

Ивановский государственный университет

УТВЕРЖДЕНО

Проректор по
исследовательской и проектной
деятельности

«15» марта 2022 г.

ПРОГРАММА

**вступительного экзамена в аспирантуру
в рамках группы научных специальностей
1.4. Химические науки**

Иваново

1. Введение

Данная программа предназначена для сдачи вступительного экзамена в рамках группы научных специальностей 1.4. Химические науки. Она состоит из указания тем и краткого описания их содержания, списка вопросов, литературы для подготовки к сдаче вступительного экзамена в аспирантуру.

2. Процедура экзамена

Экзамен проводится в устной форме по экзаменационному билету, включающему два вопроса.

Продолжительность подготовки ответа – 30 мин.

Результаты проведения вступительного экзамена оформляются ведомостью приемной комиссии по 100-балльной шкале.

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

Раздел I «Органическая химия»

Содержание данного раздела программы вступительного экзамена базируется на основных разделах органической химии: состав и строение органических соединений, алифатические органические соединения, ароматические органические соединения, гетероциклические органические соединения, природные органические соединения.

Вопросы для подготовки к экзамену

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. 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.
5. 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.
6. Алкадиены. Типы диенов. Сравнение устойчивости диенов разных типов. Методы синтеза сопряженных диенов. Крекинг алканов, дегидратация диолов.
7. Алкины. Природа тройной связи, sp -гибридизация. Методы синтеза алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам. Галогенирование и гидрогалогенирование алкинов. Механизм и стереохимия реакции.
8. 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.

9. Спирты и простые эфиры. Одноатомные спирты. Методы их получения из алкенов, алкилгалогенидов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, сложных эфиров, оксиранов. Свойства спиртов. Спирты как слабые НО-кислоты. Спирты как основания Льюиса. Методы получения одноатомных спиртов из алкенов, алкилгалогенидов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, сложных эфиров, оксиранов.
10. 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.
11. Строение бензола. Формула Кекуле. Современные представления о строении бензола. Молекулярные орбитали бензола.
12. 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.
13. 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.
14. Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и алкоголятов ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-анионов, реакции кислот с диазометаном, алкоголиз нитрилов.
15. Ангидриды. Методы получения: дегидратация кислот с помощью пентоксида фосфора и фталевого ангидрида; ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот.
16. 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.
17. Нитросоединения. Алифатические и ароматические нитросоединения. Их получение из алкилгалогенидов (амбидентный характер нитрит-иона) и нитрованием аренов. Строение нитро-группы (мезомерия). СН-Кислотность и таутомерия нитроалканов. Восстановление в амины.
18. 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, Курциус). Амины как основания. Сравнение основных свойств алифатических и ароматических аминов.
19. Диазосоединения. Ароматические диазосоединения. Реакции диазотирования первичных ароматических аминов. Условия диазотирования в зависимости от строения амина. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей диазония.
20. Фенолы. Методы получения фенолов из аренсульфокислот (щелочное плавление), арилгалогенидов, солей арендиазония. Получение фенола в промышленности из кумола (изопропилбензола). Фенолы как НО-кислоты, влияние заместителей на кислотность фенолов. Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце.
21. 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.

22. 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.

23. 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.

24. 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.

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

26. 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.

27. 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.

28. 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.

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

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

Раздел II «Физическая химия»

Содержание данного раздела программы вступительного экзамена базируется на основных разделах физической химии: строение вещества и химическая связь, молекулярные спектры, химическая термодинамика, термодинамика фазовых равновесий, электрохимия, химическая кинетика и катализ.

Вопросы для подготовки к экзамену

1. Решение уравнения Шредингера для атома водорода и его результаты. Атомные орбитали. Типы химической связи.
2. Решение уравнения Шредингера для молекулярного иона водорода и его результаты. Связывающие и разрыхляющие МО. Гомо- и гетеронуклеарные молекулы.
3. Химическая связь с позиций методов молекулярных орбиталей и валентных связей. Гибридизация атомных электронных орбиталей.
4. Понятие о природе химической связи. Основные характеристики химической связи: длина, энергия, направленность, полярность, кратность. Основные типы химической связи.

5. Виды спектров. Энергетические уровни и происхождение молекулярных спектров. Информация, получаемая из данных спектров.
6. Вращательные спектры молекул. Энергетические уровни и происхождение спектра. Определение молекулярных постоянных: момента инерции, энергии вращения.
7. Колебательный спектр двухатомного гармонического осциллятора. Энергетические уровни, вид спектра, расчет энергии и собственной частоты колебаний.
8. Колебательный спектр двухатомного ангармонического осциллятора. Энергетические уровни и происхождение спектра. Определение молекулярных постоянных: энергии диссоциации и собственной частоты колебаний двухатомной молекулы из колебательных спектров.
9. Электронные спектры. Энергетические уровни и происхождение спектра. Определение энергии диссоциации.
10. Основные определения и понятия химической термодинамики. I закон термодинамики. Теплота и работа, внутренняя энергия и энтальпия.
11. Теплоемкость. Тепловой эффект химической реакции. Закон Гесса.
12. II закон термодинамики. Энтропия. Зависимость энтропии веществ от температуры и давления.
13. Объединенное выражение I и II законов термодинамики. Условия термодинамического равновесия.
14. Постулат Планка. Тепловая теорема Нернста, III закон термодинамики.
15. Общие понятия термодинамики растворов. Химический потенциал. Уравнения Гиббса-Дюгема.
16. Неидеальные растворы. Активность компонентов в жидких и в газовых растворах. Коэффициент активности компонентов.
17. Стандартные состояния компонентов, системы стандартных состояний.
18. Химическое равновесие. Выражения эмпирических констант равновесия и их связь со стандартной термодинамической константой равновесия.
19. Способы расчета констант равновесия, степени превращения и состава реакционной смеси.
20. Термодинамика фазовых равновесий. Правило фаз Гиббса.
21. Диаграммы кипения. Закон Рауля. Законы Коновалова. Азеотропные смеси. Анализ диаграмм кипения.
22. Термодинамика растворов электролитов. Слабые и сильные электролиты.
23. Среднеионная активность электролита. Выражение термодинамических функций компонентов раствора через среднеионную активность электролита.
24. Термодинамика гальванического элемента. Электрохимические системы, электродвижущая сила. Уравнение Нернста. Электродный потенциал.
25. Основные понятия формальной кинетики. Простые реакции.
26. Кинетика многостадийных реакций: параллельные, обратимые и последовательные реакции.
27. Метод квазистационарных концентраций Боденштейна и его использование при описании многостадийных реакций.
28. Энергия активации химической реакции и ее расчет по экспериментальным данным.
29. Основы теорий элементарного химического акта, основные положения теорий: теории Аррениуса, активных соударений, теории активированного комплекса (переходного состояния).
30. Кинетика гомогенных реакций. Цепные реакции. Кинетика фотохимических реакций.
31. Определение катализа. Гомогенный катализ. Зависимость скорости реакции от концентрации и природы катализатора. Кислотный катализ.
32. Влияние растворителя на активационный барьер и скорость химических реакций.

33. Гетерогенный катализ. Активационный процесс в гетерогенном катализе. Катализ и адсорбция. Основные стадии гетерогенно-каталитических реакций и подходы к описанию кинетики реакций.

Основная литература

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. О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин, *Органическая химия*, М., Бином, 1999-2002, т.1–4.
7. А.Терней, *Современная органическая химия*, М., Мир, 1981, т. 1-2.
8. Дж. Робертс, М. Касерио, *Органическая химия*, М., Мир, 1978, т.1-2.
9. Ю.С. Шабаров, *Органическая химия*, т.1, 2, М., Химия, 1994.
10. А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов, *Начала органической химии*, М., 1974, т.1-2.
11. Дж. Марч, *Органическая химия*, М., Мир, 1987-1988.

Дополнительная литература

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1999 г., 528 с.
2. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.А. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976 г., 503 с.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. – М.: Высшая школа, 1978 г., 239 с.
4. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: "МИР", Изд. Московского ун-та, 2001.- 519 с.
5. Боровлев И. В. Органическая химия: термины и основные реакции. Учебное пособие Уч. пособие для студентов ВУЗов. М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2010. - 360 с.
6. 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.
7. 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.
8. Ким А. М. Органическая химия Допущено МинОбр РФ в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений - 848 с.