аналитический и графический подбор, по периоду полураспада). Дифференциальные методы (графический). Метод Вант-Гоффа. Графический вариант метода Вант-Гоффа. Сложные реакции. Обратимые, параллельные, последовательные, сопряженные реакции. Влияние температуры на скорость химической реакции. Метод квазистационарных концентраций Боденштейна.

29. Формальная кинетика. Основные понятия химической кинетики. Определение скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетическое уравнение. Константа скорости. Порядок реакции. Реакции переменного порядка и изменение порядка реакции в ходе реакции. Молекулярность элементарных стадий.

30. Кинетика односторонних реакций 1, 2 и 3 порядка. Методы определения порядка реакций. Сложные химические реакции. Обратимые, двусторонние и последовательные реакции первого порядка. Метод квазистационарных концентраций Боденштейна.

31. Кинетика реакций в открытых системах. Реактор идеального смешения, реактор идеального вытеснения на примере реакций 1 и 2 порядков.

32. Теории химической кинетики. Влияние температуры на скорость химических реакций. Основные положения теории Аррениуса. Уравнение Аррениуса, его формы. Связь между энергией активации и тепловым эффектом реакции. Понятие истинной и кажущейся (опытной) энергии активации. Способы определения опытной энергии активации и ее связь с энергиями активации элементарных процессов.

33. Теория активных соударений (ТАС). Основные положения. Понятие среднего объема сферы и числа столкновений. Учет сил притяжения и отталкивания (понятие эффективного диаметра столкновений). Причины отклонения теоретических значений константы скорости от экспериментальных (стерический фактор). Недостатки ТАС.

34. Теория активированного комплекса (ТАК). Использование адиабатического приближения для описания химической реакции частиц: поверхность потенциальной энергии, путь реакции, энергия активации. Скорость перехода активированного комплекса через потенциальный барьер. Термодинамический аспект ТАК.

35. Связь между константой равновесия и изменением энергии Гиббса. Выражение константы скорости реакции через термодинамические функции. Физический смысл стерического множителя.

36. Расчет степеней свободы для многоатомной молекулы. Типы бимолекулярных реакций.

37. Кинетика гетерогенных процессов. 1-й и 2-й законы Фика. Влияние температуры на скорость диффузии. Области протекания гетерогенных реакций:

кинетическая, внутридиффузионная, внешнедиффузионная. Влияние температуры на скорость гетерогенных реакций. Кинетика цепных реакций.

38. Фотохимические реакции. Законы фотохимии. Квантовый выход. Квантовый выход первичной фотохимической реакции. Фотохимические и фотофизические процессы.

39. Электропроводность растворов электролитов. Проводники I и II рода. Растворы электролитов и электропроводность. Причины устойчивости ионов в растворах электролитов. Энергии кристаллической решетки и сольватации ионов.

40. Теория электролитической диссоциации. Основные положения теории Аррениуса (степень диссоциации, константа диссоциации, изотонический коэффициент (i)).

41. Активность. Средний ионный коэффициент активности. Сильные и слабые электролиты. Правило ионной силы Льюиса и Рендала. Распределение ионов в растворе по Аррениусу и Гхошу.

42. Электростатическая теория сильных электролитов (Теория Дебая-Гюккеля): модель раствора (физическая сущность теории, ионная атмосфера). Основные положения теории Дебая-Гюккеля. Теоретический расчет коэффициента активности на основании теории Дебая-Гюккеля. Ионная ассоциация в растворах электролитов.

43. Неравновесные явления в растворах электролитов. Электропроводность электролитов. Удельная и эквивалентная электропроводность. Влияние концентрации на электропроводность. Формула Кольрауша. Подвижность ионов. Закон Кольрауша. Электрофоретический и релаксационный эффекты. Эффекты Вина и Дебая-Фалькенгагена. Уравнение Онзагера.

44. Электрическая проводимость неводных растворов. ЭДС.

45. Электрохимия. Равновесные свойства межфазных заряженных границ. Возникновение скачка потенциала на границе раздела фаз. Двойной электрический слой. Потенциал нулевого заряда. Адсорбция как причина образования ДЭС.

46. Строение границы раздела «электрод-раствор»: модель Гельмгольца, строение ДЭС в отсутствие и присутствии специфической адсорбции. Причины возникновения двойного электрического слоя. Гальванический элемент.

47. Обратимые и необратимые гальванические элементы. Гальвани- и volta-потенциалы. Электродвижущая сила: I и II законы Вольта. Уравнение Нернста. Типы электродов и гальванических цепей.

48. Диффузионный потенциал. Расчет диффузионного потенциала. Цепи с переносом и без переноса. Термодинамика электрохимического элемента.

49. Кинетика электрохимических процессов. Лимитирующие стадии в электрохимических реакциях. Ток обмена.

50. Концентрационная поляризация.

51. Электрохимическая поляризация.

52. Напряжение разложения. Перенапряжение. Перенапряжение H_2 .

53. Катализ. Определения. История. Роль катализа в химии. Классификация катализаторов и каталитических процессов. Роль катализа в промышленности. Основные характеристики катализаторов: активность, селективность.

54. Кинетика гомогенных каталитических реакций. Снижение энергии активации при каталитических процессах

55. Кислотно-основной катализ. Дуалистическая теория кислотно-основного катализа. Каталитическая активность и сила кислот и оснований. Уравнение Бренстеда. Катализ апротонными кислотами. Первичный и вторичный солевой эффекты. Объяснение первичных и вторичных солевых эффектов в рамках теории сильных электролитов. Кинетика ферментативных реакций.

56. Гетерогенный катализ. Теоретические представления в гетерогенном катализе. Теория активных ансамблей. Теория Баландина. Геометрическое соответствие. Энергетическое соответствие. Электронные представления в катализе.

Литература (основная)

1. Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высшая школа, т.2, 1991 г., 319 с.
2. Физическая химия / под ред. Краснова К.С. М.: Высшая школа, 1998 г., кн.1 и 2, 512 с. и 319с.
3. Курс физической химии / под ред. Герасимова Я.И. М.: Химия, 1970 г., Т.1, 502 с. и 1973 г., Т.2, 623 с.
4. Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. М.: Мир, 2007. Т.1. 494 с.
5. Еремин Е.Н. Основы кинетики химических реакций. – М.: Высшая школа, 1976. 541с.
6. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1982. 401 с.
7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия. КолосС, 2008. 672 с.
8. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный: Издат. дом «Интеллект», 2008. – 424 с.
9. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. М.: Издательский центр «Ака-демия», 2003. 256 с.
10. Ягодковский В.Д. Статистическая термодинамика в физической химии. М: Бином. Лаборатория знаний, 2005.490 с.
11. Пармон В.Н. Лекции по термодинамике неравновесных процессов для химиков. Новосибирск: Изд-во Новос. уни-та, 2005.289 с.

Рекомендуемая литература (дополнительная)

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1999 г., 528 с.
2. Даниэль Ф., Олберти Р. Физическая химия. – М.: Мир, 1978 г., 645 с.
3. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. – М.: ИЛ, 1962 г., Кн.1 и 2, 519с. и 623 с.
4. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. – М.: Высшая школа, 1982 г., 456 с.
5. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.А. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976 г., 503 с.
6. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. – М.: Высшая школа, 1978 г., 239 с.
7. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа, 1984 г., 519 с.
8. Эмануэль Н.М., Кнорре Г.Д. Курс химической кинетики. - М.: Высшая школа, 1984 г., 590 с.
9. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. – М.: Химия, 1985 г., 590 с.
10. Физическая химия в вопросах и ответах / под ред. Топчиевой К.В., Федорович Н.В. – М.: МГУ, 1981 г., 264 с.
11. Эйринг Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. – М.: 1983 г., 528 с.
12. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. – М.: Наука, 1980 г., 323 с.
13. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Мир, 1988 г., 311 с.
14. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Химия, 1972 г., 554 с.

15. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975 г., 416 с.
16. Шиляева Л.П., Белоусова В.Н., Судакова Н.Н. Фазовое равновесие. / Учебное пособие. Томск: Издательство Томского государственного университета, 2003. 77 с.
17. Цыро Л.В., Александрова С.Я., Унгер Ф.Г. Практические работы по физической химии. Химическое равновесие. / Учебное пособие Томск: Изд-во Том.ун-та, 2003. 80 с.
18. Белоусова В.Н., Судакова Н.Н., Шиляева Л.П. Формальная кинетика. (Сборник вопросов и задач). Томск: ТГУ, 1997. 80с.
19. Белоусова В.Н., Судакова Н.Н., Шиляева Л.П. Индивидуальные задания по формальной кинетике. Томск: ТГУ, 1995. 72с
20. Белоусова В.Н., Судакова Н.Н., Шиляева Л.П. Практические работы по физической химии. Электродвижущие силы. Томск: ТГУ, 1995. 72с.
21. Белоусова В.Н., Судакова Н.Н., Шиляева Л.П., Водянкина О.В., Епифанова А.А. Практикум по кинетике гомогенных каталитических реакций. Учебное пособие / Под ред. Водянкиной О.В. – Томск: Издательство Томского государственного университета, 2009. 88 с.
22. Шиляева Л.П., Белоусова В.Н., Судакова Н.Н., Водянкина О.В. Практические работы по физической химии (Электрическая проводимость): Учебное пособие. Томск: Издательство Томского государственного университета, 2010. 81 с.

ЭБС «Университетская библиотека онлайн»

1. Еремин, В. В. Основы физической химии учебное пособие. Ч. 1 3-е изд. [Электронный ресурс] / В. В. Еремин. - : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. - 320 с. - 978-5-9963-2106-3. Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru/index.php?page=book&id=214231> (дата обращения 16.12.2013).
2. Еремин, В. В. Основы физической химии учебное пособие Ч. 2 Задачи 3-е изд. [Электронный ресурс] / В. В. Еремин. - : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. - 263 с. - 978-5-9963-2107-0. Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru/index.php?page=book&id=214233> (дата обращения 16.12.2013).
3. Горшков, В. И. Основы физической химии [Электронный ресурс] : учебник / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. - 408 с. - 978-5-9963-0546-9. Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru/index.php?page=book&id=95504> (дата обращения 16.12.2013).

ЧАСТЬ III. ВОПРОСЫ ПО ПРОФИЛЮ «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

1. Органическая химия и ее место среди других химических дисциплин, связь с другими науками. Органические соединения в природе.
2. Состав и строение органических соединений. Структурные формулы. Гомология. Изомерия. Принципы рациональной номенклатуры и заместительной номенклатуры ИЮПАК.
3. Типы химических связей в органических соединениях. Физические характеристики связей: энергия, длина, полярность, поляризуемость.
4. Основные понятия стереохимии. Два типа пространственной изомерии: диастереомерия и энантиомерия. Хиральность, условия для ее возникновения. Оптическая активность соединений с хиральными молекулами. Энантиомеры, рацематы. Способы

изображения пространственного строения молекул: клинообразные проекции, формулы Ньюмена и проекционные формулы Фишера. Правила пользования ими.

5. Абсолютная и относительная конфигурация. Конформация, ее отличие от конфигурации. Конформеры. Асимметрический атом. Органические соединения с одним асимметрическим атомом углерода. Принципы R,S-номенклатуры. Соединения с двумя асимметрическими атомами. Понятие о мезо-формах.

6. Электронные (индуктивный и мезомерный) и пространственные эффекты в молекулах органических соединений. Классификация реагентов и реакций. Механизмы органических реакций. Понятие о промежуточных частицах, переходном состоянии, энергетическом профиле реакции и ее энергетическом балансе.

7. Кинетический и термодинамический контроль реакций. Пространственный аспект протекания органических реакций.

8. Основы метода молекулярных орбиталей (МО) для молекул органических соединений, содержащих π -связи. Молекулярные π -орбитали этилена, 1,3-бутадиена и высших полиенов, бензола, радикала, аниона и катиона аллильного типа, 2,4-пентадиенильного радикала.

9. Принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО).

10. Физические методы исследования в органической химии. Общая характеристика физико-химических методов, основанных на взаимодействии излучения с веществом. Спектральные и дифракционные методы.

11. Колебательная спектроскопия: природа ИК-спектров, правила отбора, характеристические частоты поглощения. КР-спектроскопия. Возможности ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. Представления о технике эксперимента и методах приготовления проб в ИК-спектроскопии.

12. Функциональный анализ на основе характеристических частот.

13. Электронная спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях: природа спектров, типы электронных переходов, понятие о хромофорных группах. Применения электронной спектроскопии в органической и элементоорганической химии.

14. Спектроскопия ЯМР. Магнитные свойства атомных ядер. Ансамбль ядер в статическом магнитном поле. Ядерные зеемановские уровни, их населенности, условие резонанса, макроскопическое намагничивание. Регистрация спектров ЯМР в режиме непрерывной развертки и в импульсном режиме.

15. Масс-спектрометрия, области ее применения. Типы масс-спектрометров, основные узлы прибора. Разрешающая способность. Масс-спектры положительных и отрицательных ионов. Масс-спектрометрия высокого разрешения. Способы ионизации. Молекулярный ион и его фрагментация. Вид масс-спектра. Хромато-масс-спектрометрия.

16. Методы установления элементного состава соединения в спектре на основании данных по природному содержанию стабильных изотопов элементов по кластеру пика молекулярного иона.

17. Алканы. Природа C-C и C-H связей, sp^3 -гибридизация атома углерода. Понятие о конформациях алканов. Конформации этана, пропана и бутана. Природные источники алканов. Методы синтеза алканов из алкенов, алкинов, алкилгалогенидов, металлоорганических соединений, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот. Химические свойства алканов.

18. Алкены. Природа двойной углерод-углеродной связи, sp^2 -гибридизация атома углерода. Геометрическая изомерия. Цис-, транс- и Z-, E-номенклатура. Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования. Методы синтеза алкенов из алкилгалогенидов и спиртов.

19. Электрофильное присоединение к алкенам галогенов и галогеноводородов. Механизм реакции. Образование "мостиковых" интермедиатов. Стереохимия и региоселективность присоединения. Правило Марковникова. Реакции сопряженного присоединения, перегруппировки алкильных катионов.

20. Гидратация алкенов. Условия и практическое применение. Озонолизалкенов, механизм реакции. Окислительное и восстановительное расщепление озонидов. Радикальные реакции алкенов.

21. Алкадиены. Типы диенов. Сравнение устойчивости диенов разных типов. Методы синтеза сопряженных диенов. Крекинг алканов, дегидратация диолов.

22. Полимеризация алкенов и диенов (ионный, радикальный и координационный механизм). Стереорегулярные полимеры. Изопреновый каучук.

23. Алкины. Природа тройной связи, sp -гибридизация. Методы синтеза алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам. Галогенирование и гидрогалогенирование алкинов. Механизм и стереохимия реакции.

24. Восстановление алкинов до *цис*- и *транс*-алкенов. Гидратация алкинов. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов в реакциях электрофильного присоединения. Циклоолигомеризация алкинов.

25. Галогеноалканы. Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода как метод создания связей углерод-углерод, углерод-галоген, углерод-азот, углерод-фосфор. Классификация механизмов нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода (S_N1 - и S_N2 -механизмы). Зависимость механизма реакции от структуры исходного соединения.

26. Понятие нуклеофильности и факторы, определяющие нуклеофильность реагента. Принцип ЖМКО. Роль растворителя в S_N1 - и S_N2 -процессах.

27. Реакции нуклеофильного замещения S_N2 -типа. Кинетика, стереохимия. Примеры реакций: получение аминов, нитрилов, эфиров карбоновых кислот, простых эфиров, тиоэфиров, алкилгалогенидов, нитросоединений и других классов органических соединений.

28. Металлоорганические соединения. Литий и магнийорганические соединения, их получение из органогалогенидов и металла. Использование магния Рике для синтеза магнийорганических соединений.

29. Спирты и простые эфиры. Одноатомные спирты. Методы их получения из алкенов, алкилгалогенидов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, сложных эфиров, оксиранов. Свойства спиртов. Спирты как слабые HO -кислоты. Спирты как основания Льюиса. Методы получения одноатомных спиртов из алкенов, алкилгалогенидов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, сложных эфиров, оксиранов.

30. Замещение гидроксильной группы спиртов на галоген под действием галогеноводородов, галогенидов и оксогалогенидов фосфора. Дегидратация спиртов, образование алкенов и простых эфиров. Нуклеофильные свойства спиртов. Получение и использование эфиров неорганических кислот (серной и фосфористой) в органическом синтезе.

31. Окисление первичных и вторичных спиртов до альдегидов и кетонов. Синтез ароматических альдегидов из бензилгалогенидов через четвертичные аммониевые соли (Соммле). Дегидратация спиртов как метод получения простых эфиров.

32. Двухатомные спирты. Методы получения. Свойства вициальных диолов. Дегидратация до диенов. Простые эфиры. Методы синтеза: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование алкенов, межмолекулярная дегидратация спиртов.

33. Ароматические углеводороды. Промышленные и лабораторные методы получения ароматических углеводородов. Каталитический риформинг нефтяного сырья и выделение аренов из продуктов коксования каменного угля. Лабораторные методы: реакция Вюрца-Виттига, тримеризация моно- и дизамещенных алкинов.

34. Строение бензола. Формула Кекуле. Современные представления о строении бензола. Молекулярные орбитали бензола.

35. Конденсированные ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен, азулен.

36. Гетероциклические пяти- и шестичленные ароматические соединения (пиррол, фуран, тиофен, пиридин) и их бензо-производные. Критерии ароматичности: квантовохимический (сравнение величин энергии делокализации на один p-электрон), термодинамический (теплоты гидрирования), структурный и магнитный. Понятие об антиароматичности.

37. Влияние заместителя на скорость и направление электрофильного замещения. Индуктивные и мезомерные эффекты заместителей. Факторы парциальных скоростей. Согласованная и несогласованная ориентация.

38. Общие представления о механизме ароматического нуклеофильного замещения. Механизм присоединения-отщепления (S_NAr).

39. Альдегиды и кетоны. Методы синтеза альдегидов и кетонов из алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование, реакция Кучерова), спиртов (окисление) и производных карбоновых кислот (на основе металлоорганических соединений). Пиролиз солей карбоновых кислот. Гидроформилирование алкенов. Промышленное получение уксусного альдегида (Вакер-процесс) и формальдегида.

40. Карбоновые кислоты. Получение карбоновых кислот окислением спиртов, альдегидов, алкенов, алкилбензолов. Гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот. Синтезы на основе металлоорганических соединений. Строение карбоксильной группы. Образование ассоциатов.

41. Диссоциация карбоновых кислот, зависимость константы диссоциации от природы заместителей. Реакции карбоновых кислот. Декарбоксилирование, пиролиз солей, галогенирование по Геллю-Фольгарду-Зелинскому.

42. Производные карбоновых кислот: ангидриды, галогенангидриды, сложные эфиры, амиды, нитрилы, соли. Их взаимные переходы. Галогенангидриды.

43. Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и алкоголей ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-анионов, реакции кислот с диазометаном, алкоголиз нитрилов.

44. Ангидриды. Методы получения: дегидратация кислот с помощью пентоксида фосфора и фталевого ангидрида; ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот.

45. Амиды. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония, синтез из нитрилов, изомеризация оксимов по Бекману. Синтез циклических амидов - лактамов. Свойства: гидролиз, восстановление до аминов. Дегидратация амидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса.

46. Нитросоединения. Алифатические и ароматические нитросоединения. Их получение из алкилгалогенидов (амбидентный характер нитрит-иона) и нитрованием аренов. Строение нитро-группы (мезомерия). CN -Кислотность и таутомерия нитроалканов. Восстановление в амины.

47. Амины. Классификация аминов. Методы получения: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений, нитрилов. Перегруппировки амидов и азидов карбоновых кислот (Гофмана, Курциуса). Амины как основания. Сравнение основных свойств алифатических и ароматических аминов.

48. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре. Алкилирование и ацилирование аминов. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце ароматических аминов: галогенирование, сульфирование, нитрование, ацилирование, формилирование. Защита аминогруппы.

49. Диазосоединения. Ароматические диазосоединения. Реакции диазотирования первичных ароматических аминов. Условия диазотирования в

зависимости от строения амина. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей диазония.

50. Фенолы. Методы получения фенолов из аренсульфокислот (щелочное плавление), арилгалогенидов, солей арендиазония. Получение фенола в промышленности из кумола (изопропилбензола). Фенолы как HO-кислоты, влияние заместителей на кислотность фенолов. Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце.

51. Циклоалканы. Классификация алициклов. Энергия напряжения в алициклах и ее количественная оценка на основании сравнения теплот образования и теплот сгорания циклоалканов и соответствующих алканов. Типы напряжения в циклоалканах (угловое, торсионное, трансаннулярное) и подразделение алициклов на малые, средние и макроциклы.

52. Гетероциклические соединения. Классификация гетероциклов, их роль в природе и в различных областях производства. Ароматичность пятичленных гетероциклов. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Ориентация электрофильного замещения и ее объяснение.

53. Природные соединения. Моносахариды. Классификация и стереохимия. Тетрозы, пентозы и гексозы. Альдозы и кетозы. Стереохимия альдоз в проекциях Фишера и Хеворта. Глюкоза. Циклические полуацетальные формы глюкозы: глюкопиранозы и – фуранозы.

54. Гликозидная гидроксильная группа, понятие о гликозидах. Дисахариды на примерах мальтозы, целлобиозы и фруктозы. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды. Понятие о циклических олигосахаридах на примере циклодекстринов. Соединения включения циклодекстринов.

55. Полисахариды: крахмал, целлюлоза, хитин. Понятие о строении этих биополимеров.

Литература

1. О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин, *Органическая химия*, М., Бином, 1999-2002, т.1–4.
2. А. Терней, *Современная органическая химия*, М., Мир, 1981, т. 1-2.
3. Дж. Робертс, М. Касерио, *Органическая химия*, М., Мир, 1978, т.1-2.
4. Ю.С. Шабаров, *Органическая химия*, т.1, 2, М., Химия, 1994.
5. А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов, *Начала органической химии*, М., 1974, т.1-2.
6. Дж. Марч, *Органическая химия*, М., Мир, 1987-1988.
7. В.М. Потапов, *Стереохимия*, М., Химия, 1978.
8. П. Ласло, *Логика органического синтеза*, М., Мир, 1998, т.1, 2.
9. *Химическая энциклопедия*, т. I - V, 1988-1998.
10. Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская, *Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии*, М., МГУ, 1979.
11. А. Жунке, *Ядерный магнитный резонанс в органической химии*, М., Мир, 1974.
12. Х. Гюнтер, *Введение в курс спектроскопии ЯМР*, М., Мир, 1984.
13. А.Т. Лебедев, *Масс-спектрометрия в органической химии*, М., Бином, 2003.

ЭБС «Университетская библиотека онлайн»

1. *Боровлев И. В.* Органическая химия: термины и основные реакции. Учебное пособие Уч. пособие для студентов ВУЗов. М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2010. - 360 с. ISBN: 978- 94774-755-3 ББК: 24.2я73 УДК: 5
2. *Юровская М. А., Куркин А. В.* Основы органической химии. Учебное пособие Допущено УМО по классическому университетскому образованию РФ в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений М.:

БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. - 237 с. ISBN: 978-5-9963-0204-8
ББК: 24.2я73.УДК: 547.

3. Грандберг И. И. Органическая химия. Практические работы и семинарские занятия Рекомендовано Министерством образования Российской Федерации в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений М.: Дрофа, 2001. - 350 с. ISBN: 5-7107-242-8 ББК: 24.2я73 УДК: 378.547
4. Ким А. М. Органическая химия Допущено Минобр РФ в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений - 848 с. ISBN: 5-94087-156-9 ББК: 24.2 УДК: 547(075.8)
5. Реутов О. А. , Курц А. Л. , Бутин К. Органическая химия. В 4 частях. Часть 1 Серия: Классический университетский учебник Допущено Министерством образования Российской Федерации в качестве учебника для студентов высших учебных заведений 4-е изд. (эл.) - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. - 568 с. ISBN: 978-5-9963-0808-8 (Ч. 1) ББК: 24.2я73 УДК: 547.
6. Реутов О. А. , Курц А. Л. , Бутин К. П. Органическая химия. В 4 частях. Часть 2 Допущено Министерством образования Российской Федерации в качестве учебника для студентов высших учебных заведений 4-е издание (электронное) - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. - 624 с. ISBN: 978-5-9963-0809-5 (Ч. 2) ББК: 24.2я73 УДК: 547.
7. Реутов О. А. , Курц А. Л. , Бутин К. П. Органическая химия. В 4 частях. Часть 3 Допущено Министерством образования Российской Федерации в качестве учебника для студентов высших учебных заведений 3-е издание - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. - 555 с. ISBN: 978-5-9963-1099-9 (Ч.) ББК: 24.2я73 УДК: 547.
8. Реутов О. А. , Курц А. Л. , Бутин К. П. Органическая химия. В 4 частях. Часть 4 Допущено Министерством образования Российской Федерации в качестве учебника для студентов высших учебных заведений. 2-е издание, исправленное - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. - 727 с. ISBN: 978-5-