



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«ИРКУТСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ им. А.Е. ФАВОРСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
(ИрИХ СО РАН)



УТВЕРЖДАЮ
Директор, Д.Х.Н.

А.В. Иванов

«29» *октября* 2024 г.

ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ
для поступающих на обучение
по программам подготовки научных и научно-педагогических кадров
в аспирантуру ИрИХ СО РАН

Научные специальности:

Органическая химия
Физическая химия
Высокомолекулярные соединения
Химия элементоорганических соединений

Иркутск, 2024

Программа вступительных испытаний составлена на основании Федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования по программам специалитета по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия и (или) программам магистратуры по направлению подготовки 04.04.01 Химия.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА РАССМОТРЕНА И ОДОБРЕНА на заседании Ученого совета ИрИХ СО РАН протокол № 11 от «23» декабря 2024 г. и утверждена приказом директора № 54/ос от «24» декабря 2024 г.

Начальник отдела аспирантуры



О.М. Розенцвейг

1. Общие положения

Программа предназначена для лиц, поступающих в аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук» (далее – ИрИХ СО РАН) по научным специальностям: Органическая химия; Физическая химия; Высокомолекулярные соединения; Химия элементоорганических соединений и позволяет оценить подготовленность поступающих к освоению программ аспирантуры.

Программа вступительных испытаний составлена на основании Федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования по программам специалитета по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия и (или) программам магистратуры по направлению подготовки 04.04.01 Химия.

Организация и проведение вступительных испытаний осуществляется в соответствии с Правилами приема, утвержденными приказом директора ИрИХ СО РАН, действующими на текущий год поступления.

Программа вступительных испытаний подлежит ежегодному обновлению с учетом изменений нормативно-правовой базы РФ в области высшего образования и локальных нормативных документов, регламентирующих процедуру приема в ИрИХ СО РАН. При отсутствии обновлений в листе изменений делается соответствующая пометка.

Программа вступительных испытаний публикуется на официальном сайте ИрИХ СО РАН не позднее даты, указанной в Правилах приема, действующих на текущий год поступления.

Вступительные испытания проводятся на русском языке.

Вступительные испытания проводятся в устной форме. Также вступительные испытания могут проводиться в дистанционной форме. В таком случае по всем предметам разрабатываются тесты в рамках данной программы.

2. Вступительные испытания по специальной дисциплине

2.1. Структура и критерии оценки ответов

Вступительные испытания проводятся с целью определения уровня сформированности компетенций поступающего, необходимых для освоения программ аспирантуры по научным специальностям: Органическая химия; Физическая химия; Высокомолекулярные соединения; Химия элементоорганических соединений

Вступительное испытание по специальной дисциплине проводится в форме устного экзамена: по вопросам специальной дисциплины, соответствующей профилю образовательной программы аспирантуры.

Экзамен проводится по билетам, включающим три вопроса по специальной дисциплине (соответствующей профилю).

В ходе вступительных испытаний по специальной дисциплине оценивается:

Владение: специальной профессиональной химической терминологией; способностью к коммуникации в письменной форме для решения профессиональных задач в области химических наук.

Умение: использовать полученные знания теоретических основ фундаментальных разделов химии для решения профессиональных задач; ставить цель и сформулировать задачи, связанные с реализацией профессиональных функций; обосновывать и отстаивать свою позицию, активно реализовывать собственные решения и идеи.

Знание: теоретических основ фундаментальных и базовых разделов в области химической науки и смежных дисциплин.

Примеры экзаменационных билетов:

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук» (ИРИХ СО РАН)**

**ВСТУПИТЕЛЬНЫЙ ЭКЗАМЕН
Научная специальность: Органическая химия**

**ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЙ БИЛЕТ
№ 1**

1. Электрофильный катализ в S_N1 -реакциях. Понятие о ионных парах. Типы ионных пар и их роль в реакциях нуклеофильного замещения.
2. Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов и алканов. Реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена.
3. Общая характеристика физико-химических методов, основанных на взаимодействии излучения с веществом. Спектральные и дифракционные методы.

Составитель _____

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук» (ИРИХ СО РАН)**

**ВСТУПИТЕЛЬНЫЙ ЭКЗАМЕН
Научная специальность: Химия элементоорганических соединений**

**ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЙ БИЛЕТ
№ 2**

1. Классификация элементоорганических соединений (ЭОС). Основные этапы развития химии ЭОС. Ее влияние на теорию химического строения молекулярных систем.
2. Органические производные элементов XV группы.
3. Физические методы исследования структуры и электронного строения ЭОС ЯМР-спектроскопии (импульсная ЯМР-Фурье спектроскопия, динамический ЯМР) в исследовании строения и реакционной способности ЭОС.

Составитель _____

Общая продолжительность экзамена по специальной дисциплине - 60 мин. Оценка выставляется по пятибалльной шкале, соответственно критериям.

Критерии оценки ответа на теоретический вопрос:

“5” – «отлично». Полные, исчерпывающие, аргументированные ответы на все основные и дополнительные вопросы. Ответы отличаются логической последовательностью, четкостью в выражении мыслей и обоснованностью выводов, демонстрирующих знание источников, понятийного аппарата и умение ими пользоваться при ответе.

“4” – «хорошо». Недостаточно полные и аргументированные ответы на все основные и дополнительные вопросы. Ответы отличаются логичностью, четкостью, знанием понятийного аппарата и литературы по теме вопроса, при этом допущены незначительные недочеты.

“3” – «удовлетворительно». Неполные и слабо аргументированные ответы, демонстрирующее общее представление и понимание сути вопроса, понятийного аппарата и обязательной литературы

“2” – «неудовлетворительно». Самое общее представление о рассматриваемом вопросе, отвечающее лишь минимальным требованиям. Серьезные ошибки.

2.2. Вопросы для вступительных испытаний

2.2.1. Научная специальность: Органическая химия

1. Общие вопросы

1.1. Основные понятия органической химии.

Органическая химия и ее место среди других химических дисциплин, связь с другими науками. Органические соединения в природе.

Состав и строение органических соединений. Структурные формулы. Гомология. Изомерия. Номенклатура органических соединений.

Типы химических связей в органических соединениях. Физические характеристики связей: энергия, длина, полярность, поляризуемость.

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

Принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО).

1.2. 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.

Асимметрический атом. Органические соединения с одним асимметрическим атомом углерода. Принципы R,S-номенклатуры. Соединения с двумя асимметрическими атомами. Понятие о мезо-формах.

1.3. Электронные и стерические эффекты.

Индуктивный и мезомерный эффекты, пространственные эффекты в молекулах органических соединений.

1.4. Классификация реагентов и механизмов реакций.

Механизмы органических реакций. Понятие о промежуточных частицах, переходном состоянии, энергетическом профиле реакции и ее энергетическом балансе. Кинетический и термодинамический контроль реакции.

2. Алканы.

2.1. Ациклические алканы. Природа C-C и C-H связей, sp^3 -гибридизация атома углерода. Конформации этана, пропана и бутана. Проекционные формулы Ньюмена. Энергетическая диаграмма конформационного состояния молекулы алкана.

Природные источники алканов. Методы синтеза алканов из алкенов, алкинов. Алкилгалогенидов, металлоорганических соединений, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот.

Химические свойства алканов. Галогенирование алканов. Механизм реакции. Регионаправленность галогенирования разветвленных алканов. Относительная стабильность алкильных радикалов.

2.2. Циклоалканы (алициклы) и их производные. 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.

Строение циклопропана, циклобутана, циклопентана и циклогексана.

Конформационный анализ циклогексана. Аксиальные и экваториальные связи в креслообразной конформации циклогексана. Конформеры циклогексана (кресловидная и твист-форма). Конформации моно- и дизамещенных производных циклогексана.

Методы синтеза циклопропана, циклобутана и их производных. Особенности химических свойств соединений с трехчленным циклом. Синтез соединений ряда циклопентана и циклогексана. Реакции расширения и сужения цикла при дезаминировании первичных аминов (Демьянов).

3. Алкены, полиены и кумулены.

3.1. Алкены. Природа двойной углерод-углеродной связи, sp^2 -гибридизация атома углерода. Геометрическая изомерия. Цис-, транс- и Z-, E-номенклатура.

Методы синтеза алкенов из алкилгалогенидов и спиртов. Стереоселективное восстановление алкинов. Синтез алкенов термолизом четвертичных аммониевых солей (Гофман), N-оксидов третичных аминов (Коуп) и ксантогенатов (Чугаев).

Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора к алкенам (гидроборирование). Механизм и стереохимия. Синтез алканов, спиртов, алкилгалогенидов с помощью бороорганических соединений.

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

син-Гидроксилирование алкенов до диолов. Реагенты гидроксилирования. Механизм син-гидроксилирования.

Радикальные реакции алкенов. Присоединение бромистого водорода, сероводорода и тиолов по кратной связи.

3.2. Алкадиены.

Типы диенов. Сравнение устойчивости диенов разных типов.

1,3-Алкадиены. Методы синтеза сопряженных диенов. Крекинг алканов, дегидратация диолов. Кросс-сочетание как метод синтеза 1,3-диенов. Строение бутадиена-1,3, сопряжение двойных связей. π -МО 1,3-бутадиена.

Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов. МО-аллильной системы. Аллильное участие, аллил-катион. 1,2- и 1,4-Присоединение электрофильных агентов к 1,3-диенам.

3.3 Алены и кумулены.

Особенности пространственного строения, изомеризация. Гидрирование. Электрофильное присоединение к алленам: гидратация, присоединение хлороводорода.

4. Реакции циклоприсоединения и их классификация.

Контроль орбитальной симметрии в термических и фотохимических реакциях [4+2]- и [2+2]-циклоприсоединения. Реакция Дильса-Альдера. Диен и диенофил. о-Хинодимеры в качестве диенов, их генерирование. Типы реакции Дильса-Альдера: карбо-реакция, гетеро-реакция, 1,4-циклоэлиминирование. Ретро-реакция. Стереохимия реакции Дильса-Альдера, эндо-правило.

5. Алкины.

Природа тройной связи, sp-гибридизация. Методы синтеза алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам. Галогенирование и гидрогалогенирование алкинов. Механизм и стереохимия реакции. Восстановление алкинов до цис- и транс-алкенов. Гидратация алкинов. Нуклеофильное присоединение спиртов, синтез виниловых эфиров.

CN кислотность алкинов-1. Получение литиевых, натриевых, магниевых и медных производных алкинов-1. Их применение для синтеза высших алкинов. Конденсация алкинов-1 с альдегидами и кетонами по Фаворскому. Получение пропаргилового спирта и бутин-2-диола-1,4 по Реппе.

Циклоолигомеризация алкинов.

6. Галогеналканы.

Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода на примере галогенуглеводородов.

Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода как метод создания связей углерод-углерод, углерод-галоген, углерод-азот.

Классификация механизмов нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода (S_N1 - и S_N2 -механизмы). Основные характеристики бимолекулярного и мономолекулярного механизмов.

Зависимость механизма реакции от структуры исходного соединения. Понятие нуклеофильности и факторы, определяющие нуклеофильность реагента. Роль растворителя в S_N1 - и S_N2 - процессах.

Реакции нуклеофильного замещения S_N1 -типа. Кинетика, стереохимия.

Примеры реакций: получение аминов, нитрилов, эфиров карбоновых кислот, простых эфиров. Тиоэфиров, алкилгалогенидов, нитросоединений и других классов органических соединений. Амбидентные анионы. Кинетика и стереохимия S_N2 -реакций.

Методы синтеза алкилгалогенидов (алкилхлоридов, бромидов, иодидов и фторидов) из спиртов, алкенов, алканов, других алкилгалогенидов, алкилсульфонатов и др.

Реакции S_N1 типа. Кинетика, стереохимия. Зависимость S_N1 -процесса от природы радикала, уходящей группы и растворителя. Карбокатионы, факторы, влияющие на их устойчивость. Перегруппировки карбокатионов.

Электрофильный катализ в S_N1 -реакциях. Понятие об ионных парах. Типы ионных пар и их роль в реакциях нуклеофильного замещения.

7. Металлоорганические соединения.

Литий- и магнийорганические соединения, их получение из органогалогенидов и металла. Получение литийорганических соединений реакцией органогалогенидов и оловоорганических соединений с литийалкилами. Замещение атома водорода органических субстратов на литий (реакция металлизации).

Реакции литий- и магнийорганических соединений с водой, кислородом, диоксидом углерода, альдегидами, кетонами, сложными эфирами, нитрилами, эпоксидами, орто-эфирами, третичными амидами. Получение алкилбензолов по Вюрцу-Фиттигу.

8. Спирты и простые эфиры.

8.1. 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.

Замещение гидроксильной группы спиртов на галоген под действием галогеноводородов, галогенидов и оксогалогенидов фосфора. Реагенты регио- и стереоселективного замещения гидроксила на галоген. Дегидратация спиртов, образование алкенов и простых эфиров.

Нуклеофильные свойства спиртов. Получение и использование эфиров неорганических кислот (серной и фосфористой) в органическом синтезе.

Окисление первичных и вторичных спиртов до альдегидов и кетонов. Реагенты окисления на базе соединений хрома(VI), механизм реакции. Окисление с помощью

диметилсульфоксида: превращение спиртов и тозилатов в альдегиды и кетоны. Дегидратация спиртов как метод получения простых эфиров.

8.2. Двухатомные спирты. Методы получения. Свойства вициальных диолов. Дегидратация до диенов. Пинакон-пинаколиновая перегруппировка. Окислительное расщепление вициальных диолов (йодная кислота, тетраацетат свинца).

8.3. Простые эфиры. Методы синтеза: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование алкенов, межмолекулярная дегидратация спиртов. Синтез 1,4-диоксана и тетрагидрофурана из диолов. Кислотное расщепление простых эфиров. Образование гидроксипероксидов простых эфиров. Комплексы простых эфиров с кислотами Льюиса, соли триалкилоксония.

8.4. Оксираны. Методы их получения. Раскрытие оксиранового цикла под действием нуклеофильных реагентов. (Механизм реакций, кислотный и основной катализ).

8.5. Реакции элиминирования. Реакции β -элиминирования. Классификация механизмов β -элиминирования. Направление E2 элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Факторы, определяющие направление элиминирования. Стереохимия E2 элиминирования: *син*- и *анти*-процессы. Конкуренция E1 и SN1, E2 и SN2 реакций. Факторы, влияющие на эту конкуренцию. Использование реакций элиминирования в синтетической практике для получения алкенов, алкинов и диенов.

9. Ароматичность.

9.1. 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.

Строение бензола. Формула Кекуле. Современные представления о строении бензола. Молекулярные орбитали бензола. Аннулены. Аннулены ароматические и неароматические. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля для простых моноциклических аннуленов. Конденсированные ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен, азулен. 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. Антиароматичность на примерах циклобутадиена, аниона циклопропена, катиона циклопентадиенилия. Ароматические катионы и анионы C₃-C₉ и методы генерирования этих ионов. Концепция ароматичности для заряженных частиц.

9.2. Свойства ароматических соединений.

Окисление алкилбензолов и конденсированных аренов до карбоновых кислот, альдегидов, кетонов.

Свободно-радикальное галогенирование алкилбензолов.

Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду. Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций ароматического электрофильного замещения. кинетический изотопный эффект. Представление о s - и p -комплексах.

Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения. Арениевые ионы как модель переходного состояния реакции электрофильного замещения. Влияние заместителя на скорость и направление электрофильного замещения. Индуктивные и мезомерные эффекты заместителей. Факторы парциальных скоростей. Согласованная и несогласованная ориентация.

Нитрование ароматических соединений. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и замещенных бензолов. Нитрование бифенила, нафталина и других аренов. Получение полинитросоединений.

Сульфирование ароматических соединений. Сульфирующие агенты. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакциях сульфирования на примере сульфирования фенола и нафталина. Превращения сульфогруппы.

Галогенирование (хлорирование и бромирование) бензола и замещенных производных бензола. Галогенирующие агенты. Галогенирование конденсированных аренов и бифенила. Механизм реакции и природа электрофильного агента.

Введение фтора в ароматические соединения.

Реакции алкилирования аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты, механизм реакции. Полиалкилирование. Реакции изомеризации в процессах алкилирования по Фриделю-Крафтсу. Синтез диарилметанов и триарилметанов.

Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования в о- и п-положения.

Электрофильное формилирование аренов: реагенты формилирования, механизм реакций и применение их в органическом синтезе.

Нуклеофильное ароматическое замещение. Общие представления о механизме ароматического нуклеофильного замещения.

Механизм присоединения-отщепления (S_NAr). Примеры S_NAr реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные s-комплексы Мейзенгеймера и их строение. Использование S_NAr реакций в органическом синтезе.

Механизм отщепления-присоединения на примере превращения галогенбензолов в фенолы и ароматические амины. Методы генерирования и фиксации дегидробензола. Строение дегидробензола.

$S_{Ar}I$ -Механизм ароматического нуклеофильного замещения в реакциях гидролиза катионов арендиазония.

Механизм $S_{RN}I$ в ароматическом ряду и область его применения. Иницирование ион-радикальной цепи.

10. 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. Ацилирование и формилирование аренов.

Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе воды, спиртов и тиолов (кислотный и основной катализ). Защита карбонильной группы.

Получение бисульфитных производных, циангидринов (оксинитрилов) и ацетиленовых спиртов. Взаимодействие карбонильных соединений с аммиаком (уротропин), первичными и вторичными аминами. Енамины, их получение и алкилирование. Оксимы, гидразоны, арилгидразоны. Реакции карбонильных соединений с металлоорганическими реагентами.

Кето-енольная таутомерия кетонов. Кислотный и основной катализ этих реакций.

Енолят-ионы. Методы генерирования енолятов с помощью алколюлятов и амидов щелочных металлов. Применение пространственно затрудненных амидов. Строение енолятов (олигомерные структуры).

Алкилирование енолятов. Влияние полярности растворителя на региоселективность процесса (О- и С-алкилирование). Принцип ЖМКО. Равновесие между а,b- и b,y-енонами. Алкилирование и ацилирование енолят-ионов. Использование формильных (гидроксиметиленовых) производных для региоселективного алкилирования кетонов.

Кето-енольная таутомерия 1,3-дикетонов и 1,3-кетэфиров на примере ацетилацетона и ацетоуксусного эфира. Нитрозирование кетонов и реакция с диоксидом селена.

Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов и алканов. Реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена. Восстановительная димеризация кетонов до вицинальных диолов. Реакции гидридного переноса. Восстановление по Меервейну-Понндорфу-Верлею. Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро (механизм). Перекрестная реакция Канниццаро. Восстановительное аминирование карбонильных соединений.

Восстановление альдегидов и кетонов комплексными гидридами алюминия и бора: литий-алюминийгидрид, борогидрид натрия, алкосоциалюмогидриды.

Окисление карбонильных соединений. Окисление кетонов перекислотами по Байеру-Виллигеру.

Альдольная конденсация, ее механизм. Внутри- и межмолекулярная реакции. Дегидратация альдолей как метод синтеза α,β -ненасыщенных карбонильных соединений. Перекрестная альдольная конденсация ароматических альдегидов или формальдегида с алифатическими альдегидами и кетонами.

Конденсация альдегидов (кетонов) и соединений с "активной метиленовой группой" (Кневенагель).

Аминометилирование альдегидов и кетонов по Манниху. Реакция альдегидов и кетонов с цинковыми производными сложных эфиров (Реформатский). Бензоиновая конденсация ароматических альдегидов, область применения и механизм реакции. Сопряженное присоединение енолятов к α,β -кетонам (реакция Михаэля).

α,β -Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление алиловых спиртов и др. Сопряжение карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения литий-органических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов, аминов, цианистого водорода, галогенородов. Эпоксидирование β -непредельных кетонов по связи $C=C$.

11. Сопряженное присоединение енолятов к α,β -непредельным альдегидам и кетонам. Его региоселективность. Конденсация по Михаэлю. Механизм реакции.

Карбоновые кислоты. Получение карбоновых кислот окислением спиртов, альдегидов, алкенов, алкилбензолов. Гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот. Синтезы на основе металлоорганических соединений. Синтезы на основе малонового эфира. Промышленное получение муравьиной и уксусной кислот.

Строение карбоксильной группы. Образование ассоциатов. Диссоциация карбоновых кислот, зависимость константы диссоциации от природы заместителей.

Реакции карбоновых кислот. Декарбоксилирование, пиролиз солей, галогенирование по Геллю-Фольгарду-Зелинскому. Электролиз солей карбоновых кислот (Кольбе), синтез алкилбромидов и -йодидов по Хундликкеру. Непредельные карбоновые кислоты: акриловая, метакриловая, олеиновая, эллаидиновая. Их свойства и применение. Незаменимые жирные кислоты.

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

Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, оксалилхлорида. Свойства галогенангидридов: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения).

12. Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и алкоголят ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-анионов, реакции кислот с диазометаном, алкоголиз нитрилов. Лактоны и методы их синтеза. Синтез ортоэфиров. Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация, реакции с металлоорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов.

Ангидриды. Методы получения. Реакции ангидридов кислот.

Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов кислот (с помощью P_2O_5 , $SOCl_2$, $POCl_3$). Алкилирование амбидентного цианид-иона. Свойства нитрилов: гидролиз, восстановление комплексами гидридами металлов до аминов и альдегидов, взаимодействие со спиртами, аминами (синтез амидинов), магниевые- и литийорганическими соединениями.

Амиды. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, синтез из нитрилов. Свойства: гидролиз, восстановление до аминов. Дегидратация амидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса.

Сложноэфирная конденсация Кляйзена. Механизм реакции. Перекрестная конденсация сложных эфиров с эфирами щавелевой, угольной кислот или с эфирами ароматических кислот. Внутримолекулярная конденсация сложных эфиров двухосновных кислот по Дикману. Конденсация кетонов со сложными эфирами как метод синтеза 1,3-дикетонов. Синтезы с ацетоуксусным эфиром. Синтезы с малоновым и ацетоуксусными эфирами: получение карбоновых кислот и кетонов.

13. Двухосновные карбоновые кислоты.

Методы синтеза: окислительное расщепление циклоалкенов и циклических кетонов, окисление полиалкилбензолов и конденсированных ароматических соединений. Главные представители: щавелевая, малоновая, янтарная, адипиновая, фталевая, терефталевая кислоты. Промышленные методы получения.

Особенности поведения щавелевой и малоновой кислот. Диэтилоксалат в сложноэфирной конденсации. Декарбоксилирование малоновой кислоты и ее использование в конденсациях с альдегидами (Кневенагель). Малоновый эфир и синтезы на его основе: алкилирование натриевого производного алкилгалогенидами и акцепторами Михаэля. Внутримолекулярная сложноэфирная конденсация (Дикман).

Промышленные методы получения фталевой и терефталевой кислот, фталевого ангидрида. Фталимид: его получение, применение в синтезе первичных аминов и для создания защиты первичной амино-группы.

Малеиновый ангидрид, ацетилендикарбоновая кислота и ее диметиловый эфир как диенофилы.

Нитросоединения. Алифатические и ароматические нитросоединения. Их получение из алкилгалогенидов (амбидентный характер нитрит-иона) и нитрованием аренов. Строение нитро-группы (мезомерия). СH-Кислотность.

Восстановление в амины. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения. Арилгидроксиламины, азокси-, азо-, гидразосоединения). Селективное восстановление нитрогруппы в динитроаренах. Бензидиновая перегруппировка.

14. 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. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре. Алкилирование и ацилирование аминов. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Идентификация и разделение первичных, вторичных и третичных аминов с помощью бензолсульфохлорида (проба Хинсберга). Сульфамидные препараты. Окисление и галогенирование аминов. Получение изонитрилов, их восстановление и гидролиз.

Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце ароматических аминов: галогенирование, сульфирование, нитрование, ацилирование, формилирование. Защита аминогруппы.

Взаимодействие первичных, вторичных и третичных аминов с азотистой кислотой.

Дiazосоединения. Ароматические diaзосоединения. Реакции diaзотирования первичных ароматических аминов. Условия diaзотирования в зависимости от строения амина. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей diaзония. Tetрафторобораты и гексафторофосфаты арендиязония. Стабильные ковалентные формы diaзосоединений. Кислотно-основные равновесия с участием катиона арендиязония.

Реакции ароматических diaзосоединений с выделением азота: замена diaзогруппы на гидроксильную-, циано-, нитрогруппу, фтор (Шиман)-, хлор, бром, йод, и водород.

Реакции diaзосоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и diaзосоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители, pH-индикаторы.

Реакции нуклеофильного замещения в бензольном кольце, активированном diaзогруппой. Diazометан, его строение (структурное родство с N₂O).

15. Фенолы.

Методы получения фенолов из аренсульфокислот (щелочное плавление), арилгалогенидов, солей арендиязония. Получение фенола в промышленности из кумола (изопропилбензола).

Фенолы как HO-кислоты, влияние заместителей на кислотность фенолов. Амбидентный характер фенолят-ионов. С- и O-алкилирование фенолятов. Получение простых и сложных эфиров фенолов.

Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце фенолов: галогенирование, нитрование, сульфирование, нитрозирование, алкилирование, ацилирование, формилирование. Фталейны: фенолфталеин и флуоресцеин. Карбоксилирование щелочных солей фенолов по Кольбе (получение салициловой кислоты). Формилирование фенолов по Реймеру-Тиману (салициловый альдегид).

Понятие о многоатомных фенолах (пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол, флороглюцин).

Окисление фенолов. Получение о- и п-бензохинонов, антрахинона. Окисление 9,10-дигидроксиантрацена (антрагидрохинона) кислородом как пример еновой реакции: промышленное получение перекиси водорода. Ароксильные радикалы.

Гетероциклические соединения. Классификация гетероциклов, их роль в природе и в различных областях производства.

16. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом: фуран, тиофен, пиррол.

Ароматичность пятичленных гетероциклов. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Ориентация электрофильного замещения и ее объяснение. Пиррол как NH-кислота. Пиррол-калий и пиррол-магний галогениды, их реакции с электрофильными реагентами. Пиррол как структурная единица порфиринов. Понятие о строении и биохимической роли хлорофилла и гемоглобина.

Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом: пиридин и хинолин. Пиридин. Ароматический характер пиридина, сравнение с пирролом и бензолом. Пиридин как основание. Реакции с галогеналканами. Реакции электрофильного замещения в пиридине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-Окись пиридина и ее использование в реакции нитрования. Подвижность атома галогена в пиридиновом ядре в реакциях с нуклеофилами.

Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу.

17. 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. Аномеры. Мутаротация. Синтез простых и сложных эфиров глюкозы. Гликозидная гидроксильная группа, понятие о гликозидах.

Дисахариды на примерах мальтозы, целлобиозы и фруктозы. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды.

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

Терпены, терпеноиды. Понятие об основных этапах биосинтеза. Участие КоА и АТФ.

18. Использование защитных групп в органическом синтезе.

Защита карбонильной группы в альдегидах и кетонах: циклические ацетали и тиоацетали. Селективная защита одной из неравноценных карбонильных групп в молекуле.

Защита аминогруппы. Защитные группы.

19. Физические методы исследования в органической химии.

19.1. Общая характеристика физико-химических методов, основанных на взаимодействии излучения с веществом. Спектральные и дифракционные методы.

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

Функциональный анализ на основе характеристических частот: алканы - характеристичность колебаний связей C-H, нехарактеричность колебаний связей C-C; алкены - характеристические частоты, зависимость частоты валентного колебания C=C от различных факторов: алкины, ароматические соединения - характеристические частоты, форма колебаний ароматического кольца, деформационные колебания C-H; карбонильные соединения - характеристические частоты, влияние сопряжения связей C=O с другими кратными связями.

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

19.4. Спектроскопия ЯМР. Магнитные свойства атомных ядер. Ансамбль ядер в статическом магнитном поле. Магнитное экранирование ядер. Константа экранирования и химический сдвиг.

Эталонирование спектров. Условия получения спектров высокого разрешения. Относительные интенсивности сигналов. Шкала химических сдвигов ^1H в органических соединениях. Химические сдвиги ^{13}C для органических молекул.

Химические сдвиги и строение молекул. Характеристичность химических сдвигов, эмпирические правила их оценки по аддитивным схемам.

Основная литература

1. Анализ органических и элементоорганических соединений; учеб.-метод. пособие [Текст] / сост.: Г. Б. Недвецкая, Л. П. Шаулина, А. А. Татарина, Т. В. Мамасева. – Иркутск: ИГУ, 2014. – 93 с.
2. Романовский, Б. В. Основы катализа: учебное пособие [Текст] / Б. В. Романовский. – М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2015. – 172 с.
3. Реутов, О. А. Органическая химия: В 4-х т. Т. 1 [Текст] / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин – М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2014. – 567 с.
4. Реутов, О. А. Органическая химия: В 4-х т. Т. 2 [Текст] / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин – М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2014. – 623 с.
5. Реутов, О. А. Органическая химия: В 4-х т. Т. 3 [Текст] / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин – М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2014. – 544 с.
6. Реутов, О. А. Органическая химия: В 4-х т. Т. 4 [Текст] / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин – М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2014. – 726 с.
7. Смит, В. А. Основы современного органического синтеза. Учебное пособие [Текст] / В. А. Смит, А. Д. Дильман. – М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2014. – 750 с.
8. Титце, Л. Domino-реакции в органическом синтезе [Текст] / Л. Титце, Г. Браше, К. Герике; пер. с англ. – М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2010. – 671 с.
9. Травень, В. Ф. Органическая химия: учебное пособие для вузов: В 3-ех т. Т. 1 [Текст] / В. Ф. Травень. – М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2014. – 368 с.
10. Травень, В. Ф. Органическая химия: учебное пособие для вузов: В 3-ех т. Т. 2 [Текст] / В. Ф. Травень. – М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2014. – 517 с.
11. Травень, В. Ф. Органическая химия: учебное пособие для вузов: В 3-ех т. Т. 3 [Текст] / В. Ф. Травень. – М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2014. – 388 с.

2.2.2 Научная специальность: Физическая химия

1. Поступательное, колебательное и вращательное движение молекул.

Энергия различных видов движения. Особенности колебательных и вращательных спектров поглощения. Описание движения электронов в атоме.

2. Атомная орбиталь.

Квантовые числа. Типы атомных орбиталей. s-, p-, d-орбитали; Гибридизация, ее разновидности.

3. Метод молекулярных орбиталей.

Молекулярные орбитали двухатомных молекул. Классификация орбиталей. Природа химической связи.

4. Особенности кристаллического состояния вещества.

Процессы упорядочения и разупорядочения в веществе. Понятие о симметрии. Трансляционная симметрия. Пространственная решетка. Точечные группы (классы) симметрии. Пространственные группы симметрии. Сингонии. Решетки Бравэ. Символы узлов, рядов,

плоскостей. Индексы Миллера. Эффективные радиусы атомов и ионов. Плотнейшие упаковки и полиэдрические модели. Изоструктурность, изоморфизм и полиморфизм.

5. Первый закон термодинамики.

Теплота и работа. Внутренняя энергия и энтальпия. Функции состояния системы. Законы термохимии.

6. Второй закон термодинамики и его следствия.

Энтропия как функция состояния. Изменение энтропии в различных процессах. Статистический смысл энтропии.

Характеристические функции. Функции Гельмгольца и Гиббса, их свойства. Использование соотношений Максвелла для связи термодинамических параметров системы.

Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов. Уравнение Гиббса-Гельмгольца и его роль в химии. Химические потенциалы, их определение, вычисление и свойства.

7. Условие химического равновесия.

Термодинамический вывод уравнений изотермы и изобары (изохоры) химической реакции. Влияние различных факторов (температуры, давления, примеси инертного газа) на положение равновесия.

Условие гетерогенного равновесия без химических реакций. Правило фаз Гиббса. Фазовые переходы. Однокомпонентные системы и их диаграммы состояния. Полиморфные фазовые превращения. Двухкомпонентные системы и их диаграммы состояния. Методы построения диаграмм состояния.

8. Растворы.

Термодинамические функции смешения для идеальных и неидеальных растворов. Парциальные мольные величины. Растворимость газов и твердых тел.

Коллигативные свойства растворов. Законы Рауля и Генри. Эбуллиоскопия и криоскопия. Осмос.

Растворы электролитов. Основные положения теории Аррениуса. Идеальность и неидеальность растворов электролитов. Понятия средней активности и среднего коэффициента активности.

9. Равновесные электрохимические цепи и их ЭДС.

Формула Нернста и уравнение Гиббса-Гельмгольца. Понятие электродного потенциала. Классификация электродов и электрохимических цепей. Определение коэффициентов активностей и чисел переноса на основе измерения ЭДС. Химические источники тока.

Описание необратимых процессов в термодинамике. Потоки. Термодинамические силы. Соотношения взаимности Онзагера. Неравновесные явления в растворах электролитов. Диффузионный и миграционный потоки. Формула Нернста-Эйнштейна. Удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса и методы их определения.

Плотность тока как мера скорости электродного процесса; поляризация электродов. Механизмы переноса заряда и массы: диффузия, миграция и конвекция. Концентрационная и химическая поляризация. Перенапряжение.

10. Основные понятия химической кинетики.

Скорость химической реакции, основной постулат, порядок и молекулярность. Кинетические уравнения. Методы определения констант скоростей и порядков реакций. Кинетика односторонних реакций. Кинетика обратимых и параллельных реакций. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса.

Теория активных соударений в химической кинетике. Достоинства и недостатки теории соударений. Теория переходного комплекса.

11. Коллоидные системы.

Классификация, образование (получение), электрические свойства, устойчивость. Дисперсные системы: золи, эмульсии, пены, аэрозоли; свойства и применение; коллоидная химия в охране окружающей среды.

12. Адсорбция и адсорбционное равновесие.

Термодинамическая теория адсорбционных равновесий. Практические применения адсорбции.

Поверхностные явления: поверхностная энергия, капиллярные явления и смачивание, поверхностно-активные вещества.

13. Стадийность твердофазных превращений.

Последовательное и параллельное протекание стадий. Индукционный период. Учение о лимитирующей стадии. Законы зародышеобразования. Модели образования и роста зародышей. Диффузионный перенос. Объемная, поверхностная и зернограничная диффузия. Реакции в смесях порошков. Распределение частиц по размерам. Модельные методы изучения реакций типа твердое/твердое и твердое/газ. Модельные представления о механизме реакций твердое/газ. Окисление металлов.

14. Классификация твердофазных материалов по функциональным свойствам.

Ионная проводимость и твердые электролиты. Суперионные проводники. Катионные проводники.

15. Диэлектрики.

Химическая и физическая природа диэлектриков. Наведенная и спонтанная поляризация. Сегнетоэлектрики, пироэлектрики и пьезоэлектрики. Магнитные материалы. Функциональные параметры. Классификация магнитных материалов, основные структуры и свойства (металлы и сплавы, оксиды переходных металлов, шпинели, гранаты, перовскиты, гексаферриты). Области применения, взаимосвязь структуры и свойств. Сверхпроводящие материалы. Традиционные (металлы и интерметаллиды) и высокотемпературные (оксиды) сверхпроводники.

Основная литература

1. Романовский, Б. В. Основы катализа: учебное пособие [Текст] / Б. В. Романовский. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 172 с.
2. Смит, В. А. Основы современного органического синтеза. Учебное пособие [Текст] / В. А. Смит, А. Д. Дильман. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 750 с.
3. Титце, Л. Domino-реакции в органическом синтезе [Текст] / Л. Титце, Г. Браше, К. Герике; пер. с англ. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010. – 671 с.
4. Травень, В. Ф. Органическая химия: учебное пособие для вузов: В 3-ех т. Т. 1 [Текст] / В. Ф. Травень. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 368 с.
5. Травень, В. Ф. Органическая химия: учебное пособие для вузов: В 3-ех т. Т. 2 [Текст] / В. Ф. Травень. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 517 с.
6. Травень, В. Ф. Органическая химия: учебное пособие для вузов: В 3-ех т. Т. 3 [Текст] / В. Ф. Травень. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 388 с.

2.2.3. Научная специальность: Высокомолекулярные соединения

1. Радикальная полимеризация.

Мономеры. Иницирование процесса физическими воздействиями и высокотемпературное химическое иницирование. Иницирование процесса при низких температурах. Окислительно-восстановительные системы иницирования. Реакции переноса цепи, возможности регулирования молекулярной массы. Кинетический анализ процесса. Реакции роста цепи, особенности полимеризации диеновых мономеров. Реакции обрыва цепей.

2. Общие закономерности ионной полимеризации.

Формы существования активных центров. Понятие об ионно-координационных процессах. Катионная полимеризация. Основные мономеры. Способы иницирования катионной полимеризации, понятие о сокатализаторах. Реакции роста цепи, особенности полимеризации диеновых мономеров. Реакции ограничения роста цепи.

3. Анионная полимеризация.

Основные мономеры. Иницирование полимеризации щелочными металлами и их соединениями. Реакции роста цепи под действием соединений щелочных металлов. Роль природы противоиона и полярности среды. Реакции ограничения роста цепи. Понятие о «живых» полимерах. Регулирование молекулярной массы каучуков при ионно-координационной полимеризации.

4. Анионно-координационная полимеризация под действием соединений переходных металлов.

Способы получения катализаторов. Реакции роста цепи при анионно-координационной полимеризации. Механизм стереорегулирования при полимеризации олефинов и диенов.

5. Сополимеризация.

Статистическая сополимеризация, уравнение состава и его анализ. Способы получения чередующихся сополимеров. Особенности химического строения и способы получения блок- и привитых сополимеров.

6. Поликонденсация, ее отличия от полимеризации.

Исходные вещества и влияние их функциональности на строение получаемого полимера. Основы кинетики поликонденсации. Равновесные и неравновесные реакции. Способы проведения и особенности неравновесных процессов. Равновесная поликонденсация, способы ее проведения. Роль деструктивных и обменных реакций, влияние соотношения реагентов. Применение реакций поликонденсации в промышленном синтезе каучуков и других полимеров, применяемых в резиновой промышленности.

7. Химические реакции в полимерах, их классификация.

Реакции полимераналогичных превращений, примеры получения новых полимеров. Различные реакции на основе ненасыщенных каучуков. Модификация синтетических каучуков на стадиях синтеза и переработки. Макромолекулярные реакции, их разновидности. Линейное удлинение цепей. Получение сетчатых полимеров на основе олигомеров. Получение сетчатых полимеров. Реакции вулканизации, их общие закономерности. Возможности вулканизации насыщенных каучуков. Вулканизация каучуков серой, роль ускорителей вулканизации. Возможности вулканизации каучуков с функциональными группами. Реакции деструкции, их разновидности. Механическая и термодинамическая деструкция, их особенности и роль при переработке полимеров. Термоокислительная деструкция и старение полимеров. Провостарители, их типы и механизм действия. Явление синергизма.

8. Классификация полимеров по химическому составу и строению.

Изомерия в полимерных цепях, стереорегулярные полимеры. Конфигурация и конформация макромолекул. Основные модели полимерных цепей: свободносочлененная цепь, цепь с фиксированными углами. Характеристики размеров и формы полимерных цепей. Внутреннее вращение и поворотная изомерия. Полимеры с хиральными центрами. Конформация макромолекул и конформационная энергия.

9. Релаксационные процессы в полимерах, спектр времен релаксации. Взаимосвязь температуры и времени в релаксационном процессе. Уравнение Вильямса-Лэндела-Ферри. Свойства растворов полимеров различных концентраций. Понятие о качестве растворителя. Основы теории растворов, тепловые эффекты и вероятность процесса растворения.

10. Набухание полимеров, влияние природы полимера и растворителя.

Статистическая теория равновесного набухания сетчатых полимеров, расчет плотности цепей сетки. Особенности течения полимеров, аномалии вязкости. Явления тиксотропии и реопексии. Ориентация макромолекул при течении, ньютоновская и эффективная вязкости. Кривые течения полимеров и реологические константы. Влияние температуры и молекулярной массы полимера на его вязкость.

11. Физические состояния полимеров, их основные черты и характер взаимных переходов.

Анализ термомеханической кривой аморфного полимера. Пластификация полимеров и ее виды. Изменение свойств полимеров при пластификации и его причины. Понятие о временных пластификаторах.

12. Надмолекулярные структуры и их типы, понятие о кластерах.

Переходы между состояниями в аморфном полимере. Структурное стеклование. Релаксация напряжения и деформации в полимерах линейного или сетчатого строения. Явление механического гистерезиса.

13. Кристаллическое состояние полимера.

Кинетика процесса кристаллизации и типы образующихся структур. Механические свойства закристаллизованных полимеров.

14. Основы термодинамики высокоэластической деформации.

Природа упругих сил, кинетическая теория высокоэластичности, ее основные предпосылки и выводы. Кинетическая теория высокоэластичности, уравнение для одноосного растяжения. Отклонения от теории Муни-Ривлина и его применение. Высокоэластическое состояние полимеров. Термоэластопласты и сетчатые полимеры. Строение ненаполненного сетчатого эластомера, природа связей, эффективная плотность цепей сетки.

15. Обобщенная схема физических состояний полимеров и переходов.

Понятие о критической молекулярной массе. Особенности поведения полимеров сетчатого строения.

16. Стеклообразные полимеры.

Влияние строения полимера на температуру его стеклования. Механические свойства стеклообразных полимеров, явление вынужденной эластичности.

17. Полимеры с разветвленными макромолекулами.

Виды разветвленности, методы оценки длинноцепочечной разветвленности.

18. Адгезия и аутогезия полимеров.

Понятия и теории. Роль явлений в процессах переработки каучуков и производства резиновых изделий.

19. Проницаемость полимеров.

Проницаемость полимеров по отношению к газам и парам. Влияние природы полимера, газа и температуры.

Основная литература

1. Илиел, Э. Основы органической стереохимии [Текст] / Э. Илиел. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 703 с.
2. Кленин, В. И. Высокмолекулярные соединения [Текст] / В. И. Кленин, И. В. Федусенко. – М.: Лань, 2013. – 512 с.
3. Реутов, О. А. Органическая химия: В 4-х т. Т. 1 [Текст] / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 567 с.
4. Реутов, О. А. Органическая химия: В 4-х т. Т. 2 [Текст] / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 623 с.
5. Реутов, О. А. Органическая химия: В 4-х т. Т. 3 [Текст] / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 544 с.
6. Реутов, О. А. Органическая химия: В 4-х т. Т. 4 [Текст] / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 726 с.
7. Травень, В. Ф. Органическая химия: учебное пособие для вузов: В 3-ех т. Т. 1 [Текст] / В. Ф. Травень. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 368 с.
8. Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия [Текст] / К. Эльшенбройх. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 750 с.

2.2.4. Научная специальность: Химия элементоорганических соединений

1. Теоретические представления о природе химических связей и электронном строении элементоорганических соединений.

Реакционная способность элементоорганических соединений. Классификация элементоорганических соединений (ЭОС). Основные этапы развития химии ЭОС. Ее влияние на теорию химического строения молекулярных систем.

2. Природа химических связей в ЭОС.

Гибридные орбитали и принципы их использования в качественной теории химического строения. Классификация типов химических связей в ЭОС. Природа связи в олефиновых, ацетиленовых, циклопентадиенильных и ареновых комплексах переходных металлов. Кратные связи элемент-углерод и элемент-элемент. Многоцентровые связи.

3. Молекулярные орбитали в олефиновых, аллильных, циклопентадиенильных и ареновых комплексах.

Химические связи в электронодефицитных молекулах (на примерах простейших и полиэдрических гидридов бора и карборанов).

4. Качественные способы оценки стабильности ЭОС.

Правило эффективного атомного номера. Принцип изолобальной аналогии и его приложения.

5. Реакционная способность элементоорганических соединений.

Основные типы реагентов (электрофилы, нуклеофилы, протофилы, радикалофилы, карбеноиды). Классификация основных типов реакций с участием ЭОС. Окислительно-восстановительные превращения металлоорганических соединений.

6. Различия в строении и свойствах ЭОС в газовой, жидкой и твердой фазах.

Роль полярности среды и специфической сольватации. Ионы и ионные пары, их реакционная способность.

7. Физические методы исследования структуры и электронного строения ЭОС.

7.1. ЯМР-спектроскопия в исследовании строения и реакционной способности ЭОС.

Физические и теоретические основы метода. Понятие об основных ЯМР параметрах: химическом сдвиге, константах спин-спинового взаимодействия, временах релаксации. Области применения в химии ЭОС.

7.2. Масс-спектрометрия. Физические и теоретические основы метода. Области применения в химии ЭОС: установление состава и строения молекул, качественный и количественный анализ смесей (хроматомасс-спектрометрия), определение микропримесей, изотопный анализ, измерение термодинамических параметров (энергии ионизации молекул, энергии появления ионов, энергии диссоциации связей), изучение ионно-молекулярных реакций, газофазная кислотность и основность молекул.

7.3. Метод рентгеноструктурного анализа (РСА). Физические и теоретические основы метода. Области применения в химии ЭОС: установление строения молекул и кристаллов, исследование природы химических связей.

7.4. Оптическая спектроскопия (ИК-, УФ-, КР). Физические и теоретические основы методов. Применение в химии ЭОС: установление строения молекул, изучение динамики молекул, измерение концентрации. Применение симметрии при интерпретации экспериментальных спектров.

7.5. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Физические и теоретические основы методов. Применение в химии ЭОС: установление строения радикалов, изучение динамики молекул и механизмов радикальных реакций.

8. Органические производные непереходных элементов.

8.1. Органические производные щелочных металлов (I группа).

Литийорганические соединения, их свойства, строение, методы получения и применение в органическом синтезе.

Органические соединения натрия и калия.

Реакции металлизации. Ароматические анион-радикалы: образование, строение, свойства.

8.2. Органические производные элементов II группы.

Магнийорганические соединения: получение, строение, свойства. Роль растворителя в синтезе магнийорганических соединений. Реакционная способность магнийорганических соединений и их применение в органическом и металлоорганическом синтезе.

8.3. Органические производные элементов XII группы.

Цинк- и кадмийорганические соединения: получение, строение, свойства. Реакция Реформатского.

Органические соединения ртути: получение, строение, свойства. Меркурирование ароматических соединений. Реакция Несмеянова.

Симметризация и диспропорционирование ртутьорганических соединений. Ртутьорганические соединения в синтезе органических производных других металлов и органическом синтезе.

8.4. Органические соединения элементов III группы.

Борорганические соединения. Основные типы соединений, синтез, свойства, реакции. Гидроборирование ненасыщенных соединений, региоселективность реакции. Применение борорганических соединений в органическом синтезе.

Карбораны, металлокарбораны, получение, свойства. Основные типы карборанов. Икосаэдрические карбораны, основные реакции.

Алюминийорганические соединения. Основные типы соединений, синтез, свойства, реакции. Катализаторы Циглера-Натта. Применение алюминийорганических соединений в промышленности и органическом синтезе.

8.5. Органические соединения элементов XIII группы.

Галлий-, индий- и таллийорганические соединения: получение, строение, свойства. Применение таллийорганических соединений в органическом синтезе. Получение полупроводниковых материалов методом газофазного разложения галлий- и индийорганических соединений.

Сравнительная реакционная способность органических производных элементов XIII группы.

8.6. Органические соединения элементов XIV группы.

Кремнийорганические соединения: получение, строение, свойства. Гидросилилирование ненасыщенных производных. Полиорганосилоксаны. Силиловые эфиры. Кремнийорганические соединения в органическом синтезе и промышленности.

Германий-, олово- и свинецорганические соединения. Основные типы соединений, получение, строение, свойства и реакции. Представление о гипервалентных соединениях. Практическое использование органических производных элементов XIV группы.

8.7. Соединения элементов XIV группы с s-связью элемент-элемент: синтез, строение, свойства.

Соединения элементов XIV группы с кратными связями элемент-элемент: синтез, строение, свойства. Проблема двосвязанности в химии. ЭОС непереходных элементов.

8.8. Органические производные элементов XV группы.

Органические производные фосфора и мышьяка, основные типы соединений высшей и низшей степеней окисления, методы синтеза, строение, свойства. Гетероциклические соединения фосфора. Реакция Виттига. Применение органических производных элементов V группы в промышленности, сельском хозяйстве, медицине.

9. Органические производные переходных металлов.

Классификация металлоорганических соединений переходных металлов по типу лигандов, координированных с металлом.

9.1. Карбонильные комплексы переходных металлов.

Основные типы карбониллов металлов. Методы синтеза, строение и реакции. Карбонилат анионы, карбонил галогениды, карбонилгидриды. Природа связи металл-карбонил.

Металлкарбонильные кластеры переходных металлов. Основные типы, получение. Стереохимическая нежесткость: миграция карбонильных, гидридных, углеводородных лигандов и металлического остова. Превращения углеводородов на кластерных карбонилах металлов.

Практическое применение карбониллов металлов.

9.2. Гидридные комплексы переходных металлов.

Основные типы водородных комплексов переходных металлов. Соединения с водородным атомом: моно-, би- и полиядерные. Соединения с терминальным и мостиковым атомами водорода. Соединения с молекулярным водородом: синтез, строение, свойства.

Характер связи металл-водород, ее полярность, возможность диссоциации. Роль водородных комплексов в металлоорганическом синтезе и катализе.

9.3. Карбеновые и карбиновые комплексы переходных металлов. Электронное строение.

Карбеновые комплексы Фишера. Карбеновые комплексы Шрока. Методы синтеза карбеновых комплексов Фишера (по Фишеру, по Лэпперту).

Реакции карбеновых комплексов Фишера (нуклеофильное присоединение к $C(\square)$), депротонирование связей C-H. Роль карбеновых комплексов в катализе (метатезис олефинов).

Использование в тонком органическом синтезе. Реакция Децца. Метатезис циклических алкенов.

9.4. Карбиновые комплексы переходных металлов. Электронное строение.

Карбиновые комплексы Фишера. Карбиновые комплексы Шрока. Синтез карбиновых комплексов действием кислот Льюиса на карбеновые комплексы Фишера. Реакции карбиновых комплексов с нуклеофильными реагентами. Роль карбиновых комплексов в катализе: метатезис и полимеризация алкинов.

10. Комплексы переходных металлов.

10.1. Общая характеристика строения и устойчивости. Различные типы связей металл-лиганд. Структурно нежесткие соединения. Внутренняя динамика молекул.

10.2. Комплексы металлов с олефинами. Типы комплексов с линейными и циклическими моно- и полиолефинами. Методы получения, строение, свойства. Природа связи олефина с металлом.

10.3. Ацетиленовые комплексы. Типы ацетиленовых комплексов. Методы получения, строение, свойства. Моно- и биметаллические комплексы. Ацетилен – винилиденная перегруппировка в координационной сфере металлов как метод синтеза винилиденных комплексов. Ацетиленовые комплексы в катализе.

10.4. Аллильные комплексы. Типы аллильных комплексов. Методы синтеза, строение, реакции. Роль в катализе.

10.5. Циклопентадиенильные комплексы. Типы комплексов. Строение. Металлоцены: ферроцен, никелецен, кобальтоцен. Синтез. Реакционная способность (замещение в лиганде, реакции с разрывом связи металл-кольцо, редокс-реакции). Металлоциклические катионы.

Циклопентадиенильные производные титана и циркония. Типы комплексов. Синтез, применение в катализе процессов полимеризации.

Циклопентадиенилкарбонильные комплексы. Синтез. Химия циклопентадиенил-марганецтрикарбонила (цимантрена).

Циклопентадиенилкарбонильные комплексы железа, кобальта, молибдена.

10.6. Ареновые комплексы. Типы ареновых комплексов. Бис-ареновые комплексы хрома. Методы получения и реакции. Арэнхромтрикарбонильные комплексы. Методы получения и реакции. Применение в органическом синтезе. Катионные ареновые комплексы железа и марганца. Синтез и реакции.

10.7. Би- и полиядерные соединения переходных металлов.

Линейные би- и полиядерные соединения переходных металлов: синтез, строение, свойства. Природа связи металл-лиганд. Соединения с кратными связями металл-металл.

Кластерные (каркасные) соединения переходных металлов. Важнейшие структурные типы кластеров, их минимальные и максимальные размеры. Электронное строение. Свойства и динамика молекул.

11. Каталитические процессы с участием металлоорганических соединений переходных металлов.

Олигомеризация олефинов и ацетиленов. Никелевые комплексы в катализе олигомеризации этилена. Циклоолигомеризация (системы, содержащие никель (0)) и линейная олигомеризация бутadiена (системы, содержащие палладий (0)). Циклическая тримеризация и тетрамеризация ацетиленов (синтез производных бензола и циклооктатетраена).

Полимеризация олефинов: катализаторы Циглера-Натта, полиэтилен, полипропилен. Стереоспецифическая полимеризация бутadiена.

Изомеризация олефинов: миграция двойной связи с участием металлалкильных и металлаллильных интермедиатов. Реакция метатезиса олефинов.

Гомогенное гидрирование: комплексы с молекулярным водородом, механизмы активации водорода, родиевые, кобальтовые и рутениевые катализаторы. Селективное гидрирование. Асимметрическое гидрирование.

Каталитические превращения моноуглеродных молекул; оксо-синтез: кобальтовые и родиевые катализаторы. Синтез Фишера-Тропша. Конверсия водяного газа. Карбонилирование и гидрокарбонилирование.

Окисление олефинов: эпоксидование, катализируемое переходными металлами. Получение ацетальдегида и винилацетата из этилена.

Аллильное алкилирование СН-, NH- и OH- органических соединений в условиях металлокомплексного катализа. Моно-, ди- и полидентатные лиганды. Хиральные лиганды и асимметрический синтез.

Метатезис олефинов и ацетиленов. Реакция кросс-сочетания.

Основные представления биометаллоорганической химии. Понятие о металлоферментах: хлорофилл, цитохромы, ферредоксины, витамин В12, строение и биологические функции. Применение металлоорганических соединений в медицине.

12. Органические соединения f-элементов. Представления об органических соединениях f-элементов. Важнейшие структурные типы, методы синтеза, природа связи, динамика молекул.

Основная литература

1. Анализ органических и элементоорганических соединений; учеб.-метод. пособие [Текст] / сост.: Г. Б. Недвецкая, Л. П. Шаулина, А. А. Татарина, Т. В. Мамасева. – Иркутск: ИГУ, 2014. – 93 с.
2. Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия [Текст] / К. Эльшенбройх. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 750 с.
3. Романовский, Б. В. Основы катализа: учебное пособие [Текст] / Б. В. Романовский. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 172 с.
4. Смит, В. А. Основы современного органического синтеза. Учебное пособие [Текст] / В. А. Смит, А. Д. Дильман. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 750 с.
5. Титце, Л. Domino-реакции в органическом синтезе [Текст] / Л. Титце, Г. Браше, К. Герике; пер. с англ. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010. – 671 с.

2.2.5 Дополнительная литература ко всем разделам

1. Foresman, J. V. Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods [Text] / J. V. Foresman, A. E. Frisch. – 2nd ed. – Pittsburgh: Gaussian Inc, 1996. – 304 с.
2. Афанасьев, Б. Н. Физическая химия [Текст] / Б. Н. Афанасьев, Ю. П. Акулова. – М.: Лань, 2012. – 464 с.
3. Бердетт, Дж. Химическая связь: пер. с англ. [Текст] / Дж. Бердетт. – М.: Мир; Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 245 с.
4. Горшков, В. И. Основы физической химии [Текст] / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 407 с.
5. Бабкин, В. А. Биомасса лиственницы: от химического состава до инновационных продуктов [Текст] / В. А. Бабкин, Л. А. Остроухова, Н. Н. Трофимова; отв. ред. А. А. Семенов; ИрИХ им. А. Е. Фаворского СО РАН. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. – 236 с.
6. Барышок, В. П. Вездесущий животворный кремний; монография [Текст] / В. П. Барышок, М. Г. Воронков. – Иркутск: ИрГТУ, 2014. – 276 с.
7. Бердетт, Дж. Химическая связь: пер. с англ. [Текст] / Дж. Бердетт. – М.: Мир; Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 245 с.
8. Воронков, М. Г. Генезис и эволюция химии органических соединений германия, олова и свинца [Текст] / М. Г. Воронков, К. А. Абзаева, А. Ю. Федорин; ИрИХ им. А. Е. Фаворского СО РАН. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2012. – 214 с.
9. Воронков, М. Г. О химии и жизни: 70 лет идей, исследований и свершений [Текст] / М. Г. Воронков; ИрИХ им. А. Е. Фаворского СО РАН. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2014. – 410 с.
10. Воронков, М. Г. Силаноны. От эфемеров к мономерам, олигомерам и полимерам [Текст] / М. Г. Воронков, С. В. Басенко; ИрИХ им. А. Е. Фаворского СО РАН. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2014. – 142 с.

11. Голобокова, Т. В. Неконденсированные вицинальные триазолы: справ.пособие [Текст] / Т. В. Голобокова, Л. И. Верещагин, Р. Г. Житов, В. Н. Кижняев; отв. ред. А. И. Смирнов. – Иркутск: ИГУ, 2012. – 133 с.
12. Гонсалвес, К. Наноструктуры в биомедицине [Текст] / К. Гонсалвес, К. Хальберштадт, К. Лоренсин, Л. Наир – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 520 с.
13. Горшков, В. И. Основы физической химии [Текст] / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 407 с.
14. Гусарова, Н. К. Химия ацетиленов: Новые главы [Текст] / Н. К. Гусарова, А. И. Михалева, Е. Ю. Шмидт, А. Г. Малькина. – Новосибирск: Наука, 2013. – 368 с.
15. Жауен, Ж. Биометаллоорганическая химия [Текст] / Ж. Жауен. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 496 с.
16. Коваленко, Л. В. Биохимические основы химии биологически активных веществ: учебное пособие [Текст] / Л. В. Коваленко. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014 – 229 с.
17. Кузнецов, Н. Т. Основы нанотехнологии: учебник [Текст] / Н. Т. Кузнецов, В. М. Новоторцев, В. А. Жабрив, В. И. Марголин. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 397 с.
18. Лау, А. К. Нано- и биокомпозиты [Текст] / А. К. Лау, Ф. Хусейн, Х. Лафди. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 392 с.
19. Носова, Э. В. Фторсодержащие азины и бензазины [Текст] / Э. В. Носова, Г. Н. Липунова, В. Н. Чарушин, О. Н. Чупахин. – Екатеринбург: УрО РАН, 2011. – 455 с.
20. Романовский, Б. В. Основы катализа: учебное пособие [Текст] / Б. В. Романовский. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 172 с.
21. Рыжонков, Д. И. Наноматериалы: учебное пособие [Текст] / Д. И. Рыжонков, В. В. Лёвина, Э. Л. Дзидзигури. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 365 с.
22. Семенов, А. А. Биологическая активность природных соединений [Текст] / А. А. Семенов, В. Г. Карцев. – М.: МБФНП, 2012. – 520 с.
23. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений [Текст] / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 557 с.
24. Смит, В. А. Основы современного органического синтеза. Учебное пособие [Текст] / В. А. Смит, А. Д. Дильман. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 750 с.
25. Солдатенков, А. Т. Пестициды и регуляторы роста: прикладная органическая химия [Текст] / А. Т. Солдатенков, Н. М. Колядина, А. Ле Туан. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 223 с.
26. Старостин, В. В. Материалы и методы нанотехнологии: учебное пособие [Текст] / В. В. Старостин. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 431 с.
27. Толстикова, Г. А. Смоляные кислоты хвойных России. Химия, фармакология [Текст] / Г. А. Толстикова, Т. Г. Толстикова, Э. Э. Шульц, С. Е. Толстикова, М. В. Хвостов; НИОХ им. Н. Н. Ворожцова СО РАН. – Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2011. – 395 с.
28. Трофимов, Б. А. Химия пиррола. Новые страницы [Текст] / Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, Е. Ю. Шмидт, Л. Н. Собенина. – Новосибирск: Наука, 2012. – 383 с.
29. Хельвинкель, Д. Систематическая номенклатура органических соединений [Текст] / Д. Хельвинкель. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 232 с.
30. Чернова, С. В. Фармацевтическая химия: учебник для вузов [Текст] / С. В. Чернова; под ред. Г. В. Раменской. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 472 с.
31. Шишкин, Г. Г. Наноэлектроника. Элементы, приборы, устройства: учебное пособие [Текст] / Г. Г. Шишкин, И. М. Агеев. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. – 408 с.
32. Юровская, М. А. Химия ароматических гетероциклических соединений [Текст] / М. А. Юровская. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 208 с.

Интернет-ресурсы

- [Taylor & Francis](#) (журналы издательства)
- [American Chemical Society](#)
- [Thieme Chemistry](#)
- [Wiley Online Library](#)

- Royal Society Chemistry
- Springer
- Sci Finder (Chemical Abstracts Service)
- Web of Science
- Реферативная база данных ГПНТБ СО РАН
- E-library
- ЭБС «Издательство «Лань»

Автор-составитель рабочей программы: Розина С. / Розинский И.Б. /