

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
(НАОХ СО РАН)

УТВЕРЖДАЮ

Директор НАОХ СО РАН

д.ф.-м.н., проф. Багрянская Е.Г. Багрянская

20 25 г.



ПРОГРАММА

вступительного испытания в аспирантуру по
группе научных специальностей 1.4 Химические науки
(специальности 1.4.2 Аналитическая химия, 1.4.3 Органическая химия,
1.4.4 Физическая химия, 1.4.16 Медицинская химия)

Программа предназначена для подготовки к поступлению в аспирантуру Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН) по группе научных специальностей 1.4 Химические науки (специальности 1.4.2 Аналитическая химия, 1.4.3 Органическая химия, 1.4.4 Физическая химия, 1.4.16 Медицинская химия)

Оглавление

Органическая химия	3
Физическая химия	14
Аналитическая химия	20

Органическая химия

Углеводороды

Алканы. Гомологический ряд, номенклатура и изомерия, алкильные радикалы. Природные источники алканов. Основные способы получения: гидрирование непредельных углеводородов, синтеза из галогеналканов (восстановление, взаимодействие с металлами и металл-органическими соединениями), восстановление кислородсодержащих соединений, превращения солей карбоновых кислот. Промышленный синтез алканов. Алкилирование алкенов алканами. Пространственное строение алканов: вращательная изомерия, конформации и их относительная энергия. Химические свойства алканов как основа методов переработки углеводородного сырья. Гомолитический разрыв связей: свободные алкильные радикалы, их электронное строение и относительная стабильность, влияние на относительную легкость разрыва связей в алканах; цепные свободнорадикальные реакции алканов (галогенирование, окисление, нитрование, сульфохлорирование и сульфоокисление, термические превращения). Гетеролитический разрыв связей: проявление алканами основности при взаимодействии с суперкислотами, карбокатионы, их электронное строение, представление о σ , π -сопряжении, основные типы превращения карбокатионов, суперкислотная химия алканов. Каталитические процессы переработки и основные пути использования насыщенных углеводородов.

Циклоалканы. Классификация и номенклатура. Образование циклов в ходе термических и каталитических превращений алканов, диеновый синтез, гидрирование циклоалкенов и аренов, взаимодействие алкенов с диазометаном. Представления о методах построения насыщенных циклов с использованием бифункциональных производных алканов (дигалогеналканы, дикарбоновые кислоты). Относительная устойчивость циклов и ее проявления в превращениях циклоалканов, специфика химических свойств циклопропана. Стереохимический анализ причин различной устойчивости циклов. Конформации циклогексана и его производных. Геометрическая изомерия. Представления о полициклических насыщенных углеводородах и полиэдрах, адамантан, алмаз.

Ненасыщенные углеводороды

Алкены. Гомологические ряды, изомерия, номенклатура. Способы образования двойной связи: фрагментация и дегидрирование алканов в их термических и каталитических превращениях, частичное гидрирование тройной связи, дегидрогалогенирование, дегалогенирование, дегидратация, термическое разложение четвертичных аммониевых оснований, ксантогенатов, ацетатов, превращение карбонильной группы в двойную углерод-углеродную связь. Химические свойства алкенов. Реакции электрофильного присоединения: общие представления о механизме, ориентация (правило Марковникова и его механистическая трактовка), присоединение протонодонорных соединений, галогенов, карбонильных соединений. Реакции радикального присоединения: общие представления о механизме, присоединение бромистого водорода в присутствии перекисей, галогенов, полигалогенметанов, соединений с лабильными связями. Окислительные превращения алкенов: эпоксицирование, гидроксигирование, окислительное расщепление по двойной связи, присоединение озона и различные варианты расщепления озонидов. Координация алкенов с переходными металлами, качественные представления в терминах МО, роль в каталитических превращениях алкенов (гидрирование, изомеризация, оксосинтез, окисление, метатезис). Полимеризация алкенов, ее разновидности как проявление различных типов превращений алкенов, теломеризация. Алкены и их производные как сырье в производстве полимерных материалов. Реакции алкенов, протекающие с сохранением двойной связи: особые свойства аллильной C-H связи, аллильное галогенирование, окисление, окислительный аммонолиз.

Диены. Классификация, номенклатура и изомерия. Важнейшие 1,3-диены и способы их получения, основанные на реакциях дегидрирования, дегидрогалогенирования, дегидратации. Электронное строение сопряженных диенов: качественное описание электронного строения 1,3-бутадиена на основе представлений о π , π -сопряжении и делокализованных π -МО, основы методологии качественного описания электронного строения сопряженных систем в терминах

резонанса предельных структур и критерии оценки их относительного вклада. Химические свойства сопряженных диенов: гидрирование и его энергетика, восстановление щелочными металлами в присутствии источников протонов; присоединение галогеноводородов и галогенов, ориентация в этих реакциях в условиях кинетического и термодинамического контроля; реакции циклоприсоединения, представления о разрешенных и запрещенных по симметрии МО реакциях, диеновый синтез; циклоолигомеризация, разновидности линейной полимеризации и сополимеризации диенов, их техническое значение, природный и синтетический каучук.

Кумулены: получение, электронное и пространственное строение, их МО-трактовка на основе представлений об sp -гибридизации АО углерода, химические свойства.

Алкины. Способы образования тройной связи, основанные на реакциях дегидрогалогенирования. Карбидный и пиролизический методы получения ацетилена. Химические свойства алкинов: общие представления о реакционной способности в сравнении с алкенами, роль координационного катализа, гидрирование и восстановление металлами в жидком аммиаке, гидратация (реакция Кучерова), реакция Принса, присоединение протонодонорных соединений, превращение ацетилена в винилацетилен, оксосинтез, синтетическое и техническое значение этих реакций; нуклеофильное присоединение к тройной связи и значение реакций этого типа для синтеза винильных производных; циклоолигомеризация алкинов, алкины как диенофилы; окислительные превращения алкинов; кислотные свойства алкинов-1, ацетилениды и их использование для синтеза высших алкинов и других соединений, содержащих тройную связь; алкильная $C-H$ кислотность и обусловленные ею взаимопревращения алкинов, диенов и алленов.

Ароматические углеводороды

Источники ароматических углеводородов. Бензол. Представления о синтетических методах формирования бензольного кольца. Представления о небензоидных ароматических соединениях. Химические свойства бензола. Реакции электрофильного замещения: общие представления о механизме и его экспериментальном обосновании, изотопный обмен, нитрование, сульфирование, галогенирование, алкилирование, окси- и аралкилирование, хлорметилирование, ацилирование; влияние заместителей на скорость и ориентацию, обратимость и различные типы контроля состава продуктов. Значение реакций электрофильного замещения для функционализации и промышленной переработки ароматических углеводородов. Реакции радикального замещения и присоединения.

Алкилбензолы. Способы получения с использованием реакций алкилирования, хлорметилирования и ацилирования бензола, реакция Вюрца-Фиттига. Общая картина реакционной способности как сочетания химических свойств аренов и алканов. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце и особенности ориентации в этих реакциях. Протонирование полиалкилбензолов с образованием стабильных арениевых ионов. Изомеризация, дезалкилирование и диспропорционирование алкилбензолов. Реакции радикального замещения в боковой цепи. Окислительные превращения алкилбензолов, реакции дегидрирования и их техническое значение для получения производных бензола с ненасыщенными углеводородными заместителями

Стирол: сопряжение и взаимное влияние бензольного кольца и двойной связи, реакции присоединения к двойной связи, механизм и факторы, определяющие ориентацию, полимеризация и сополимеризация стирола. Полистирол его техническое значение и химическая модификация. Фенилацетилен.

Многоядерные ароматические углеводороды. Соединения с разделенными бензольными кольцами: дифенил- и полифенилметаны, влияние накопления фенильных радикалов на свойства метановой $C-H$ связи, полифенилметильные радикалы, катионы и анионы, представления о влиянии заместителей на их относительную стабильность; дифенилэтаны, стильбены, толан, их взаимопревращения.

Ди- и полиарилы. Дифенил, способы его получения, строение. Представления о влиянии заместителей на легкость взаимного вращения и степень копланарности бензольных колец,

связь последней со спектральными свойствами и пространственной изомерией производных дифенила. Дифенил как ароматическая система, реакции электрофильного замещения, ориентация в этих реакциях и влияние на нее заместителей.

Ароматические углеводороды с конденсированными (аннелированными) бензольными кольцами. Основные структурные типы. Представления о синтетических подходах к аннелированию ароматических циклов. Нафталин: представление о влиянии аннелирования на ароматичность; общие представления о реакционной способности в сравнении с бензолом, каталитическое гидрирование и восстановление металлами в присутствии источников протона, окисление и влияние заместителей на направление этой реакции; электрофильное замещение, ориентация в условиях кинетического и термодинамического контроля, влияние заместителей, значение этих реакций для синтеза и промышленного производства функциональных производных нафталина. Антрацен и фенантрен: представления о методах синтеза из бензола и нафталина; ароматичность, общая характеристика реакционной способности в сравнении с бензолом и нафталином, относительная реакционная способность отдельных положений; реакции гидрирования, окисления, электрофильного присоединения и замещения. Полиядерные конденсированные ароматические системы, графит.

Производные углеводородов с простыми функциональными группами

Галогенпроизводные.

Моногалогеналканы. Способы образования связи С–галоген при насыщенном атоме углерода: замещение атома водорода, присоединение галогеноводорода к двойной связи, замещение гидроксильной группы, синтез из солей карбоновых кислот. Химические свойства моногалогеналканов: нуклеофильное замещение атома галогена и дегидрогалогенирование, представления о механизмах S_N1 , S_N2 , $E1$, $E2$, экспериментальных подходах к их установлению и факторах, определяющих их конкуренцию, учет этих закономерностей в планировании синтеза на основе моногалогеналканов. Способы активации галогенпроизводных в реакциях, протекающих с гетеролитическим разрывом связи углерод-галоген, комплексы моногалогеналканов с кислотами Льюиса. Восстановительные превращения моногалогеналканов: каталитическое гидрирование, взаимодействие с металлами.

Полигалогенпроизводные алканов. Способы получения полигалогенметанов: галогенирование метана, селективное восстановительное дегалогенирование полигалогенметанов, галоформная реакция. Общие методы синтеза геминальных полигалогенпроизводных. Синтез вицинальных ди- и полигалогенэтанов с использованием реакций галогенирования этана, чередования реакций присоединения галогена к этилену и дегидрогалогенирования. Получение полифторпроизводных метана и этана, фреоны. Гексахлорциклогексан.

Аллил- и бензилгалогениды, способы их получения и особенности химических свойств, функционализация аренов путем введения и модификации хлорметильной группы. Ди- и трифенилхлорметаны. Стабильные радикалы, карбокатионы и карбанионы. Бензальхлорид и бензотрихлорид: синтез из толуола и последующий гидролиз как пример общего подхода к функционализации алкиларенов путем трансформации алкильной группы.

Винилгалогениды. Хлористый винил и хлоропрен, способы их получения, и техническое значение. Полихлорированные и полифторированные этилены и полимеры на их основе.

Ароматические галогенпроизводные. Способы получения: галогенирование углеводородов, превращения солей диазония. Особенности протекания реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ряду: представления о механизме, катализ, влияние заместителей. Взаимодействие с металлами: получение металлоорганических соединений, синтез алкилароматических соединений и диариллов. Эффекты атомов галогенов как заместителей в реакциях электрофильного замещения, значение и пути использования этих реакций в синтезе соединений ароматического ряда. Полихлорпроизводные бензола: получение хлорированием бензола, взаимодействие с нуклеофильными реагентами, основные пути использования.

Магний- и литийорганические соединения. Способы получения из галогенпроизводных и углеводородов, обладающих достаточно высокой C-H кислотностью. Природа связи углерод-металл и ее проявления в химических свойствах. Взаимодействие с кислотами и электрофилами: галогенами, кислородом, галогенпроизводными углеводородов, карбонильными соединениями и окисями алкенов, производными карбоновых кислот и углекислотой. Использование в синтезе элементоорганических соединений.

Гидроксилсодержащие производные углеводов и простые эфиры.

Одноатомные спирты. Способы образования спиртовой гидроксильной группы: присоединение воды к двойной связи, гидролиз связи C-Nlg, сольватомеркурирование, превращения алкилборанов, восстановление карбонильных соединений и озонидов алкенов, карбоновых кислот и сложных эфиров, синтеза с использованием металлоорганических соединений (окисление, реакции с карбонильными соединениями, окисями алкенов, сложными эфирами). Промышленные способы получения простейших алифатических спиртов, спиртов C₇-C₂₀ и циклогексанола. Водородная связь и ее проявления в спектральных характеристиках и физических свойствах спиртов. Химические свойства: кислотно-основные свойства и их роль в химических превращениях спиртов, образование алколютов и их использование в синтезе, замещение гидроксильной группы при действии неорганических кислот и их галогенангидридов, дегидратация; рассмотрение механизма реакций, включающих разрыв связи C-O, на основе общих представлений о механизме реакций нуклеофильного замещения и отщепления в алифатическом ряду, способы активирующей модификации гидроксильной группы, свойства и использование в синтезе эфиров минеральных кислот; нуклеофильные свойства спиртов: присоединение к алкенам и алкинам, образование простых эфиров, взаимодействие с карбонильными соединениями, карбоновыми кислотами и их производными; окисление спиртов. Основные пути применения.

Аллиловые спирты и арилкарбинолы: методы синтеза и особенности химических свойств, связанные с аллильным и бензильным положением гидроксильной группы. Полиарилкарбинолы. Пропаргильный спирт.

Представления о свойствах винилового спирта и о кето-енольной таутомерии. Эфиры винилового спирта: способы получения из ацетилена и этилена, гидролиз и причины большей легкости его протекания по сравнению с диалкиловыми эфирами, полимеризация и ее техническое значение.

Многоатомные спирты. 1,2-Гликоли: общие способы получения и химические свойства, пинаколиновая перегруппировка; этиленгликоль, полиэтиленгликоли и их эфиры, свойства и основные пути использования; глицерин: методы синтеза, основанные на использовании пропилена, образование простых и сложных эфиров, комплексов с ионами металлов, дегидратация. Представление о гликолях с удаленным расположением гидроксильных групп, 1,3-гликоли и -полигликоли, пентаэритрит, 1,4-бутандиол и их техническое значение.

Диалкиловые эфиры. Способы получения, основанные на реакциях присоединения спиртов к алкенам, взаимодействия алкилгалогенидов с алколютами (реакция Вильямсона), межмолекулярной дегидратации спиртов. Химические свойства: взаимодействие с протонными кислотами и кислотами Льюиса, расщепление, окисление. Алкиловые эфиры этиленгликоля. Основные представители циклических простых эфиров: окиси алкенов (получение, изомеризация, взаимодействие с галогеноводородами, водой при кислотном и щелочном катализе, спиртами и алколютами, аммиаком и аминами, гидридами металлов и металлоорганическими соединениями), тетрагидрофуран, диоксан.

Оксиарены.

Фенол и его гомологи, нафтолы. Способы получения оксиаренов, основанные на введении оксигруппы путем щелочного плавления сульфокислот, гидролиза галогенпроизводных, замены аминогруппы на гидроксильную группу через соли диазония, окисления изопропильной группы до гидроперекиси и ее фрагментации. Химические свойства. Кислотность оксиаренов, влияние

на нее ароматического остова и заместителей в нем, образование фенолятов, таутомерия оксиаренов и связь положения таутомерного равновесия с ароматичностью остова. Нуклеофильность оксиаренов, ее двойственная природа и влияние на нее трансформации фенолов в феноляты, конкуренция p - и π -нуклеофильности в свойствах оксиаренов. p -Нуклеофильность оксиаренов: образование простых и сложных эфиров, значение этих модификаций в химии оксиаренов. Перегруппировки эфиров оксиаренов как проявление конкуренции различных типов нуклеофильности оксиаренов. π -Нуклеофильность оксиаренов и реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре: галогенирование, сульфирование, нитрование, нитрозирование, алкилирование и конденсации с карбонильными соединениями (фенольно-формальдегидные смолы, дифенилолпропан и их техническое значение), ацилирование; влияние оксигруппы как заместителя на скорость и ориентацию в этих реакциях. Реакции электрофильного замещения, характерные для оксиаренов как ароматических соединений с повышенной π -нуклеофильностью: карбоксилирование, азосочетание, введение формильной группы (реакции Гаттермана и Реймера-Тимана, Вильсмайера-Хаака). Гидрирование и окисление фенола. Стабильные феноксильные радикалы, представления и фенольных стабилизаторах полимерных материалов.

Полиоксиарены. Пирокатехин и гидрохинон: способы получения, восстановительные свойства (хингидрон), образование моно- и диэфиров; специфические свойства пирокатехина, обусловленные соседством гидроксильных групп (образование циклических эфиров, комплексы с металлами). Резорцин и флороглюцин: получение, реакции с электрофилами, гидрирование, образование эфиров; проявления в химических свойствах резорцина, флороглюцина и их фенолятов двойственной нуклеофильности и повышенной склонности к таутомерным превращениям. Пирогаллол. Представления о природных соединениях - производных пирокатехина и пирогаллола.

Амины.

Классификация, номенклатура. Способы получения, основанные на реакциях аммиака и аминов как нуклеофильных реагентов с галоген-, окси- и аминопроизводными алифатических и ароматических углеводородов, реакциях восстановления и перегруппировках азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, восстановлении нитросоединений. Электронное и пространственное строение аминогруппы, зависимость от природы заместителей, связанных с атомом азота.

Алифатические амины. Основность и кислотность аминов, влияние природы углеводородных радикалов на эти свойства. Реакции аминов как нуклеофилов: алкилирование, ацилирование (его влияние на свойства аминов как оснований и кислот, значение и использование в химии аминов), взаимодействие с азотистой кислотой, окисление. Основные представители алифатических аминов и их техническое значение. Соли четвертичных аммониевых оснований: получение, электронное и пространственное строение, практическое использование. Четвертичные аммониевые основания: получение, общая характеристика свойств, превращения при нагревании.

Ароматические амины. Двойственная природа основности и нуклеофильности, соотношение p - и π -нуклеофильности в реакциях с электрофилами: алкилирование, сульфирование (сульфаминовая и сульфаниловая кислоты, представление о сульфамидных препаратах), ацилирование и его значение в химии ароматических аминов, нитрование, галогенирование, нитрозирование, диазотирование и азосочетание. Окисление ароматических аминов. Фенилгидроксиламин и *пара*-аминофенол. Важнейшие представители ароматических моно- и полиаминов, полиариламины, их техническое значение. Специфические свойства *орто*-фенилендиамина и *орто*-аминофенола, синтез гетероциклических соединений на их основе.

Соли диазония и азосоединения. Электронное строение солей диазония, катион диазония как электрофил. Взаимопревращения различных форм диазосоединений. Реакции солей диазония, протекающие с выделением азота, и их использование для получения функциональных производных аренов и для удаления аминогруппы из ароматического ядра; соли диазония как

реагенты арилирования ненасыщенных и ароматических соединений. Реакции солей диазония, протекающие без выделения азота: азосочетание и особенности проведения этой реакции в зависимости от природы диазо- и азосоставляющей, электронное строение и применение азосоединений, восстановление солей диазония и азосоединений, использование этих реакций для получения ароматических аминов и производных гидразина.

Алифатические diaзосоединения – diaзолканы, diaзокетоны, diaзоэфтры, получение и использование в органическом синтезе.

Представление об органических производных гидроксилamina, гидразина. Синтез и свойства алифатических нитрозосоединений. Нитроксильные радикалы.

Производные углеводов со сложными функциональными группами

Карбонильные соединения.

Способы образования карбонильной группы: окисление насыщенных углеводов, озонлиз и каталитическое окисление алкенов, оксосинтез, гидратация алкинов, гидролиз геминальных дигалогенпроизводных и виниловых эфиров, окисление и дегидрирование спиртов, окислительное расщепление β -гликолей. Методы превращения альдегидов в кетоны, синтез альдегидов и кетонов из карбоновых кислот и их производных: восстановление галогенангидридов и нитрилов, реакции карбоновых кислот и их производных с металлорганическими соединениями, пиролиз солей карбоновых кислот и его каталитические варианты.

Химические свойства алифатических карбонильных соединений. Общая характеристика реакционной способности, основанная на электронном строении карбонильной группы и ее влиянии на связанную с ней алкильную группу. Общая схема взаимодействия с нуклеофилами, роль кислотного и основного катализа, относительная реакционная способность альдегидов и кетонов. Реакции с гетероатомными нуклеофилами: гидратация, взаимодействие со спиртами, галогеноводородами и пятихлористым фосфором, бисульфитом натрия, взаимодействие с тиолами и его использование для превращения альдегидов в углеводороды, кетоны и карбоновые кислоты; взаимодействие с азотцентрированными нуклеофилами: реакции с гидроксилamiном, гидразином и его производными, первичными и вторичными аминами (азометины, енамины), аммиаком (уротропин). Реакции с углеродцентрированными нуклеофилами: образование циангидринов, присоединение металлорганических соединений, взаимодействие с алкилиденфосфоранами (реакция Виттига) и другими илидами, с алкенами и аренами. Кето-енольная таутомерия и связанные с ней свойства карбонильных соединений: альдольно-кетоновая конденсация, ее механизм при кислотном и основном катализе, взаимодействие с C-H активными соединениями других типов (реакция Кнэвенагеля), взаимодействие енолов и енолятов как активированных производных алкенов с электрофилами (галогенирование и галоформное расщепление, нитрозирование и азосочетание, алкилирование, ацилирование). Окислительно-восстановительные превращения карбонильных соединений: восстановление до спиртов (каталитическое, действием комплексных гидридов металлов, спиртами), β -гликолей (металлами), углеводов (амальгамированным цинком и соляной кислотой, активным титаном); окисление альдегидов до карбоновых кислот, окисление кетонов без разрыва и с разрывом углерод-углеродной связи. Свойства неенолизирующихся альдегидов: окислительно-восстановительное диспропорционирование при взаимодействии со щелочами (реакция Канниццаро) и алкоголятами алюминия (реакция Тищенко), полимеризация.

Азотсодержащие производные карбонильных соединений. Общие представления о сходстве электронного строения и химических свойств карбонильной и азометиновой групп. Восстановление оксимов, гидразонов, иминов. Восстановление продуктов взаимодействия с аммиаком и аминами в момент их образования: каталитическое, производными муравьиной кислоты (реакция Лейкарта и ее модификации). Оксимы: геометрическая изомерия и взаимопревращения изомеров при кислотном и щелочном катализе, превращения, катализируемые кислотами (перегруппировка и фрагментация Бекмана, перегруппировка оксима циклогексанона и ее промышленное значение). Катализируемое основаниями

разложение гидразонов как основа способа превращения карбонильных соединений в углеводороды. Роль енаминов в органическом синтезе.

Дикарбонильные соединения.

Классификация, номенклатура. Способы получения, основанные на реакциях окисления, нитрозирования и конденсации. α -Дикарбонильные соединения: глиоксаль, метилглиоксаль, образование устойчивых гидратов, катализируемое основаниями превращение в оксикислоты; диметилглиоксим и комплексы металлов на его основе; бензил, циклогексан-1,2-дион, бензиловая перегруппировка. β -Дикарбонильные соединения: формилацетон, циклическая кротоновая конденсация; β -дикетоны, особенности кето-енольной таутомерии, алкилирование и катализируемое основаниями расщепление, конденсации с карбонильными соединениями, образование комплексов с катионами металлов. γ -Дикарбонильные соединения: использование в синтезе гетероциклических соединений.

Непредельные и ароматические карбонильные соединения.

α,β -Непредельные альдегиды и кетоны. Общие методы синтеза: окисление алкенов по аллильному положению и спиртов аллильного типа, кротоновая конденсация карбонильных соединений, синтез акролеина дегидратацией глицерина. Общая характеристика реакционной способности в сравнении с насыщенными карбонильными соединениями, факторы, определяющие соотношение продуктов присоединения нуклеофилов к карбонильной группе и углерод-углеродной двойной связи. Каталитическое гидрирование, восстановление источниками гидрид-иона и способы селективного проведения этих реакций, восстановление металлами. Селективное окисление по альдегидной группе. Реакции присоединения воды и спиртов, галогеноводородов, бисульфита натрия, аммиака и аминов, цианистого водорода, металлоорганических соединений, производных гидроксилamina и гидразина. Конденсация с C-H-активными соединениями.

Кетены: методы синтеза, присоединение нуклеофильных реагентов как вариант реакции ацилирования, димеризация.

Хиноны: общие методы синтеза, влияние строения на сродство к электрону, реакции восстановления и присоединения; 9,10-антрахинон. Использование хинонов в качестве окислителей. Хингидрон, семихиноны. Бензохиноидная таутомерия.

Карбонильные соединения ароматического ряда. Методы синтеза: получение окислением алкиларенов, ацилированием ароматических углеводородов, взаимодействием хлорметильных производных с уротропином (реакция Соммле), гидролизом дихлорметильных производных. Взаимное влияние карбонильной группы и ароматического ядра, его проявление в электронном строении и реакционной способности карбонильной группы; особенности взаимодействия с нуклеофилами, реакции с аммиаком (гидробензамид) и аминами (основания Шиффа), реакция Канниццаро и бензоиновая конденсация; электрофильное замещение в ароматических карбонильных соединениях, свободнорадикальное хлорирование ароматических альдегидов.

Карбоновые кислоты и их производные.

Алифатические монокарбоновые кислоты. Классификация и номенклатура. Методы получения: окисление углеводородов, спиртов и карбонильных соединений, гидролиз тригалогенметильных производных, синтезы с использованием Mg- и Li-органических соединений, малонового и ацетоуксусного эфиров, гидролиз нитрилов, амидов и сложных эфиров; природные источники карбоновых кислот, промышленные методы синтеза, основанные на использовании окиси углерода. Общая характеристика реакционной способности. Физические свойства карбоновых кислот, проявления склонности к ассоциации за счет образования водородных связей. Химические свойства. Кислотность, ее связь со строением анионов карбоновых кислот и зависимость от характера и положения заместителей. Образование производных карбоновых кислот: солей, галогенангидридов и ангидридов, сложных эфиров, нитрилов и амидов. Представления о механизме взаимопревращений

карбоновых кислот и их производных, роль кислотного и основного катализа. Восстановление и галогенирование карбоновых кислот.

Производные карбоновых кислот. Соли: представления о свойствах и их зависимости от природы металла; превращения, сопровождающиеся удалением двуокиси углерода (пиролиз, анодное окисление, действие галогенов на серебряные соли). Хлорангидриды: реакции с нуклеофилами и их использование в реакциях ацилирования, восстановление до альдегидов, реакции с магнийорганическими соединениями; Ангидриды карбоновых кислот: реакции с нуклеофилами (ацилирование), уксусный ангидрид как C-N компонента в реакции с ароматическими альдегидами (реакция Перкина). Сложные эфиры: каталитическое гидрирование, восстановление металлами и комплексными гидридами металлов, электрофильность в сравнении с хлорангидридами и ангидридами, реакции с нуклеофилами (гидролиз и переэтерификация, реакции с аминами, сложноэфирная конденсация), основные пути использования. Амиды: взаимное влияние карбонильной и аминогруппы и его следствия в отношении кислотно-основных свойств в сравнении с аммиаком и аминами и электрофильности в сравнении с другими производными карбоновых кислот, реакции с нуклеофилами (гидролиз, алкоголиз, переамидирование), основные пути превращения в амины (различные варианты восстановления, перегруппировка Гофмана и родственные ей превращения гидразидов, азидов, гидроксамовых кислот), основные пути использования. Нитрилы: каталитическое гидрирование, восстановление натрием в спирте, гидридами, хлористым оловом, взаимодействие с нуклеофилами (гидролиз, алкоголиз), реакции с магнийорганическими соединениями.

Непредельные и ароматические монокрбоновые кислоты. Способы получения α,β -непредельных карбоновых кислот из алкенов, ацетилена, дикарбоновых, галоген- и оксикарбоновых кислот; электронное строение, взаимное влияние карбоксильной группы и двойной связи, реакции присоединения и причины реализующейся в них ориентации. промышленные способы получения и пути использования акриловой, метакриловой кислот и их производных; природные источники и практическое значение олеиновой кислоты. Методы синтеза и реакционная способность β,γ -непредельных карбоновых кислот. Превращения бензойной кислоты, затрагивающие бензольное кольцо; хлористый бензоил, особенности его реакционной способности в сравнении с хлорангидридами алифатических кислот и использование в реакции бензоилирования. Получение перекиси бензоила, надбензойной кислоты, использование этих соединений в синтезе.

Насыщенные дикарбоновые кислоты. Классификация и номенклатура. Методы синтеза: окислительное расщепление циклоалканов, циклических спиртов и кетонов, гидролиз моно- и динитрилов, синтезы с использованием малонового эфира, получение щавелевой кислоты из формиата натрия. Общие химические свойства: кислотные свойства и их зависимость от взаимного расположения карбоксильных групп, образование производных по одной и обеим карбоксильным группам, смешанные производные. Щавелевая кислота: декарбоксилирование, декарбонилирование, окисление; диэтилоксалат, реакции сложноэфирной конденсации с его участием и их использование в синтезе. Малоновая кислота: декарбоксилирование и причины его повышенной легкости, конденсации с карбонильными соединениями; малоновый эфир, его свойства и использование в синтезе путем конденсации с карбонильными соединениями (реакция Кнёвенагеля) и присоединения по двойной углерод-углеродной связи, активированной электроноакцепторными заместителями (реакция Михаэля), образование, алкилирование и окислительная конденсация натрмалонового эфира, превращения продуктов этих реакций в карбоновые кислоты. Янтарная и глутаровая кислоты: образование циклических и высокомолекулярных производных; сукцинимид, его взаимодействие с бромом и щелочью, использование N-бромсукцинимид в синтезе. Адипиновая кислота и ее производные, их свойства и пути практического использования. Производные угольной кислоты: мочевины и ее производные, сложные эфиры, хлоругольный эфир, уретаны, карбаматы, изоцианаты, изотиоцианаты, пути использования в синтезе и промышленности.

Непредельные и ароматические дикарбоновые кислоты. Малеиновая кислота и ее ангидрид, способы получения, стереоизомерия этилендикарбоновых кислот, взаимопревращения малеиновой и фумаровой кислот, проявления стереоизомерии в различиях их химических свойств и пространственном строении продуктов реакций, протекающих по двойной связи. Ацетилендикарбоновая кислота. Бензолдикарбоновые кислоты: получение окислением диалкилбензолов и нафталина. Фталевая кислота: образование циклических и высокомолекулярных производных; фталевый ангидрид, его использование для синтеза производных фталевой кислоты, антрахинона, триарилметановых красителей; фталимид: свойства, обусловленные наличием связи N-H, и использование в синтезе аминов (реакция Габриеля), антрахионовой кислоты; сложные эфиры фталевой кислоты и их практическое значение. Терфталевая кислота, диметилтерфталат и его промышленное использование.

Нитросоединения.

Способы получения нитросоединений: нитрование углеводов, обмен атома галогена на нитрогруппу, окисление аминов, синтез ароматических нитросоединений из аминов через соли диазония. Электронное строение нитрогруппы, характер ее влияния на насыщенный, ненасыщенный и ароматический углеводородный остов. Химические свойства: каталитическое гидрирование, восстановление в кислой, нейтральной и щелочной средах; C-H кислотность, таутомерия и связанные с ними свойства алифатических нитросоединений (галогенирование, нитрозирование, конденсация с карбонильными соединениями и синтез нитроалкенов, присоединение к двойной связи, активированной электроноакцепторными заместителями), реакции ациформы (гидролиз, перегруппировка в гидроксамовые кислоты). Представления о свойствах нитроалкенов. Специфические свойства ароматических нитросоединений: электрофильное замещение и влияние нитрогруппы как заместителя на скорость и ориентацию в этих реакциях; частичное восстановление, нуклеофильное замещение галогена в нитрогалогенбензолах и нитрогруппы в полинитроаренах; окисление, C-H кислотность и связанные с ней реакции нитропроизводных толуола. Продукты неполного восстановления нитросоединений: нитрозосоединения, их таутомерия, реакции димеризации и конденсации; фенилгидроксиламин, азоксибензол, гидразобензол и их перегруппировки.

Соединения со смешанными функциями.

Галогензамещенные карбоновые кислоты. Классификация и номенклатура. Способы получения, основанные на свойствах насыщенных и непредельных карбоновых кислот. Химические свойства: влияние числа и расположения атомов галогенов на силу карбоновых кислот, реакции нуклеофильного замещения атома галогена и их использование в синтезе.

Оксикислоты. Классификация и номенклатура. Алифатические оксикислоты: общие методы синтеза, основанные на свойствах непредельных, галоген-, кето- и аминокарбоновых и дикарбоновых кислот, многоосновных спиртов, оксиальдегидов и оксинитрилов; представления о природных источниках оксикислот. Химические свойства: дегидратация и зависимость ее результата от взаимного расположения карбоксильной и оксигруппы, представления о стереохимии оксикислот, реакции с обращением и сохранением конфигурации. Ароматические оксикислоты: получение карбонизацией фенолятов и нафтолятов, взаимопревращения солей, влияние катиона металла и температуры на направление этих реакций; получение простых и сложных эфиров, реакции азосочетания; пути использования оксибензойных и -нафтольных кислот и их производных.

Аминокислоты. Классификация и номенклатура. Структурные типы природных α -аминокислот, стереохимия и конфигурационные ряды; синтезы из кетонов через циангидрины, из галоген- и α - и β -кетокислот, малонового эфира, производных аминокислотной кислоты. Промышленные методы синтеза аминокислот. Методы синтеза β , γ , ω -аминокислот. Кислотно-основные свойства аминокислот и зависимость их состояния от pH среды; образование производных по карбоксильной и аминогруппе, бетаины; взаимодействие с азотистой кислотой, превращения аминокислот, протекающие при нагревании, и зависимость

их результата от взаимного расположения функциональных групп. Методы разделения и идентификации аминокислот. Основные реакции α -аминокислот, протекающие в живых организмах. Пептиды, полипептиды и белки: представления о пептидном синтезе, методах установления аминокислотного состава и последовательности аминокислотных фрагментов. Представление о пептидном синтезе. Капролактамы и его техническое значение. Антралиловая и *пара*-аминобензойная кислоты: методы получения, свойства, пути использования.

Альдегидо- и кетокислоты. Классификация и номенклатура. Простейшие α -альдегидо- и α -кетокислоты: получение из кетонов, карбоновых кислот и их производных; химические свойства как проявление реакционной способности, характерной для двух функциональных групп. β -Альдегидо- и β -кетокислоты, специфика их свойств. Получение сложных эфиров по реакции сложноэфирной конденсации; свойства эфиров β -кетокислот на примере ацетоуксусного эфира: С-Н кислотность и таутомерия, конденсации с карбонильными соединениями и соединениями, содержащими углерод-углеродную двойную связь, активированную электроноакцепторными заместителями; образование металлических производных, их строение и двойственная реакционная способность, алкилирование, ацилирование, окислительная конденсация и использование этих свойств в синтезе кетонов и карбоновых кислот; бромирование, нитрозирование, азосочетание; взаимодействие с бисульфитом натрия, цианистым водородом, гидроксиламином и производными гидразина.

Оксикарбонильные соединения и углеводы. Оксикарбонильные соединения и их наиболее характерные свойства. Моносахариды, классификация и номенклатура, стереоизомерия и конфигурационные ряды; кольчато-цепная таутомерия и мутаротация; реакции, используемые для установления структурных и стереохимических характеристик моносахаридов: окисление и восстановление, ацилирование, алкилирование, образование фенилгидразонов и озаонов, переходы от низших моносахаридов к высшим и обратно. Ди- и полисахариды, представления о распространении углеводов в природе и путях их использования.

Ароматические гетероциклические соединения.

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом (фуран, тиофен, пиррол): общие методы синтеза и взаимопревращения (синтез Паал-Кнорра, реакция Юрьева), Синтез пирролов по Кнорру. Промышленные методы синтеза фурана, тиофена, пиррола и их производных. Зависимость степени ароматичности от природы гетероатома и ее влияние на особенности взаимодействия с кислотами и электрофилами; реакции гидрирования и окисления. Примеры осуществления реакций электрофильного замещения в ряду фурана, тиофена, пиррола. Фурфурол и тиофен-2-альдегид, пироксалиновая кислота. Кислотные свойства пиррола и их использование в синтезе; пиррол-2-альдегид и его превращение в порфин; пиррольный цикл как структурный фрагмент природных соединений.

Индол и его производные: методы построения индольного остова, основанные на использовании ароматических аминов и арилгидразонов (метод Фишера). Синтез индола и его производных по Маделунгу. Синтез производных индола, содержащих функциональную группу в составе бензольного кольца. Химические свойства индола, синтез важнейших производных, представления о природных соединениях индольного ряда, индиго и индигоидные красители, фталоцианины.

Пятичленные гетероциклы с несколькими гетероатомами. (азолы). Методы синтеза из 1,3-дикетонов, α,β -ненасыщенных карбонильных соединений, с использованием реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения. Свойства азолов: ароматичность, кислотно-основные равновесия, устойчивость к действию кислот, реакции электрофильного замещения, сравнение с пятичленными гетероциклами с одним гетероатомом. Анальгетики пиразолонового ряда.

Шестичленные гетероциклы.

Пиридин и его гомологи. Методы синтеза пиридинового кольца (синтез Ганча, промышленные методы синтеза). Двойственная основность и нуклеофильность; проявления N-основности и N-нуклеофильности; π -основность и π -нуклеофильность: влияние гетероатома на эти свойства, реакции электрофильного замещения в ядре пиридина и его N-окиси и их использование для

синтеза функциональных производных пиридина, отношение пиридина и его гомологов к окислителям; влияние гетероатома на электрофильные свойства пиридинового ядра, нуклеофильное замещение водорода (реакция Чичибабина) и нуклеофильно подвижных групп, использование этих реакций для синтеза функциональных производных пиридина; гидрирование пиридинового ядра; C-H. Сравнение электрофильности пиридина, его N-окиси и пиридиновых солей, кислотность метильной группы в зависимости от ее положения в пиридиновом ядре и проявления в химических свойствах пиколинов, пиколиновых солей и N-окисей пиколина. Влияние положения функциональной группы в ядре пиридина на свойства окси- и аминопиридинов, таутомерия этих производных. Представления о природных соединениях и лекарственных средствах - производных пиридина.

Хинолин и изохинолин. Методы построения хинолинового ядра, основанные на реакциях анилина с глицерином (синтез Скраупа) и карбонильными соединениями Синтез производных изохинолина (метод Бишлера-Напиральского, Пикте-Шпенглера). Сходство и различия химических свойств пиридина и хинолина и изохинолина, их солей и N-окисей. Реакции электрофильного замещения, окисления, реакции по метильной группе, связанной с гетероциклическим ядром. Цианиновые красители.

Диазины (пиримидин, пиридазин, пиазин). Представление о методах синтеза производных пиазина и пиридазина, способы построения пиримидинового гетероцикла, основанные на взаимодействии мочевины, тиомочевины, гуанидина с малоновым эфиром, эфирами β -альдегидо- и β -кетокислот. Синтез производных пиримидина на основе взаимодействия производных β -дикарбонидных соединений с формамидом. Сравнение реакционной способности производных азинов и пиридина с электрофильными и нуклеофильными реагентами. Реакция Коста-Сагиттулина. Важнейшие производные пиримидина и их роль в качестве структурных фрагментов нуклеиновых кислот: урацил, цитозин, тимин; пурин как конденсированная система имидазола и пиримидина, аденин и гуанин, их синтез. Представления о нуклеотидах и нуклеиновых кислотах.

ЛИТЕРАТУРА

1. О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. Органическая химия, ч. 1-4. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004.
2. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А.. Начала органической химии. М.: Химия, 1974. Кн. 1, 2.
3. Травень, В.Ф. Органическая химия: в 3 т./ 2-е изд., перераб. и доп. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – ISBN 978-5-9963-0357-1; 10 экз.
4. Ли, Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций/ пер. с англ. В.М. Демьянович. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 455 с. – ISBN 978-5-94774-368-5.
5. Терней, А. Современная органическая химия: в 2 т. / под ред. Н.Н. Суворова. –Стер. изд. – Москва : Альянс, 2019. – ISBN 978-5-00106-397-1, ISBN 978-5-00106-394-2
6. Дж. Марч. Органическая химия, т. 1-4. М.: Мир, 1987.
7. Моррисон, Р.Т.; Бойд Р. Органическая химия/ под ред. И.К. Коробицыной. – Стер. изд. — Москва : Альянс, 2018. – 1132 с. – ISBN 978-5-00106-219-6
8. Резников, В. А. Лекции по органической химии. Новосибирск: Издательско-полиграфический центр НГУ, 2020 . – 569 с. – ISBN 978-5-4437-0990-1; 9. Зонов, Я.В.; Пантелеева, Е.В.; Резников В.А. Органическая химия. Сборник задач и упражнений. Санкт-Петербург; Москва; Краснодар: Лань, 2019. – 308 с. – ISBN 978-5-8114-3767-2
10. Резников, В.А., Сборник задач и упражнений по органической химии. Учебное пособие, Новосибирск, НГУ, 2007, 286 с

Физическая химия

Введение

Предмет и составные части физической химии. Основные этапы развития физической химии как современной теоретической основы химии. Методы термодинамики, кинетики и квантовой химии в описании химических явлений. Роль полуэмпирических закономерностей в теории химии.

Основы химической термодинамики

Макроскопические системы и термодинамический метод их описания. Термическое равновесие системы. Термодинамические переменные. Температура. Интенсивные и экстенсивные величины. Обратимые и необратимые процессы и их свойства. Уравнения состояния. Уравнение состояния идеального газа, газа Ван-дер-Ваальса. Теорема о соответственных состояниях и общая проблема уравнения состояния. Виральные уравнения состояния. Теплота и работы различного рода. Работа расширения для различных процессов.

Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия. Закон Гесса и его следствия. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Теплота сгорания. Теплоты образования. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры.

Формула Кирхгоффа. Зависимость теплоемкости от температуры и расчеты тепловых эффектов реакций. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

Второй закон термодинамики и его различные формулировки. Энтропия. Уравнение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Некомпенсированная теплота Клаузиуса и работа, потерянная в необратимом процессе. Обоснование второго начала термодинамики. Теорема Карно — Клаузиуса. Различные шкалы температур. Энтропия как функция состояния. Изменение энтропии при различных процессах. Изменение энтропии изолированных процессов и направление процесса. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Энергия Гельмгольца, энергия Гиббса и их свойства. Уравнения Максвелла. Использование уравнения Максвелла для вывода различных термодинамических соотношений.

Связь между калорическими и термодинамическими переменными. Методы вычисления энтропии, внутренней энергии, энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов, выраженные через характеристические функции. Уравнение Гиббса — Гельмгольца и его роль в химии. Работа и теплота химического процесса. Химические потенциалы, их определение, вычисление и свойства. *Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы.* Химический потенциал идеального и неидеального газов. Метод лютучности. Различные методы вычисления лютучности из опытных данных.

Растворы. Фазовые равновесия

Растворы различных классов. Различные способы выражения состава раствора. Смеси идеальных газов. Термодинамические свойства газовых смесей. Идеальные растворы в различных агрегатных состояниях и общее условие идеальности растворов. Давление насыщенного пара жидких растворов. Закон Рауля и его термодинамический вывод. Неидеальные растворы и их свойства. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение по парциальным давлениям компонент.

Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонент. Симметричная и несимметричная системы отсчета. Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры затвердевания различных растворов. Криоскопический метод. Зонная плавка и ее практические применения. Осмотические явления. Уравнения Вант-Гоффа, его термодинамический вывод и область применимости. Общее рассмотрение коллигативных свойств растворов. Термодинамическая классификация растворов. Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные,

регулярные, строго регулярные растворы и их свойства. Парциальные молярные величины и их определение из опытных данных для бинарных систем. Уравнения Гиббса — Дюгема. Равновесие жидкость — пар в двухкомпонентных системах. Равновесные составы пара и жидкости. Различные виды диаграмм состояния. Законы Гиббса — Коновалова. Разделение веществ путем перегонки. Азеотропные смеси и их свойства.

Гетерогенные системы. Понятие фазы, компонента, степени свободы. Правило фаз Гиббса и его вывод. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса и его применение к различным фазовым переходам первого рода. Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста. Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем и их анализ на основе правила фаз. Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавокости трехкомпонентных систем.

Химические и адсорбционные равновесия

Закон действия масс. История его открытия и современная трактовка. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Химическая переменная. Химическое равновесие в идеальных и неидеальных системах. Термодинамический вывод закона действия масс. Изотерма Вант-Гоффа. Изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при химической реакции. Термодинамическая трактовка понятия о химическом сродстве. Принцип Бертелло и область его применимости. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Приведенная энергия Гиббса и ее использование для расчетов химических равновесий.

Расчеты выхода продуктов химических реакций различных типов. Выходы продуктов при совместном протекании нескольких химических реакций. Зависимость констант равновесия от температуры. Уравнения изобары и изохоры реакции их термодинамический вывод. Использование различных приближений для теплоемкостей реагентов при расчетах химических равновесий при различных температурах.

Гетерогенные химические равновесия и особенности их термодинамического описания. Явления адсорбции. Адсорбент. Адсорбат. Структура поверхности и пористость адсорбента. Вид адсорбции. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Ленгмюра, его термодинамический вывод и условия применимости. Адсорбция из растворов. Гиббсовская адсорбция. Полимолекулярная адсорбция, ее приближенное описание методом Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ). Использование уравнения БЭТ для определения поверхности адсорбентов.

Элементы статистической термодинамики

Механическое описание молекулярной системы. Фазовые Г- и μ -пространства. Функция распределения Максвелла — Больцмана. Ее использование для вычисления средних скоростей и энергий молекул в идеальных газах.

Статистические средние значения макроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Метод функций распределения для канонического и микроканонического ансамблей. Основные постулаты статистической термодинамики.

Каноническая функция распределения Гиббса. Сумма по состояниям как статистическая характеристическая функция. Статистические выражения для основных термодинамических функций — внутренней энергии, энтропии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса. Статистические расчеты энтропии. Формула Больцмана. Постулат Планка и абсолютная энтропия.

Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы. Поступательная сумма по состояниям. Составляющие энтропии, внутренней энергии и теплоемкости, обусловленные поступательным движением. Формула Закура — Тетраде.

Вращательная сумма по состояниям для жесткого ротатора. Составляющие для внутренней энергии, теплоемкости, энтропии, обусловленные вращательным движением.

Орто- и пара-водород и их термодинамические свойства. [*«Замораживание» вращательной степени свободы на примере H_2 . Зависимость вращательной теплоемкости H_2 от температуры. Заторможенное вращение в многоатомных молекулах и сумма по состояниям для заторможенного вращения.*]

Колебательная сумма по состояниям для гармонического осциллятора. Составляющие внутренней энергии, теплоемкости и энтропии, обусловленные колебательным движением. «Замороженные» колебательные степени свободы и их свойства. Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики. Межмолекулярные взаимодействия. Статистическая термодинамика реальных систем. Конфигурационный интеграл для реального газа.

Точечные дефекты кристаллических решеток. Вакансии. Междоузельные частицы. Равновесные и неравновесные дефекты решеток. Метод наибольшего слагаемого при вычислении суммы по состояниям для кристаллов с различными видами точечных дефектов. Нестехиометрические соединения и их термодинамическое описание.

Элементы линейной термодинамики необратимых процессов

Описание необратимых процессов в термодинамике. Потоки. Силы. Феноменологические законы для скоростей процессов. Открытые и закрытые системы. Необратимые процессы и производство энтропии. Зависимость скорости производства энтропии от обобщенных потоков и сил. Стационарное состояние системы и теорема Пригожина. Потоки при совместном воздействии нескольких сил. Соотношения взаимности Онзагера и их применения в линейной термодинамике необратимых процессов. Термодиффузия. Уравнение Чепмена — Энскога. Коэффициент термодиффузии и его определение на опыте.

Химическая кинетика

Химическая кинетика — наука о скоростях и механизмах химических реакций. Несоответствие механизмов реакций и их стехиометрических уравнений. Механизм разложения N_2O , N_2O_5 , синтеза HBr и HI .

Основные понятия химической кинетики. Определение скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетические уравнения. Определение константы скорости и порядка реакции. Реакции переменного порядка и изменение порядка в ходе реакции на примере реакции образования HBr . Молекулярность элементарных реакций.

Кинетический закон действия масс и область его применимости. Составление кинетических уравнений для известного механизма реакции. Прямая и обратная задачи химической кинетики. Зависимость константы скорости от температуры. Уравнение Аррениуса. «Эффективная» и «истинная» энергии активации.

Необратимые реакции первого, второго и третьего порядков. Определение констант скорости из опытных данных. Методы определения порядка реакции и вида кинетического уравнения.

Сложные реакции. Принцип независимости элементарных стадий. Методы составления кинетических уравнений. Обратимые реакции первого порядка. Определение элементарных констант из опытных данных. Параллельные реакции. Последовательные реакции на примере двух необратимых реакций первого порядка.

Кинетический анализ процессов, протекающих через образование промежуточных продуктов. Принцип квазистационарности Боденштеина и область его применимости. Применение принципа стационарности для вычисления начальной скорости гомогенной каталитической реакции с участием одного реагента. Уравнение Михаэлиса — Ментэн.

Определение кинетических постоянных этого уравнения из опытных данных. *Кинетика каталитических реакций с конкурентным и неконкурентным ингибированием.*

Цепные реакции. Элементарные процессы возникновения, продолжения, разветвления и обрыва цепей. Длина цепи. Различные методы расчета скорости неразветвленных цепных реакций. Применение метода стационарности для составления кинетических уравнений неразветвленных цепных реакций на примере темнового образования НВг, Разветвленные цепные реакции. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях на примере реакции окисления водорода. Полуостров воспламенения. Период индукции. Зависимость скорости реакции на нижнем пределе воспламенения от диаметра сосуда и природы его поверхности. Применение метода квазистационарных концентраций для описания предельных явлений в окрестностях первого и второго пределов воспламенения. Тепловой взрыв и условия воспламенения на третьем пределе.

Реакции в потоке. Реакции идеального вытеснения и идеального смешения. Определение кинетических постоянных для различных реакций первого порядка в реакторе идеального смешения. *Колебательные реакции на примере реакции Белоусова — Жаботинского.*

Макрокинетика. Роль диффузии в кинетике гетерогенных реакций. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области; область внешней и внутренней диффузии). *Задача Зельдовича — Тиле. Зависимость режимов протекания реакции от радиуса пор и размера гранул катализатора. Фактор Тиле и фактор диффузионного торможения.*

Катализ

Определение катализа. Общие принципы катализа. Роль катализа в химии. Основные промышленные каталитические процессы. Примеры механизмов каталитических процессов.

Гомогенный катализ. Кисотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного типа. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа.

Функции кислотности Гаммета и их использование для вычисления скорости реакции и кинетических постоянных. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа.

Уравнение Бренстеда и его использование в кинетике каталитических реакций. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций. Уравнение Семенова в кинетике радикальных реакций. Специфический и общий основной катализ, нуклеофильный и электрофильный катализ.

Твердые кислоты как катализаторы. Цеолиты и их свойства. Бифункциональные катализаторы. Механизмы каталитического превращения углеводородов. Катализ комплексными соединениями переходных металлов. Гомогенные реакции гидрирования, их кинетика и механизмы. Каталитическое окисление этилена комплексными соединениями палладия.

Ферментативный катализ. Общие сведения о кинетике и механизмах ферментативных реакций. РН — зависимость кинетических постоянных. Температурная зависимость кинетических постоянных. Субстратная специфичность ферментов. Активные и адсорбционные центры ферментов. Общие сведения о механизмах ферментативных реакций.

Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Удельная и атомная активность. Явления отравления катализаторов. Активность и селективность катализаторов. Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций. Энергия активации каталитических реакций. *Неоднородность поверхности катализаторов, Нанесенные катализаторы.*

Металлы как катализаторы. Теория мультиплетов Баландина. Принцип геометрического и энергетического соответствия. Область применения теории мультиплетов. Нанесенные катализаторы. *Теория активных ансамблей Кобозева.*

Электрохимия

Химический и электрохимический способы осуществления окислительно-восстановительных реакций. Электрохимическая цепь и ее компоненты.

Определение теоретической электрохимии, ее разделы и связь с задачами прикладной электрохимии. Понятие электрохимического потенциала.

Развитие представлений о строении растворов электролитов (Т. Гротгус, М. Фарадей, С. Аррениус, И.А. Каблуков). Основные положения теории Аррениуса. Недостатки этой теории. Соотношение между энергией кристаллической решетки и энергией сольватации ионов в рамках модели Борна. Ион-дипольное взаимодействие как основное условие устойчивости растворов электролитов. Термодинамическое описание ион-ионного взаимодействия.

Понятия средней активности и среднего коэффициента активности; их связь с активностью и коэффициентом активности отдельных ионов. Основные допущения теории Дебая — Гюккеля. Потенциал ионной атмосферы. Уравнения для коэффициента активности в первом, втором и третьем приближении теории Дебая — Гюккеля. Современные представления о растворах электролитов.

Неравновесные явления в растворах электролитов. Потоки диффузии и миграции. Формула Нернста — Эйнштейна. Диффузионный потенциал. Удельная и эквивалентная электропроводность. *Числа переноса и методы их определения. Подвижности ионов и закон Кольрауша. Физические основы теории Дебая — Гюккеля — Онзагера; электрофоретический и релаксационный эффекты; эффекты Вина и Дебая — Фалькенгагена. Зависимость подвижности ионов от их природы, от природы растворителя, от температуры и концентрации раствора. Механизм электропроводности водных растворов кислот и щелочей.*

Условия электрохимического равновесия на границах раздела фаз и в электрохимической цепи. Связь ЭДС со свободной энергией Гиббса. Уравнения Нернста и Гиббса — Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала. *Классификация электродов и электрохимических цепей. Определение коэффициентов активности и чисел переноса на основе измерений ЭДС, Понятия поверхностного, внешнего и внутреннего потенциалов; разности потенциалов Гальвани и Вольта. Двойной электрический слой и его роль и кинетике электродных процессов. Электрокапиллярные явления; основное уравнение электрокапиллярности; уравнение Липпмана. Емкость двойного электрического слоя; причины ее зависимости от потенциала электрода. Адсорбционный метод изучения двойного электрического слоя.*

Модельные представления о структуре двойного слоя. *Теория Гун - Чанмспана — Грэма: сходство и различия этой теории с теорией ионной атмосферы Дебая — Гюккеля. Плотность тока как мера скорости электродного процесса; поляризация электродов. Стадии электродного процесса. Механизмы массопереноса: диффузия, миграция и конвекция. Три основных уравнения диффузионной кинетики и общий подход к решению ее задач. Зависимость тока от потенциала в условиях медленной стационарной диффузии к плоскому электроду. Полярография. Уравнение для тока в теории замедленного разряда; ток обмена и перенапряжение. Зависимость скорости стадии разряда от строения двойного слоя на примере электровосстановления ионов гидроксония и пероксидисульфата на ртутном электроде. Физический смысл энергии активации в условиях замедленного разряда. Сопряженные реакции в электрохимической теории коррозии. Методы защиты металлов от коррозии. Химические источники тока; их виды и основные характеристики.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991.
2. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии: В 2 т. М.: Химия, 1969. Т.1-2.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия: Учеб. пособие. М.: Высш. шк., 1987. 296 с.
4. Еремиев Е.Н. Основы химической кинетики: Учеб. пособие. М.: Высш. шк., 1976. 374 с.
5. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики: Учеб. М.: Высш. шк., 1984. 463 с.
6. Эткинс П. Физическая химия: В 2 т. М.: Мир, 1980. Т.1, 2.
7. Бенсон С. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1964. 603 с.
8. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизмы фазовых реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.

9. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии: Учеб. пособие. 2-е изд., перераб. и допол. М.: Высш. шк., 1982. 456с.
10. Введение в электрохимическую кинетику: Учеб. пособие. М.: Высш. шк., 1983. 400 с.

Аналитическая химия

I. Аналитическая химия как наука о методах анализа вещества

Место аналитической химии в системе наук. Аналитическая химия как служба. Качественный и количественный анализ, их взаимосвязь. Классификация методов аналитической химии. Химические, физико-химические, физические и биологические методы анализа. Виды анализа: элементный, функциональный, изотопный, молекулярный, фазовый.

Аналитический сигнал, аналитическая реакция, аналитические реагенты: специфические, селективные, групповые. Органические соединения как избирательные реагенты. Этапы анализа. Способы устранения мешающего влияния компонентов. Методика анализа.

II. Гетерогенные равновесия. Методы разделения: осаждение, экстракция

Гетерогенные равновесия. Типы гетерогенных систем. Методы разделения: осаждение, экстракция, хроматография.

Разделение методом осаждения. Разделение как этап анализа сложных смесей. Произведение растворимости (K_s), собственная растворимость (s_0), молярная растворимость (s), их взаимосвязь. Влияние различных факторов на растворимость. Зависимость растворимости от концентрации осадителя. Способы понижения и повышения растворимости. Маскирование. Расчеты конкурирующих равновесий.

Разделение методом экстракции. Распределение компонента между двумя жидкостями. Классификация методов экстракции. Константа распределения (K_D), коэффициент распределения (D), фактор разделения (степень извлечения, R), связь с коэффициентом распределения. Константа экстракции (K_{ex}). Фактор обогащения (SB/A). Факторы, определяющие направление процесса экстракции.

Физическое распределение. Экстракция нейтральными реагентами. Экстракция минеральных кислот и ацидокомплексов. Координационная экстракция. Анионообменная экстракция. Катионообменная экстракция, pH полуэкстракции. Факторы, влияющие на коэффициенты распределения металлов.

III. Хроматография

Связь хроматографии с другими методами разделения. Классификации хроматографических методов анализа. Молекулярная и хемосорбционная хроматографии. Колоночная и плоскостная хроматографии. Внутренние и внешние хроматограммы.

Коэффициент распределения компонента между неподвижной и подвижной фазами. Основное уравнение равновесной хроматографии. Параметры хроматограмм: мертвое время (t_M), общее (t_R) и исправленное ($t_{R'}$) время удерживания компонента, коэффициент емкости (k') и коэффициент селективности (α) колонки, относительная скорость движения компонента (R_f) в плоскостной хроматографии. Хроматограмма и ее использование для идентификации и количественного определения компонентов.

Зависимость ширины хроматографического пика от эффективности колонки. Теория теоретических тарелок: высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), число теоретических тарелок. Кинетическая теория: зависимость ВЭТТ от линейной скорости потока, вклад вихревой и продольной диффузии, массопереноса в подвижной и неподвижной фазах в ВЭТТ. Оптимальные ВЭТТ и линейная скорость потока. Разрешение (R_s) как характеристика разделения пиков.

Сущность метода ионообменной хроматографии. Иониты. Уравнение ионного обмена на катионитах и ионитах. Использование ионообменной хроматографии в количественном анализе.

Использование хроматографии в современных гибридных физико-химических методах анализа – хромато-масс-спектрометрия. Понятие о масс-спектрометрическом методе анализа. Качественный и количественный хромато-масс-спектрометрический анализ: использование баз данных, внешних и внутренних стандартов.

IV. Представление результатов анализа

Метрологические основы химического анализа. Основные метрологические характеристики метода анализа: погрешность (систематическая, случайная, абсолютная относительная); правильность: воспроизводимость; коэффициент чувствительности; диапазон определения. Точность и достоверность анализа. Способы оценки правильности. Стандартные образцы. Переведение систематических погрешностей в разряд случайных (рандомизация).

Статистическая обработка результатов измерений. Закон нормального распределения случайных погрешностей. Математическое ожидание, стандартное отклонение, дисперсия. Доверительная вероятность и доверительный интервал. Критерий Стьюдента. Выбраковка результатов. Сравнений результатов двух методов анализа. Закон распространения погрешностей. Представление результатов анализа.

V. Гравиметрический анализ

Гравиметрический анализ, основные положения. Области применения. Способы получения кристаллических осадков, относительное пересыщение, образование центров кристаллизации и их рост. Кристаллические и аморфные осадки, особенности их осаждения. Гомогенное осаждение, Количественное осаждение. Выбор осадителя. Осаждаемая и весовая формы.

VI. Гомогенные равновесия. Титриметрические методы анализа. Кисотно-основное титрование

Гомогенные равновесия. Основные типы химических реакций в аналитической химии: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования.

Кислотно-основные равновесия. Теория Льюиса. Теория Бренстеда-Лоури. Равновесие в системе кислота – сопряженное основание – растворитель. Константы кислотной и основной ионизации, константы протонирования. Константа автопротолиза. Классификация растворителей. Влияние природы растворителей на силу кислот и оснований. Кислотно-основное равновесие в многокомпонентных системах. Буферные растворы и их свойства. Буферная емкость. Вычисление pH растворов кислот и оснований. Расчет долей форм и функции образования Бьеррума.

Титриметрический анализ. Основные принципы, классификация методов титриметрического анализа. Требования к реакциям, применяемым в титриметрии. Виды титриметрических определений: прямое, обратное, вытеснительное. Способы выражения концентрации растворов в титриметрии, эквивалент, молярная масса эквивалента. Первичные стандарты, требования к ним. Стандарт-титры. Вторичные стандарты.

Кривые титрования, скачок титрования. Точка эквивалентности и конечная точка титрования. Индикация. Показатель титрования. Кислотно-основное титрование. Кривые титрования сильных и слабых кислот и оснований, доля титрования. Кислотно-основные индикаторы. Индикаторная погрешность и способы ее расчета. Кислотно-основное титрование многокомпонентных систем. Погрешности методов прямого и обратного титрования.

VII. Реакции комплексообразования в анализе

Реакции комплексообразования. Процессы комплексообразования в растворах. Комплексообразование как процесс замещения. Уравнение материального баланса. Ступенчатая и полная константы образования (устойчивости) комплекса. Функции, характеризующие глубину процесса комплексообразования: закомплексованность (функция Ледена), функция образования Бьеррума, доли комплексных форм.

Факторы, определяющие устойчивость комплекса в растворах. Влияние природы центрального атома и лиганда на устойчивость комплекса в растворе. Ряд Ирвинга-Вильямса. Концепция Арланда-Чатта. Металлы класса «а» и класса «б». Принцип Пирсона.

Взаимодействие органических реагентов с ионами металлов. Функционально-аналитические группы атомов.

Важнейшие органические реагенты, применение их в анализе для разделения, обнаружения и определения ионов металлов, в операциях маскирования и демаскирования.

Комплексо- и комплексонометрия, области их применения. Комплексоны в анализе. ЭДТА как реагент. Условные константы комплексообразования. Кривые комплексонометрического титрования. Металлохромные индикаторы, условные константы комплексообразования. Расчет индикаторной погрешности. Селективное титрование.

VIII. Реакции окисления-восстановления в анализе. Осадительное титрование

Окислительно-восстановительные реакции. Электродный потенциал. Уравнение Нернста. Стандартный и формальный (реальный) электродные потенциалы. Обратимость окислительно-восстановительных реакций. Связь условной константы равновесия с формальными электродными потенциалами окислительно-восстановительных систем.

Окислительно-восстановительное титрование. Построение кривых титрования, особые точки на кривых зависимости $E - D$. Потенциалы окислительно-восстановительных систем в точке эквивалентности и конечной точке титрования. Окислительно-восстановительные индикаторы. Расчет индикаторной погрешности.

Методы окислительно-восстановительного титрования: перманганатометрия, дихроматометрия, иодо- и иодиметрия, броматометрия, бромометрия, цериметрия.

Осадительное титрование. Построение кривых аргентометрического титрования. Способы обнаружения конечной точки титрования, методы Мора, Фольгарда и Фаянса. Погрешность титрования. Раздельное аргентометрическое титрование.

IX. Основные понятия электрохимии и электрохимических методов анализа

Химический и электрохимический способы проведения химической реакции. Гальванический элемент. Электрод. Электролит. Электрохимические цепи. Физические цепи. Концентрационные цепи с переносом и без переноса. Равновесные и неравновесные электрохимические цепи. Электролиз. Электросинтез. Классификация электрохимических методов анализа. Сопоставление их основных метрологических характеристик с известными инструментальными методами.

Ионоселективные электроды. Стекланный электрод. Основной и мешающий ионы. Простая теория Никольского для стекланный электрода. Уравнение Никольского. Потенциометрические коэффициенты селективности. Электродная функция. Кислотная и щелочная ошибки стекланный электрода. Предел обнаружения. Методы определения потенциометрических коэффициентов селективности.

Потенциометрия. Прямая потенциометрия и потенциометрическое титрование. Метод добавок. Возможности и ограничения потенциометрии как метода анализа.

Электрохимические методы, основанные на протекании электродных реакций. Классификация электрохимических методов анализа. Хроноамперометрия. Уравнение Коттрелла. Аналитическое применение хроноамперометрии.

Классическая полярография. Коэффициент массопереноса. Уравнение Ильковича. Уравнение обратимой и необратимой полярографических волн. Информативность полярографической волны. Ток заряжения. Достоинства, недостатки и области применения классической полярографии.

Вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала и циклическая вольтамперометрия (ЦВА). Обратимая и необратимая волна в ЦВА. Ток заряжения в ЦВА. Достоинства ЦВА.

Инверсионная вольтамперометрия. Амперометрия и амперометрическое титрование. Методы, основанные на электролизе: кулонометрия, электрогравиметрия, электроразделение. Потенциостатические методы. Расчет потенциала и времени электролиза, необходимых для

достижения определенной степени превращения. Гальваностатические методы. Выход по току. Кулонометрическое титрование.

X. Оптические методы анализа

Спектроскопические методы. Абсорбция и эмиссия. Оптическая область. Спектр. Закон Бугера-Ламберта-Бера (БЛБ). Использование в анализе. Изучение превращений в растворе: матрица плотностей, определение стехиометрии и констант устойчивости форм в растворе. Отклонения (кажущиеся) от закона Бугера-Ламберта-Бера.

Характеристики полосы поглощения: положение, интенсивность, форма. Правила запрета. Аналитические выражения для формы полосы и факторы, влияющие на ее ширину. Типы полос в молекулярных системах. Переходы в молекулах органических соединений. Хромофоры, ауксохромы. Влияние сопряжения. Полосы переноса заряда в комплексных соединениях, d-d и f-f полосы. Влияние положения центрального атома в группе и периоде на энергию перехода. Влияние природы лигандов. Спектрохимический ряд. Диаграммы Танабе-Сугано. Полосы переноса на растворитель (CTTS). Влияние температуры и среды на характеристики полос.

Атомная эмиссионная и абсорбционная спектроскопия (АЭС и ААС). Достоинства и недостатки методов. Законы светопоглощения и светоиспускания. Форма линий атомных спектров. Лоренцово, Допплерово уширения, Штарк-эффект.

Люминесценция. Ее виды. Стоксово смещение. Квантовый и энергетический выходы. Связь интенсивности флуоресценции с концентрацией анализируемого вещества. Использование в анализе. Тушение.

Вопросы математической обработки результатов спектрофотометрического эксперимента. Экспериментальные зависимости и работа с ними. Оценка параметров моделей по МНК и ММП. Весовой МНК. Распространение ошибок. Погрешности спектрофотометрического анализа, влияние погрешностей первичных данных, числа измерений.

XI. Анализ реальных объектов

Характеристики реальных объектов, особенности их анализа. Пробоотбор и пробоподготовка. Представительность пробы. Факторы, определяющие постановку аналитической задачи (уровень содержания и точность, экспрессность анализа, квалификационные требования, стоимость анализа). Выбор метода анализа. Достоверность анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Основы аналитической химии / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высш. школа, 2002. Т. 1, 2.
2. Кристиан Г. Аналитическая химия. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. Т. 2.
3. Отто М. Современные методы аналитической химии. М.: Техносфера, 2006.
4. Жебентяев А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. – М. : Новое знание, 2010.
5. Аналитическая химия: проблемы и подходы: в 2 т. М.: Мир, АСТ, 2004.
6. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. М.: Мир, 1979. Т. 1, 2.
7. Булатов М. И. Расчеты равновесий в аналитической химии. Л.: Химия, 1984.
8. Лайтинен Г.А., Харрис В.Е. Химический анализ. М.: Химия, 1979.
9. Янсон Э.Ю., Путнинь Я.К. Теоретические основы аналитической химии. М.: Высш. школа, 1982. Ч. 1, 2.
10. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2001, 623 с.
11. Дамаскин Б.Б./ Электрохимия: Учебник для вузов - 2-е изд., испр. и перераб. / Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. М.: Колосс, 2008, 672 с.
12. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, Electrochemical methods: fundamentals and applications, N-Y: Wiley, 2001, 2nd ed.