

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»



«Утверждаю»

Проректор по учебной и
методической деятельности

Н.В. Кармазина

ПРОГРАММА
вступительного испытания для поступления на обучение
по образовательной программе высшего образования – программе
магистратуры по направлению подготовки

04.04.01 Химия

Разработчики программы:

1. Гусев А.Н., доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой общей химии Института биохимических технологий и журналистики ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского».

2. Шульгин В.Ф., доктор химических наук, профессор кафедры общей химии Института биохимических технологий и журналистики ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского».

1. Пояснительная записка

Программа вступительного испытания по программе магистратуры 04.04.01 Химия разработана для поступающих, имеющих право сдавать экзамены в традиционной форме, на базе высшего образования (бакалавриат).

Целью вступительного профессионального испытания является определение уровня знаний и умений, необходимых абитуриентам для овладения ими программ магистратуры по соответствующей специальности и прохождения курса.

Задачи вступительного испытания:

- проверить уровень знаний и умений претендента;
- определить склонности к научно-исследовательской деятельности;
- определить область научных интересов.

При подготовке к вступительным экзаменам поступающий в магистратуру должен в полном объеме изучить все темы и вопросы, предусмотренные программой, воспользовавшись рекомендуемым списком литературы.

Поступающий в магистратуру должен знать:

- основные законы и понятия современной химии;
- основные свойства химических элементов и их соединений;
- химические основы технологических процессов производства важнейших неорганических и органических веществ;
- теоретические основы современной органической химии;
- строение и свойства основных классов органических соединений.

-

-

-

2. СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

Раздел I. ОБЩАЯ ХИМИЯ

Строение атома

Развитие представлений о строении атома. Принципы описания квантовых систем. Волновая функция. Уравнение Шредингера. Понятие о квантовых числах. Радиальная и орбитальная составляющие волновой функции; s, p, d, f-орбитали. Энергетические уровни. Порядок заполнения электронами атомных орбиталей. Принцип Паули. Правило Хунда. Энергетические диаграммы многоэлектронных атомов.

Химическая связь

Основные положения метода валентных связей (МВС). Понятие о гибридизации орбиталей. Основные типы гибридизации, пространственная конфигурация молекул и ионов. Направленность и насыщенность ковалентных связей. Одинарные и кратные связи.

Основные положения метода молекулярных орбиталей (МО ЛКАО). Связывающие, разрыхляющие и несвязывающие орбитали. Двухцентровые двухэлектронные МО. Энергетические диаграммы МО двухатомных гомоядерных молекул, образованных элементами первого и второго периодов. Энергетические диаграммы простейших гетероядерных молекул (CO, NO).

Ионная связь. Ненаправленность и ненасыщаемость ионной связи. Понятие о поляризации ионов. Зависимость поляризуемости и поляризирующего действия катионов и анионов от размеров, величины заряда иона и строения его электронной оболочки.

Природа сил Ван-дер-Ваальса. Водородная связь.

Периодический закон и Периодическая система Д.И. Менделеева

Современная формулировка Периодического закона. Периодичность изменения электронной конфигурации атомов. Полные и неполные электронные аналоги. Короткопериодная и длиннопериодная формы Периодической системы.

Периодически изменяющиеся свойства элементов, их связь со строением электронных оболочек атомов (энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность) закономерности их изменения. Внутренняя и вторичная периодичность.

Строение твердого тела

Энергия и симметрия кристаллической структуры. Элементарная ячейка. Представления о полиморфизме и изоморфизме. Химическая связь в кристаллах (атомная, молекулярная, ионная кристаллическая структура). Молекулярные кристаллы с ионным и ковалентным типом внутримолекулярной связи.

Понятие о зонной теории кристаллического состояния. Зона проводимости, валентная зона, запрещенная зона. Зонная структура диэлектриков (алмаз, хлорид натрия, оксид магния), полупроводников (германий), веществ с металлической проводимостью.

Начала химической термодинамики

Основные понятия химической термодинамики: система, параметры состояния, работа, энергия, теплота.

Внутренняя энергия и ее изменение при химических и фазовых превращениях. Первое начало термодинамики. Энтальпия образования химических соединений. Стандартное состояние. Стандартные энтальпии образования. Тепловые эффекты химических реакций. Термохимические расчеты, основанные на законе Гесса.

Второй закон термодинамики. Энтропия. Зависимость энтропии от температуры. Стандартная энтропия. Изменение энтропии при фазовых переходах и химических реакциях. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца. Критерий самопроизвольного протекания процессов. Химический потенциал, зависимость химического потенциала от концентрации, давления реагентов. Условие химического равновесия. Изотерма химической реакции.

Константа химического равновесия как мера глубины протекания процессов. Использование значений стандартной энтальпии и энтропии для расчета констант равновесия химических реакций. Факторы, влияющие на величину константы равновесия: Сдвиг химического равновесия. Принцип Ле Шателье.

Кинетика и механизм химических реакций

Скорость химической реакции, ее зависимость от природы и концентрации реагентов, температуры. Порядок и молекулярность реакции. Константа скорости, ее зависимость от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. Понятие о теории активных соударений, активированном комплексе в теории абсолютных скоростей реакции. Механизм и кинетика реакций в гомогенных и гетерогенных системах. Цепные и колебательные реакции. Гомогенный и гетерогенный катализ. Автокатализ.

Растворы

Растворы жидкие (водные и неводные), твердые и газообразные. Способы выражения концентрации растворов: массовая доля, молярность, нормальность, моляльность, мольная доля. Влияние на растворимость энергии кристаллической решетки и энергии сольватации. Растворы насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные, концентрированные и разбавленные. Зависимость растворимости от температуры.

Раствор как фаза переменного состава. Понятие о фазовых диаграммах, компонентах, фазах, степенях свободы. Правило фаз Гиббса. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем на примере диаграммы состояния воды.

Коллигативные свойства растворов неэлектролитов и электролитов. Давление пара бинарных растворов. Законы Рауля. Криоскопия и эбулиоскопия как методы определения молярных масс. Осмос и осмотическое давление в неорганических и биологических системах. Законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов неэлектролитов и электролитов. Изотонический коэффициент.

Электролитическая диссоциация. Сильные и слабые электролиты. Степень и константа диссоциации. Факторы, влияющие на степень электролитической диссоциации. Кажущаяся степень диссоциации сильных электролитов. Диссоциация слабых электролитов. Закон разбавления Освальда.

Вода как важнейший растворитель. Константа диссоциации воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель.

Гидролиз и сольволиз солей. Константа равновесия реакции гидролиза. Факторы, влияющие на равновесие реакций гидролиза.

Произведение растворимости плохо растворимых сильных электролитов. Условия осаждения и растворения осадков.

Основные положения протолитической теории Бренстеда-Лоури. Сопряженные кислоты и основания. Константа протолитического равновесия как характеристика силы кислоты и основания.

Электрохимические свойства растворов

Электродный потенциал. Стандартный электродный потенциал. Ряд напряжений. Определение направления окислительно-восстановительных реакций. Уравнение Нернста. Электролиз, электрохимические источники энергии, коррозия как электрохимический процесс.

Координационные соединения

Основные положения координационной теории: центральный атом и лиганды, внешняя и внутренняя сфера, координационное число. Дентатность лигандов. Номенклатура и изомерия координационных соединений.

Природа химической связи в КС. Сочетание электростатического и ковалентного взаимодействия центрального атома (иона) с лигандами. Понятие о кислотах и основаниях Льюиса.

Строение КС с позиций МВС. Низкоспиновые и высокоспиновые комплексы. Гибридизация орбиталей центрального атома при образовании октаэдрических, тетраэдрических и квадратных комплексов.

Основные положения теории кристаллического поля (ТКП). Расщепление d -подуровня центрального атома в кристаллическом поле октаэдрического, тетраэдрического и квадратного комплекса. Низкоспиновые и высокоспиновые комплексы. Параметр расщепления и энергия образования электронной пары. Изменение энергии стабилизации кристаллическим полем в ряду переходных элементов для октаэдрических и тетраэдрических комплексов, образованных лигандами сильного и слабого поля. Связь параметра расщепления с окраской КС. Использование ТКП для объяснения магнитных свойств КС.

Представление о теории поля лигандов. Энергетические диаграммы гексаамминкобальт(III)-катиона и гексафторокобальтат(III)-аниона.

Хелаты. Правило циклов Чугаева.

Пи-комплексы на примере ферроцена.

Раздел II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Первая группа Периодической системы Д.И. Менделеева. Щелочные металлы

Общая характеристика щелочных металлов. Нахождение элементов первой группы в природе. Важнейшие минералы. Получение щелочных металлов в металлическом состоянии из природного сырья. Изменение химической активности в металлическом состоянии в ряду литий-цезий (отношение к воде, кислороду, азоту).

Соединения щелочных металлов с неметаллами: получение, строение, свойства гидридов, галогенидов, сульфидов, нитридов. Изменение термической устойчивости и состава бинарных кислородных соединений. Гидроксиды щелочных металлов. Получение, строение, свойства, применение гидроксида натрия и гидроксида калия.

Строение, свойства, получение и применение солей щелочных металлов. Получение соды (аммиачный и сульфатный метод) и поташа. Каустификация соды. Калийные удобрения. Малорастворимые соли лития, натрия и калия.

Применение щелочных металлов. Биологическая роль соединений щелочных металлов (натрий-калиевый насос, препараты лития, калия и цезия в медицине).

Бериллий, магний, щелочноземельные металлы

(кальций, стронций, барий)

Общая характеристика элементов второй группы. Распространенность бериллия, изотопный состав. Переработка берилла (щелочной, фторидный и сернокислотный способы). Токсичность бериллия и его соединений. Получение и свойства металлического

бериллия, применение в технике бериллия и его сплавов. Гидроксид бериллия, его амфотерность. Соли бериллия и бериллаты, их гидролиз. Основные и комплексные карбонаты бериллия, их свойства. Галогениды бериллия, особенности их строения.

Минералы магния. Получение магния из минерального сырья. Физические и химические свойства металлического магния. Сплавы магния, их значение для современной техники. Оксид и гидроксид магния. Карбонаты магния. Гидролиз растворимых солей магния. Магнезиальный цемент. Получение безводных галогенидов магния. Применение магния и его соединений.

Минералы кальция, стронция и бария. Получение металлического кальция, стронция, бария, их физические и химические свойства. Оксиды и гидроксиды, гидриды щелочноземельных элементов. Гашеная и негашеная известь. Растворимые и нерастворимые соли.

Жесткость воды (временная, постоянная). Уменьшение жесткости воды с помощью комплексонов. Деминерализованная вода (использование ионообменных материалов для очистки воды). Переработка и использование природных соединений кальция (известь, мрамор, мел). Гипс, его свойства. Производство цемента, процессы схватывания и твердения цемента. Геохимическая и биологическая роль щелочноземельных металлов. Токсичность соединений бария. Опасность радиоактивного заражения стронцием-90.

Скандий, иттрий, лантан и лантаниды

Элементы подгруппы скандия: нахождение в природе, физические и химические свойства, основные соединения. Общая характеристика редкоземельных элементов. Строение электронных оболочек атомов, характерные валентные состояния, устойчивые степени окисления. Цериевая и иттриевая подгруппы. Гадолиниевый излом. Лантанидное сжатие. Распространенность РЗЭ, нахождение в природе.

Получение, физические и химические свойства РЗЭ в металлическом состоянии, применение РЗЭ в металлургии в качестве раскислителей и легирующих добавок. Оксиды, гидроксиды, соли РЗЭ. Двойные соли. Комплексные соединения. Комплексные соединения с полидентатными лигандами как основа современных методов разделения и очистки РЗЭ ионообменной хроматографии и экстракции. Разделение смесей РЗЭ дробной кристаллизацией их солей и фракционным осаждением плохо растворимых соединений (гидроксидов, оксалатов, двойных сульфатов). Летучие соединения РЗЭ, перспективы их использования для разделения РЗЭ. Применение соединений РЗЭ (материалы лазерной оптики, магнитные материалы, катализаторы, люминофоры, составная часть ВТСИ материалов).

Титан, цирконий, гафний

Общая характеристика элементов четвертой группы. Минералы титана, циркония и гафния. Валентные состояния элементов четвертой группы.

Металлические титан, цирконий, гафний. Физические и химические свойства, способы получения, очистка методом йодидного рафинирования. Применение металлических титана, циркония, гафния и сплавов на их основе.

Соединения элементов четвертой группы со степенью окисления (IV): оксиды и гидроксиды. Материалы на основе оксидов (IV). Титановые белила. Титанаты, цирконаты, гафнаты, пьезоэлектрики на основе титанатов и цирконатов. Безводные и гидратированные соли четырехвалентных титана, циркония, гафния. Галогениды титана и его аналогов, их получение, строение, свойства, применение. Другие бинарные соединения карбиды, нитриды, сульфиды и материалы на их основе. Пероксосоединения титана(IV). Комплексные соединения четырехвалентных титана, циркония, гафния. Применение соединений титана, циркония, гафния.

Ванадий, ниобий, тантал

Общая характеристика элементов пятой группы. Нахождение в природе. Минералы ниобия и тантала. Валентные состояния элементов пятой группы. Металлические ванадий, ниобий, тантал, их физические и химические свойства, получение, применение. Ванадиевые стали. Соединения элементов пятой группы со степенью окисления (V). Оксиды ванадия, ниобия, тантала(V), получение, свойства. Ванадий(V), ниобий(V) и тантал(V) в водных растворах. Влияние pH среды на состояние ионов элементов пятой группы в водных растворах. Ванадаты, ниобаты, танталаты получение, свойства. Безводные галогениды. Пероксидные соединения ванадия(V). Комплексные соединения ванадия, ниобия, тантала. Изменение устойчивости соединений с высшими и низшими степенями окисления в ряду ванадий -тантал.

Хром, молибден, вольфрам

Общая характеристика элементов шестой группы. Минералы хрома, молибдена, вольфрама. Валентные состояния элементов шестой группы.

Металлические хром, молибден, вольфрам. Физические и химические свойства, способы получения. Кислородные соединения хрома, молибдена, вольфрама со степенью окисления (VI). Оксид хрома(VI), получение, свойства. Кислотно-основное равновесие в водных растворах хроматов. Оксиды молибдена и вольфрама (VI), получение, свойства. Молибденовая и вольфрамовая кислоты. Полимеризация молибденовой и вольфрамовой кислот в подкисленных растворах их солей. Гетерополисоединения на основе

молибденовой и вольфрамовой кислот, получение, строение, свойства и применение. Соединения, содержащие хром, молибден, вольфрам в низших степенях окисления.

Производные хрома(II) оксид, гидроксид. Получение солей хрома(II) хлорида, сульфата, ацетата. Восстановительные свойства соединений двухвалентного хрома.

Соединения хрома (III) оксид, гидроксид. Соли трехвалентного хрома и хромиты. Гидратная изомерия солей хрома (III). Комплексные соединения и двойные соли хрома (III).

Кислородные соединения молибдена и вольфрама в низших степенях окисления: оксиды, молибденовые и вольфрамовые "сини", вольфрамовые бронзы. Галогениды хрома, молибдена, вольфрама. Изменения состава высшего галогенида в ряду хром - вольфрам. Оксогалогениды (хлористый хромил). Пероксидные соединения хрома: надхромовая кислота, надхроматы.

Марганец, технеций, рений

Общая характеристика элементов седьмой группы. Минералы марганца. Валентные состояния марганца, технеция, рения. Получение металлических марганца, технеция, рения. Свойства и применение металлического марганца и его сплавов.

Соединения, содержащие элементы седьмой группы в высших степенях окисления. Марганцовая и марганцовистая кислоты, перманганаты и манганаты: получение, свойства, применение. Окислительно-восстановительные реакции соединений марганца(VII) и (VI). Влияние на окислительно-восстановительный процесс концентрации ионов водорода в водных растворах. Пертехнаты и перренаты, состав и свойства. Соединения марганца(V).

Соединения марганца(IV). Оксид марганца(IV), строение, свойства. Соли марганца(IV) и манганиты получение, свойства. Окислительно-восстановительные реакции с участием марганца(IV).

Соединения, содержащие элементы седьмой группы в низших степенях окисления. Марганец(II) и (III). Оксиды, гидроксиды, их получение, свойства.

Железо, кобальт, никель

Общая характеристика железа, кобальта, никеля. Минералы железа, кобальта, никеля. Получение железа восстановлением железных руд водородом или оксидом углерода(II). Доменный процесс получения чугуна. Выплавка стали и сплавов.

Физические и химические свойства металлического железа. Получение кобальта и никеля из сульфидных руд. Свойства и применение металлических кобальта, никеля.

Валентные состояния элементов триады железа. Изменение устойчивости соединений с низшими и высшими степенями окисления в ряду железо - никель.

Соединения железа в различных степенях окисления. Проблема получения железа(VIII). Ферраты как производные железа(VI). Получение и свойства ферратов. Соединения железа(III). Оксиды, содержащие ионы Fe^{3+} : оксид железа(III), смешанные оксиды. Соли железа(III), их гидролиз. Гидроксид железа(III). Получение и свойства ферритов, их применение. Соединения железа(II). Оксид, получение и свойства. Гидроксид железа(II). Соли железа(II). Соль Мора. Карбонаты железа(II).

Комплексные соединения железа(II) и (III) с неорганическими и органическими лигандами. Влияние комплексообразования на окислительно-восстановительные процессы в растворах, содержащих железо(II) и железо(III). Комплексные соединения железа с оксидом углерода(II) (карбонилы) и циклопентадиеном (ферроцен). Роль железа в биологических процессах (гемоглобин, питание растений).

Соединения кобальта (II) и (III). Оксиды, гидроксиды. Средние и основные соли кобальта(II). Фторид кобальта(III). Сравнение устойчивости комплексных соединений кобальта(II) и (III). Условия стабилизации кобальта(III) в комплексных соединениях, оксидах, фторидах. Карбонилы кобальта. Применение соединений кобальта.

Соединения никеля(II). Оксид, гидроксид. Соли никеля(II). Комплексные соединения никеля(II), их строение. Карбонил никеля. Соединения никеля(III). Применение соединений никеля.

Платиновые элементы

Общая характеристика платиновых элементов. Самородная платина. Извлечение элементов группы платиновых металлов из руд. Физические и химические свойства металлов, их применение. Закономерности в изменении устойчивости характерных степеней окисления в соединениях платиновых элементов. Соединения рутения и осмия в степени окисления (VIII). Соли родия(III) и иридия(III). Соединения палладия(II), платины(II) и (IV). Гексахлороплатиновая кислота и ее соли. Фториды платины. Значение комплексных соединений в химии платиновых элементов. Строение и свойства комплексов платины(IV) и (II).

Медь, серебро, золото

Общая характеристика элементов. Причины нахождения в природе золота, серебра и меди в самородном состоянии. Медные руды, принципы переработки сульфидных медных руд и рафинирования меди. Переработка природных соединений серебра. Извлечение серебра из отходов переработки полиметаллических руд. Принципы металлургии золота. Физические и химические свойства металлических меди, серебра, золота. Понятие о пробе. Применение меди, серебра и золота, а также их сплавов.

Соединения меди(II) и (I). Оксиды, гидроксиды. Диспропорционирование меди(I). Соли меди(II) и (I): получение, свойства, гидролиз. Важнейшие комплексные соединения меди(II) и (I), их состав и строение. Соединения меди(III): купраты; периодаты и теллулаты меди(III). Применение соединений меди. Медь(II,III) - составная часть материалов со свойствами ВТСП. Медь(II) - важнейший биометалл. Токсичность соединений меди.

Соединения серебра(I): оксид, гидроксид, растворимые и нерастворимые соли. Галогенидные, аммиачные и тиосульфатные комплексные соединения серебра(I), получение, строение, устойчивость, свойства. Принципы процессов фотографирования и серебрения. Условия стабилизации серебра в степени окисления(II).

Оксиды золота(I) и (III), их гидраты. Ауранты. Соли и комплексные соединения золота, их состав, строение, свойства. Изменение характерных степеней окисления в ряду медь - золото.

Цинк, кадмий, ртуть

Общая характеристика. Особенности строения электронных оболочек атомов цинка, кадмия, ртути.

Минералы цинка, сульфидные полиметаллические руды кадмия и ртути. Физические и химические свойства цинка, кадмия, ртути. Получение и применение металлических цинка, кадмия, ртути и их сплавов. Амальгамы.

Изменение типа связи в соединениях двухвалентных цинка, кадмия, ртути. Амфотерность цинка(II). Комплексные соединения цинка(II), кадмия(II), ртути(II): получение, состав, устойчивость. Амидные соединения ртути. Соединения ртути(I): оксид, гидроксид, получение, строение, свойства. Диспропорционирование ртути(I). Соли ртути(I). Каломель. Применение соединений цинка, кадмия, ртути.

Цинксодержащие ферменты (на примере карбоангидразы, карбоксипептидазы), их биологическая роль. Токсичность соединений кадмия и ртути. Способы устранения заражения помещений металлической ртутью.

Бор, алюминий, галлий, индий, таллий

Общая характеристика бора. Причина преобладания у бора неметаллических свойств. Минералы бора. Использование бора в ядерной энергетике.

Получение бора, его физические и химические свойства. Соединения бора с металлами и неметаллами. Нитрид бора, гексагональный и кубический (боразон). Галогениды бора. Неорганические полимеры на основе соединений бора. Тетрафторборная кислота, ее соли. Боразол - аналог бензола.

Получение, строение, свойства диборана (трехцентровая двухэлектронная связь). Кислородные соединения бора. Оксид бора(III). Борные кислоты, их соли. Получение, строение буре, ее гидролиз. Переработка буре в борную кислоту. Сложные эфиры борной кислоты.

Применение соединений бора.

Общая характеристика алюминия. Минералы алюминия. Переработка боксита в оксид алюминия. Роль алюмосиликатов в неживой природе (цеолиты, глины).

Производство металлического алюминия. Физические и химические свойства алюминия. Сплавы алюминия, их применение.

Оксид алюминия(III). Искусственные рубины. Гидроксид алюминия, "старение" за счет процессов оляции и оксоляции. Гидролиз солей алюминия и алюминатов. Комплексные соединения и двойные соли алюминия. Получение и строение безводных галогенидов алюминия. Диагональное сходство свойств соединений бериллия и алюминия.

Гидрид алюминия и гидридоалюминаты щелочных элементов. Применение соединений алюминия.

Общая характеристика элементов подгруппы галлия. Галлий, индий, таллий - рассеянные элементы. Физические и химические свойства металлических галлия, индия, таллия, их получение и применение.

Валентные состояния элементов подгруппы галлия. Изменение устойчивости соединений, содержащих галлий, индий и таллий в степени окисления(III) и (I). Способы получения одно и трехвалентных галлия, индия и таллия. Особенности окислительно-восстановительных свойств соединений таллия. Сходство соединений таллия(I) и соединений рубидия, с одной стороны, и серебра(I) - с другой.

Амфотерность оксидов и гидроксидов трехвалентных галлия, индия, таллия. Соли и комплексные соединения галлия, индия, таллия. Применение соединений галлия, индия, таллия в полупроводниковой технике. Арсенид галлия как основа нового поколения полупроводников. Токсичность соединений таллия.

Углерод, кремний

Общая характеристика углерода. Особенности электронного строения атома углерода, обуславливающие уникальную способность этого элемента образовывать связи С-С различной кратности и связи с атомами других элементов-неметаллов. Многообразие органических и неорганических соединений углерода, валентные формы углерода. Распространенность и изотопный состав. Использование изотопа ^{14}C для определения возраста археологических объектов. Формы нахождения углерода в природе.

Кристаллическая структура алмаза и графита. Искусственные алмазы и графит. Карбин. Фуллерены. Применение алмазов, графита, сажи. Активированный уголь как поглотитель газов, паров и растворенных веществ.

Химические свойства углерода. Соединения углерода с металлами и неметаллами. Важнейшие карбиды, их классификация по типу химической связи. Карбиды серы (сероуглерод), азота (дициан), кремния (карборунд), железа, вольфрама, гафния, тория. Применение карбидов в технике и химической промышленности в качестве тугоплавких, жаростойких, высокотвердых материалов, составляющих конструкционных материалов, сталей и сплавов, применение в синтезе (карбид кальция и др.)

Синильная кислота, простые и комплексные цианиды. Цианамиды щелочных и щелочноземельных элементов. Роданистоводородная кислота и ее соли.

Кислородные соединения углерода. Оксид углерода(II). Строение молекулы (методы МО и ВС). Получение и свойства оксида углерода(II). Координационные соединения оксида углерода(II) - карбонилы переходных элементов. Фосген как хлорангидрид угольной кислоты. Применение оксида углерода(II) в химической промышленности и в качестве топлива.

Оксид углерода(IV), получение, строение молекулы, физические и химические свойства. Применение углекислого газа. Угольная кислота, ее строение и свойства. Карбонаты, гидрокарбонаты, их термическая устойчивость. Получение и применение карбамида (мочевины).

Общая характеристика кремния. Роль соединений кремния в построении земной коры. Основные кремнийсодержащие минералы: кварц, силикаты, алюмосиликаты (полевой шпат, слюда, асбест, каолин).

Кристаллическая структура кремния. Получение кремния. Физические и химические свойства кремния - простого вещества. Кремний - полупроводник. Соединения кремния с металлами и неметаллами. Силициды, их классификация по типу химической связи, применение. Соединения кремния с галогенами. Гексафторокремниевая кислота, ее соли. Карбид кремния и материалы на его основе.

Соединения кремния с водородом. Строение силанов. Получение, свойства, применение. Различия в термической устойчивости углеводородов и силанов.

Кислородные соединения кремния. Оксид кремния(IV) - полиморфные модификации. Природные разновидности оксида кремния(IV). Кремниевые кислоты. Силикагель, получение, применение. Зо́ль и гель кремниевой кислоты. Силикаты, их гидролиз. Современные представления о строении силикатов. Основные типы структур

силикатов: островные, цепные, слоистые, трехмерные. Искусственные силикаты: стекла, ситаллы, цементы, принципы промышленного получения стекла и цемента.

Оксид кремния(II), получение и свойства.

Германий, олово, свинец

Общая характеристика элементов подгруппы германия. Распространенность германия, олова, свинца. Германий - рассеянный элемент. Минералы олова и свинца.

Получение германия, его физические и химические свойства. Германий как важнейший материал с полупроводниковыми свойствами.

Получение металлического олова из касситерита. Физические и химические свойства олова. Применение олова и его сплавов. Получение металлического свинца, его рафинирование. Физические и химические свойства, применение свинца и его сплавов.

Изменение окислительно-восстановительных свойств соединений, содержащих элементы в степени окисления(IV) и (II), по ряду германий - свинец.

Важнейшие соединения германия(IV): оксид германия, германаты, тетрахлорид германия, гидриды германия(IV). Соединения германия(II).

Важнейшие соединения олова(IV) и (II): их получение, состав, строение, свойства. Оксид олова(IV), оловянные кислоты, станнаты. Оксид и гидроксид олова(II), станниты. Хлориды олова(IV) и (II). Сульфиды олова(IV) и (II), тиостаннаты. Окислительно-восстановительные свойства соединений олова(IV) и (II). Применение соединений олова.

Важнейшие соединения свинца(II) и (IV): оксиды свинца(II) и (IV), сурик, пломбиты, пломбаты. Растворимые и нерастворимые соли свинца(II) и (IV). Свинцовые белила. Галогениды и сульфиды свинца. Комплексные соединения свинца(II) и (IV). Сравнение окислительно-восстановительных, кислотно-основных и комплексообразующих свойств свинца(II) и (IV). Применение соединений свинца: Свинцовые аккумуляторы. Токсичность свинца и его соединений.

Азот, фосфор

Общая характеристика азота. Распространенность и нахождение азота в природе. Строение молекулы азота (методы МО и ВС). Уникальные физические и химические свойства молекулярного азота. Сопоставление энергетических характеристик связей азот-азот, углерод - азот, углерод - углерод. Получение азота в лаборатории и промышленности. Применение молекулярного азота.

Современные методы связывания атмосферного азота (синтез аммиака, оксида азота(II), цианамид кальция, нитрогенильных комплексов).

Аммиак. Строение, физические и химические свойства. Получение аммиака в лаборатории. Сжижение аммиака. Физико-химические условия промышленного синтеза

аммиака. Катализаторы синтеза аммиака. Равновесие взаимодействия аммиака с водой. Гидраты аммиака. Проблема существования гидроксида аммония. Соли аммония, их получение и свойства. Строение катиона аммония. Термическая устойчивость солей аммония - производных важнейших минеральных кислот. Гидролиз солей аммония. Применение аммиака и солей аммония. Аммиакаты как пример комплексных азотсодержащих соединений.

Нитриды с ионной, ковалентной связью, металлоподобные нитриды. Гидразин и гидроксилламин, состав и свойства. Сравнение основных и окислительно-восстановительных свойств аммиака, гидразина и гидроксилламина. Азотистоводородная кислота и ее соли (азиды). Галогениды азота, их свойства.

Кислородные соединения азота. Природа связи азот - кислород.

Состав, строение и закономерности в изменении свойств оксидов азота. Получение оксидов азота. Схема МО для NO. Радикальные реакции NO (взаимодействие с O₂, Cl₂), NO₂ (реакции нитрования органических веществ).

Получение, строение и свойства азотистой и азотной кислот: устойчивость, кислотные и окислительно-восстановительные свойства водных растворов. Зависимость состава продуктов взаимодействия азотной кислоты с металлами от концентраций кислоты и природы металла. Нитриты и нитраты, получение, свойства, их роль в технике.

Общая характеристика фосфора. Распространенность фосфора и формы его нахождения в природе. Валентные состояния фосфора.

Аллотропные модификации фосфора. Условия стабильности белого и красного фосфора. Строение белого и красного фосфора, физические и химические свойства. Свечение фосфора. Взаимодействие фосфора с металлами и неметаллами. Получение и применение красного и белого фосфора в промышленности.

Водородные соединения фосфора. Способы получения фосфина. Соли фосфония, их термическая и гидролитическая устойчивость.

Фосфиды металлов, получение, свойства. Типы химической связи в фосфидах металлов и неметаллов. Галогениды фосфора, оксогалогениды.

Кислородные соединения фосфора - оксиды, кислородсодержащие кислоты. Оксид фосфора(III), получение, строение молекулы, свойства. Фосфористая кислота, получение, строение, свойства. Фосфиты. Фосфорноватистая кислота, получение, строение, свойства. Гипофосфиты. Фосфорноватая кислота, ее соли.

Оксид фосфора(V), получение, строение молекулы, свойства. Получение и взаимные переходы орто, ди(пиро) и метафосфорной кислот. Строение и свойства фосфорных кислот и их солей. Гидролиз фосфатов. Полиметафосфаты. Сравнение

кислотных, окислительно-восстановительных свойств и термической устойчивости кислородсодержащих кислот фосфора(I), (III), (V). Фосфорные удобрения и моющие средства на основе фосфатов. Роль производных фосфорной кислоты в биологических процессах.

Мышьяк, сурьма, висмут

Общая характеристика элементов подгруппы мышьяка. Минералы мышьяка, сурьмы и висмута. Получение мышьяка, сурьмы, висмута из природного сырья. Физические и химические свойства, применение мышьяка, сурьмы, висмута. Сплавы сурьмы и висмута, сплав Вуда.

Валентные состояния мышьяка, сурьмы и висмута. Изменение устойчивости соединений, содержащих элементы подгруппы мышьяка в степени окисления(III) и (V).

Важнейшие соединения мышьяка(V) и (III): оксиды(V) и (III), мышьяковая и мышьяковистая кислоты, арсенаты и арсениты. Сульфиды и тиосоли мышьяка(V) и (III). Проявление амфотерных свойств соединениями мышьяка. Сравнение окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств одготипных соединений мышьяка(V) и (III).

Кислородные соединения сурьмы: оксиды(V) и (III), сурьмяная и сурьмянистая кислоты, антимонаты и антимониты. Сопоставление окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств соединений сурьмы(V) и (III). Состояние сурьмы(V) и (III) в водных растворах. Галогениды сурьмы(V) и (III), их гидролиз. Сульфиды и тиосоли сурьмы(V) и (III).

Важнейшие соединения висмута(III) - оксид и гидроксид, соли и оксосоли, сульфид висмута(III). Состояние висмута(III) в водных растворах. Соединения висмута(V) - висмутаты, их получение и свойства как сильнейших окислителей.

Водородные соединения мышьяка, сурьмы и висмута, получение, строение, свойства. Арсениды, антимониды, висмутиды. Получение, свойства.

Применение соединений элементов подгруппы мышьяка в промышленности. Токсичность соединений мышьяка, сурьмы, висмута.

Кислород

Общая характеристика кислорода. Роль кислорода как самого распространенного элемента в биологических и минеральных процессах на Земле.

Строение молекулы кислорода с позиций методов ВС и МО. Парамагнетизм молекулярного кислорода, физические и химические свойства молекулярного кислорода: Строение иона O^{2+} (метод МО).

Получение кислорода в лаборатории и промышленности. Жидкий кислород. Применение молекулярного кислорода. Важнейшие кислородные соединения - оксиды элементов - металлов и элементов - неметаллов, гидроксиды металлов, кислородсодержащие кислоты и их соли. Типы химической связи в оксидах, гидроксидах, кислородсодержащих кислотах различных элементов. Оксиды элементов - металлов с переменной степенью окисления. Нестехиометрические оксиды. Химические и физические свойства оксидов.

Пероксиды и надпероксиды, их получение, свойства и применение. Строение ионов O_2^- и O_2^{2-} с точки зрения метода МО.

Озон, его свойства, строение, получение. Применение для озонирования воды и воздуха, в качестве окислителя в синтезе. Озоныды, их получение, свойства и применение.

Элементы подгруппы серы - сера, селен, теллур, полоний

Общая характеристика элементов подгруппы серы. Распространенность, формы нахождения в природе элементов подгруппы серы (самородная сера, сульфаты, халькогениды металлов, органические соединения). Биологическая роль селена. Полоний - радиоактивный элемент - металл. Изменение характерных валентных состояний в ряду кислород - теллур.

Аллотропные и полиморфные модификации серы, диаграмма состояний серы. Соединения серы с металлами и неметаллами. Применение серы.

Водородные соединения серы, селена, теллура, химические и физические свойства, получение и применение. Полисульфиды водорода, получение и свойства (полисульфаны). Токсичность водородных соединений серы, селена, теллура. Правила техники безопасности при работе с ними.

Халькогениды металлов (сульфиды, селениды, теллуриды), получение и свойства. Гидросульфиды и полисульфиды металлов. Сульфиды металлов как важнейшее минеральное сырье. Использование халькогенидов металлов в качестве полупроводников.

Кислородные соединения серы, селена, теллура со степенью окисления (IV). Способы получения, строение и свойства оксидов(IV) элементов подгруппы серы. Изменение термической устойчивости и окислительно-восстановительных свойств в ряду оксид серы(IV) - оксид селена(IV) - оксид теллура(IV). Сернистая кислота, строение, получение, свойства. Сульфиты и гидросульфиты, термическая устойчивость, окислительно-восстановительные свойства, гидролиз в водных растворах. Таутомерия гидросульфитиона. Сравнение свойств сернистой, селенистой и теллуристой кислот и их солей.

Хлористый тионил - галогенангидрид сернистой кислоты, получение, строение, свойства.

Тиосернистая, тиосерная, гидросернистая, политионовые кислоты: состав, свойства. Получение, строение и свойства тиосульфата натрия. Гомоядерные цепи в политионатах.

Кислородные соединения серы, селена, теллура со степенью окисления (VI). Изменение термической устойчивости и термодинамических характеристик оксидов (VI) элементов в ряду сера - теллур. Оксид серы(VI), его строение, физические и химические свойства. Физико-химические параметры процесса получения серного ангидрида окислением сернистого газа кислородом.

Серная кислота - важнейшая из минеральных кислот, ее применение. Строение и свойства серной кислоты. Основные принципы промышленных методов получения серной кислоты - контактного и нитрозного. Нитрозилсерная кислота. Олеум. Сульфаты и гидросульфаты. Сравнение свойств серной, селеновой и теллуровой кислот и их солей. Особенности состава и строения ортотеллуровой кислоты.

Сравнение кислотных, окислительно-восстановительных свойств и термической устойчивости серной и сернистой кислот.

Замещение в H_2SO_4 концевых атомов кислорода на серу (тиосульфаты), пероксогруппу (моно и динадсерная кислоты), гидроксильной группы на мостиковый кислород (пиросульфат и полисульфаты), на галоген (SO_2Cl_2 , HSO_3F).

Фтор, хлор, бром, иод, астат

Общая характеристика галогенов. Важнейшие минералы фтора и хлора. Добыча поваренной соли из морской воды. Получение соединений брома из буровых вод, солей иода из морских водорослей.

Изменение энергии связи галоген - галоген и химической активности в ряду двухатомных молекул галогенов. Влияние изменения межмолекулярного взаимодействия по ряду фтор - иод на агрегатное состояние галогенов.

Химические свойства галогенов в молекулярном состоянии, взаимодействие с металлами и неметаллами. Солеобразные галогениды, галогенангидриды. Межгалогенные соединения. Аналогия в химических свойствах галогенов и межгалогенных соединений. Полигалогениды.

Получение галогенов в лаборатории и промышленности. Химические и электрохимические методы. Токсичность галогенов. Правила техники безопасности при работе с галогенами. Применение галогенов в промышленности и технике: в металлургии

(электролиз безводных галогенидов, иодидное рафинирование), в неорганическом и органическом синтезе.

Галогеноводороды, их физические и химические свойства. Изменение в ряду фтороводород - иодоводород прочности и типа связи водород - галоген, термической устойчивости и восстановительных свойств галогеноводородов. Способы получения галогеноводородов. Цепная реакция синтеза хлороводорода. Получение галогеноводородов из солеобразных галогенидов и из галогенангидридов.

Растворы галогеноводородов в воде, изменение силы галогеноводородных кислот в ряду HF - HI.

Соляная кислота как одна из важнейших минеральных кислот, ее свойства, получение в промышленности и применение. Плавиковая кислота, особенности ее строения, применение. Гидрофториды. Травление стекла плавиковой кислотой и газообразным фтороводородом. Техника безопасности при работе с фтороводородом и его растворами.

Кислородные соединения галогенов - оксиды и кислородсодержащие кислоты. Изменение их устойчивости в ряду фтор - иод. Взаимодействие галогенов с водой: сольватация и клатратообразование, гетеролитическое разложение. Изменение состава продуктов этого взаимодействия в ряду фтор - иод.

Хлорноватистая кислота, ее соли - гипохлориты. Жавелевая вода. Хлорная известь. Хлористая, хлорноватая, хлорная кислоты и их соли: хлориты, хлораты, перхлораты. Способы получения. Строение и свойства, применение важнейших кислородсодержащих кислот хлора и их солей. Сопоставление термической устойчивости, силы кислот и окислительно-восстановительных свойств в ряду кислородсодержащих кислот хлора. Оксиды хлора - Cl_2O , ClO_2 , ClO_3 , Cl_2O_7 , их термическая неустойчивость. Оксиды брома и иода.

Кислородсодержащие кислоты брома, иода и их соли, состав, свойства.

Водород

Проблема размещения водорода в Периодической системе. Изотопы водорода. Значение изотопов водорода для ядерной техники. Распространенность водорода, формы его нахождения в природе. Валентные состояния водорода. Размеры атома и ионов.

Молекулярный водород, физические и химические свойства. Атомарный водород. Лабораторные и промышленные способы получения водорода. Хранение водорода. Техника безопасности при работе с водородом. Применение водорода.

Гидриды - соединения водорода с металлами и неметаллами. Гидриды с ковалентным, ионным и промежуточными типами связей. Водородная связь, ее влияние

на строение и свойства водородсодержащих соединений. Гидриды с трехцентровой связью. Растворимость водорода в металлах. Физические и химические свойства гидридов. Получение и применение гидридов.

Вода как важнейшее соединение водорода. Роль воды в биосфере и геосфере. Строение молекулы воды. Ассоциация молекул воды за счет водородных связей. Цепная реакция синтеза воды. Разложение воды под действием радиации (радиолиз) с образованием радикалов гидроксила, пероксида водорода, молекулярного кислорода. Физические и химические свойства обычной и тяжелой воды. Термическая диссоциация воды.

Проблемы очистки воды. Получение химически чистой воды.

Пероксид водорода. Строение, термическая устойчивость и кислотная диссоциация. Окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода. Способы получения и применение пероксида водорода в технике, технологии, медицине.

Надкислоты, соли надкислот. Их строение, свойства и применение на примере надсерных кислот. Пероксиды металлов как производные пероксида водорода.

Инертные (благородные) газы

Особенности электронного строения атомов инертных газов. Неустойчивость двухатомных молекул инертных газов (на примере гелия, метод МО). Физические свойства инертных газов. Нахождение инертных газов в природе, способы разделения их смесей. Дифторид, тетрафторид, гексафторид ксенона. Триоксид ксенона. Перксенатион. Трехцентровая четырехэлектронная связь в соединениях инертных газов. Окислительные свойства фторидных и кислородных соединений ксенона. Фторидные соединения радона и криптона.

Раздел III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Введение

Способы изображения молекул органических соединений, молекулярные, структурные и электронные формулы.

Типы углеродного скелета, ациклические, циклические и гетероциклические соединения. Изомерия. Гомология.

Основные функциональные группы и классы органических соединений.

Основы номенклатуры органических соединений

Заместительная номенклатура ЮПАК. Основные принципы построения названий органических соединений, родоначальная структура, характеристические группы. Названия нефункциональных заместителей, функциональных групп, предельных и

непредельных углеводородных заместителей. Старшинство характеристических групп.

Основные правила составления заместительных названий органических соединений, выбор родоначальной структуры и расстановка локантов, правило наименьших локантов.

Названия основных классов органических соединений, сложных поли- и гетерофункциональных соединений.

Типы связей, промежуточные частицы в органических реакциях. Электронные эффекты. Кислоты и основания.

Углерод, электронная конфигурация; гибридизация углерода в органических соединениях. Типы химических связей в органических соединениях (σ -, π -связь). Физические характеристики связей: энергия, длина, полярность, поляризуемость. Гомолитический, гетероциклический разрыв связей.

Понятие о промежуточных частицах, строение промежуточных частиц (радикалы, карбокатионы, карбанионы).

Электронные эффекты заместителей (индуктивный, мезомерный), их влияние на устойчивость радикалов, карбокатионов и карбанионов. Способы изображения индуктивного и мезомерного эффектов. Резонансные структуры. Примеры групп с $+I$, $-I$, $+M$, $-M$ -эффектами.

Кислоты и основания (Бренстед, Льюис). Сопряженные кислоты и основания: Кислотно-основные равновесия (на примере спиртов, альдегидов, кетонов, кислот и аминов). Константа кислотности (pK_a). Влияние заместителей на кислотность и основность органических соединений.

Стереохимия

Способы изображения пространственного строения молекул с sp^3 -гибридизованным углеродом: клиновидные проекции, "лесопильные козлы", проекции Ньюмена.

Конформации, конформеры. Заслоненная, заторможенная, скошенная конформации.

Асимметрический атом углерода. Оптическая изомерия, оптическая активность: Энантиомеры. Рацематы. Хиральность, условия, необходимые для возникновения хиральности. Конфигурация, отличие от конформации.

Принцип R,S -номенклатуры энантиомеров. Определение порядка старшинства заместителей у асимметрического атома углерода.

Проекция Фишера. Их построение, правила пользования ими (для соединений с одним асимметрическим атомом углерода).

Соединения с двумя асимметрическими атомами углерода. Построение проекций Фишера. Диастереомеры. Мезо-формы.

Изображение молекулы данного соединения с помощью различных проекционных формул. Переход от одной проекционной формулы молекулы к другой.

Пространственная изомерия алкенов. *Цис*-, *транс*- и *E,Z*-номенклатура.

Алканы

Природа С-С и С-Н связей в алканах. Понятие о конформациях и конформерах алканов. Проекционные формулы Ньюмена. Конформации этана, пропана, бутана и высших алканов. Энергетическая диаграмма конформационного состояния молекулы алкана. Природные источники алканов. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литий-диалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот, восстановление карбонильных соединений.

Химические свойства: галогенирование (хлорирование, бромирование, иодирование, фторирование). Сульфохлорирование. Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов. Термический и каталитический крекинг.

Алкены

Природа двойной связи. Геометрическая изомерия (*цис*-, *транс*- и *E,Z*-номенклатура).

Методы синтеза: элиминирование галогеноводорода из алкилгалогенидов, воды из спиртов. Реакции Гофмана, Виттига, стереоселективное восстановление алкинов. Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования. Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов.

Электрофильное присоединение (Ad_E). Общее представление о механизме реакций, π - и σ -комплексы, ониевые ионы. Стере- и региоселективность. Правило Марковникова. Галогенирование: механизм, стереохимия. Процессы, сопутствующие Ad_E -реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Гидрогалогенирование. Гидратация. Промышленный метод синтеза этанола и пропан-2-ола.

Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Региоспецифические гид- робирующие реагенты. Превращение борорганических соединений в алканы, спирты. Окисление алкенов до оксиранов (по Прилежаеву) и до диолов по Вагнеру ($KMnO_4$) и Кирге (OsO_4). Стереохимия гидроксирования алкенов. Озонолиз алкенов, окислительное и восстановительное расщепление озонидов. Исчерпывающее окисление алкенов с помощью $KMnO_4$ или $Na_2Cr_2O_7$ в условиях межфазного катализа.

Радикальные реакции: присоединение бромистого водорода по Харацу (механизм) и аллильное галогенирование по Циглеру.

Карбены - частицы с двухкоординированным атомом углерода. Методы генерирования карбенов и дигалокарбенов. Присоединение синглетных и триплетных карбенов к алкенам. Понятие о карбеноидах. Взаимодействие карбеноидов с алкенами.

Алкины

Природа тройной связи. Методы синтеза алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (Кучеров).

Восстановление алкинов до *цис*- и *транс*-алкенов. Гидроборирование алкинов, синтез алкенов и альдегидов.

С-Н-кислотность ацетилена, понятие о карбанионах. Ацетилениды натрия и меди, магниорганические производные алкинов: их получение и использование в органическом синтезе. Конденсация алк-1-инов с кетонами и альдегидами (Фаворский, Реппе).

Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение.

Алкадиены

Типы диенов. Аллены, сопряженные диены. Методы синтеза 1,3-диенов: дегидрирование алканов, дегидратация 1,4-диолов.

Бутадиен-1,3, особенности строения. Молекулярные орбитали 1,3-диенов. Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов. Аллил-катион. 1,2- и 1,4-Присоединение, энергетический профиль реакции, термодинамический и кинетический контроль.

Реакция Дильса-Альдера с алкенами и алкинами, стереохимия реакции и ее применение в органическом синтезе.

Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода

Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода в алкилгалогенидах, как метод создания связи углерод-углерод, углерод-азот, углерод-кислород, углерод-сера, углерод-фосфор (получение алкилгалогенидов, спиртов, тиолов, простых эфиров, нитросоединений, аминов, нитрилов, сложных эфиров и др.). Классификация механизмов реакций нуклеофильного замещения. Основные характеристики и S_N2 реакций. Энергетический профиль реакций.

Реакции S_N2 -типа. Кинетика, стереохимия, вальденовское обращение. Понятие о нуклеофильности. Влияние природы радикала и уходящей группы субстрата, природы

нуклеофильного агента и растворителя на скорость S_N2 реакций.

Метод межфазного переноса и его использование в органическом синтезе.

Реакции S_N1 -типа. Кинетика, стереохимия, зависимость процесса от природы радикала, уходящей группы, растворителя. Карбокатионы, факторы, определяющие их устойчивость. Перегруппировки карбокатионов. Методы генерирования карбокатионов. Понятие об ионных парах.

Методы получения галогеналканов из алканов, алкенов, спиртов.

Спирты и простые эфиры

Одноатомные спирты. Методы получения: из алкенов, карбонильных соединений, галогеналканов, сложных эфиров и карбоновых кислот.

Свойства спиртов. Спирты, как слабые О-Н кислоты. Спирты, как основания Льюиса.

Замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген (под действием галогеноводородов, галогенидов фосфора, хлористого тионила). Механизм и стереохимия замещения, перегруппировки с гидридным перемещением. Реагенты регио- и стереоспецифического замещения (комплексы трифенилфосфина с галогенами и четыреххлористым углеродом). Дегидратация спиртов.

Окисление первичных спиртов до альдегидов и карбоновых кислот, вторичных спиртов до кетонов. Реагенты окисления на основе хромового ангидрида и двуокиси марганца. Механизм окисления спиртов хромовым ангидридом.

Двухатомные спирты. Методы синтеза. Свойства. Окислительное расщепление 1,2-диолов (иодная кислота, тетраацетат свинца). Пинаколиновая перегруппировка.

Простые эфиры. Методы получения: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование алкенов, межмолекулярная дегидратация спиртов. Свойства простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами. Гидропероксиды. Краун-эфиры. Получение и применение в синтетической практике.

Оксираны. Способы получения. Раскрытие цикла в них под действием электрофильных и нуклеофильных агентов.

Реакции элиминирования

Реакции α - и β -элиминирования. Классификация механизмов β -элиминирования: $E1$, $E2$. Направление элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Стереохимия элиминирования: *син*- и анти-элиминирование. Конкуренция процессов $E2$ и S_N2 , $E1$ и S_N1 . Факторы влияющие на эту конкуренцию.

Использование реакций элиминирования для синтеза алкенов, диенов и алкинов.

Ароматичность. Ароматические углеводороды

Строение бензола. Формула Кекуле. Молекулярные орбитали бензола. Аннулены. Аннулены ароматические и неароматические. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Ароматические катионы и анионы. Конденсированные ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен, азулен и др.. Гетероциклические пяти- и шестичленные ароматические соединения (пиррол, фуран, тиофен, индол, азоль, пиридин, хинолин).

Антиароматичность на примере циклобутадиена, циклопропенил-аниона, катиона циклопентадиенилия.

Получение ароматических углеводородов в промышленности - каталитический риформинг нефти, переработка коксового газа и каменноугольной смолы.

Лабораторные методы синтеза: реакция Вюрца-Фиттига и другие реакции кросс-сочетания, алкилирование бензола и аренов по Фриделю-Крафтсу, восстановление жирноароматических кетонов.

Каталитическое гидрирование аренов, восстановление аренов по Берчу. Реакции замещения водорода в боковой цепи алкилбензолов на галоген. Окисление алкилбензолов и конденсированных ароматических углеводородов до карбоновых кислот.

Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду

Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций, кинетический изотопный эффект в реакциях электрофильного замещения водорода в бензольном кольце. Представление о π - и σ -комплексах. Структура переходного состояния. Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения. Арениевые ионы в реакциях электрофильного замещения. Влияние заместителя на скорость и направление электрофильного замещения. Согласованная и несогласованная ориентация.

Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его производных. Нитрование нафталина, бифенила и других аренов. Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм реакции галогенирования аренов и их производных.

Сульфирование. Сульфлирующие агенты. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакции сульфирования на примере фенола и нафталина. Превращения сульфогруппы.

Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Полиалкилирование. Побочные процессы - изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов. Синтез диарил- и триарилметанов. Триарилметилкатионы, анионы и радикалы. Методы их генерирования и стабильность.

Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования. Формилирование по Гаттерману-Коху и другие родственные реакции.

Нуклеофильное ароматическое замещение

Общие представления о механизме нуклеофильного замещения.

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

Механизм присоединения-отщепления $S_N Ar$, примеры реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей.

S_N1 -Механизм ароматического нуклеофильного замещения в реакциях гидролиза катиона арендиазония.

Альдегиды и кетоны

Методы получения альдегидов и кетонов из спиртов, производных карбоновых кислот, алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование), на основе металлоорганических соединений. Ацилирование и формилирование аренов.

Промышленное получение формальдегида, ацетальдегида (Вакер-процесс) и высших альдегидов (гидроформилирование).

Строение карбонильной группы, ее полярность и поляризуемость. Общие представления о механизме нуклеофильного присоединения по карбонильной группе альдегидов и кетонов. Кислотный и основной катализ. Присоединение воды, спиртов, тиолов. Защита карбонильной группы. Получение бисульфитных производных и циангидринов. Взаимодействие альдегидов и кетонов с илидами фосфора (Виттиг), как метод синтеза алкенов.

Взаимодействие альдегидов и кетонов с азотистыми основаниями. Получение иминов и енаминов. Оксимы, гидразоны, фенилгидразоны. Реакция Кижнера. Реакции альдегидов и кетонов с металлоорганическими соединениями. Синтез спиртов.

Кето-енольная таутомерия. Енолизация альдегидов и кетонов в реакциях галогенирования, изотопного обмена водорода и рацемизации оптически активных кетонов. Кислотный и основной катализ этих реакций.

Кето-енольная таутомерия кетонов, 1,3-дикетонов и 1,3-кетозэфиров. Влияние структурных факторов на положение кето-енольного равновесия и зависимость его от соотношения С-Н и О-Н кислотности кетона и енола. Двойственная реакционная способность енолят-ионов.

Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов в кислой и щелочной

среде, механизм реакций. Направленная альдольная конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых борных енолятов и кремниевых эфиров енолов. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой. Аминометилирование альдегидов и кетонов (Манних). Бензоиновая конденсация.

Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления, восстановление $C=O$ группы до CH_2 -группы: реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена. Ион-радикальная димеризация альдегидов и кетонов. Окисление альдегидов, реагенты окисления. Окисление кетонов перекислотами по Байеру-Веллигеру. Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро (прямая и перекрестная реакции)

α -, β -Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов и др. Сопряжение карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, аминов, цианистого водорода, галогеноводородов. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов (Михаэль).

Восстановление α -, β -непредельных карбонильных соединений.

Карбоновые кислоты

Методы синтеза: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкилбензолов; гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот; синтез на основе метал-лоорганических соединений; синтезы на основе малонового эфира. Получение муравьиной кислоты и уксусной кислот.

Строение карбоксильной группы. Физико-химические свойства кислот: ассоциация, диссоциация, влияние заместителей на кислотность. Галогенирование кислот по Гелло-Фольгарду-Зелинскому. Пиролитическая кетонизация, электролиз по Кольбе, декарбоксилирование по Хундиккеру.

Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, бензоилхлорида. Свойства: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения). Восстановление до альдегидов по Розенмунду и комплексными гидридами металлов. Взаимодействие диазометана с галогенангидридами карбоновых кислот (реакция Арндта-Эйстера).

Ангидриды. Методы получения: дегидратация кислот с помощью P_2O_5 и фталевого ангидрида; ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот.

Кетен. Получение и свойства.

Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот

(механизм), ацилирование спиртов и их алкоголятов ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-ионов, реакции кислот с диазометаном. Методы синтеза циклических сложных эфиров - лактонов.

Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация; взаимодействие с магнием- и литийорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов комплексными гидридами металлов.

Сложноэфирная и ацилоиновая конденсации.

Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе. Кето-енольная таутомерия эфиров β -кетокислот, амбидентный характер енолят-иона.

Амиды. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония. Синтез циклических амидов - лактамов. Свойства: гидролиз; восстановление до аминов, дегидратация амидов. Понятие о секстетных перегруппировках. Перегруппировки Гофмана, Курциуса.

Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов кислот (с помощью P_2O_5 , $SOCl_2$, $POCl_3$), алкилирование амбидентного цианид-иона. Свойства: гидролиз, аммонолиз, восстановление комплексными гидридами металлов до аминов, взаимодействие с магнием- и литий- органическими соединениями.

Двухосновные кислоты. Методы синтеза: окислительное расщепление циклоолефинов и циклических кетонов, окисление полиалкилбензолов. Главные представители: щавелевая кислота, диэтилоксалат в сложноэфирной конденсации. Малоновая кислота: синтезы с малоновым эфиром, реакция Михаэля, конденсации с альдегидами (Кневенагель). Янтарная кислота, ее ангидрид, имид, *N*-бромсукцинимид. Адипиновая кислота. Конденсация Дикмана. Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот как метод синтеза средних макроциклов.

Фталевая и терефталевая кислоты, промышленные методы получения. Фталевый ангидрид, фталимид и его использование в синтезе.

Нитросоединения

Нитроалканы. Методы синтеза из алкилгалогенидов (амбидентный характер нитрит-иона).

Строение нитрогруппы. Кислотность и таутомерия нитроалканов. Реакции нитроалканов с азотистой кислотой. Конденсация с карбонильными соединениями. Восстановление в амины.

Ароматические нитросоединения. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Бензидиновая перегруппировка. Восстановление одной нитрогруппы в

полонитроаренах.

Амины

Методы получения аминов: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Восстановительное аминирование карбонильных соединений. Взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (Лейкарт).

Амины как основания. Сравнение основных свойств алифатических и ароматических аминов. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре. Алкилирование и ацилирование аминов. Защита аминогруппы. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Идентификация и разделение первичных, вторичных и третичных аминов с помощью бензолсульфохлорида (проба Хинсберга). Взаимодействие первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов с азотистой кислотой. Окисление и галогенирование аминов. Реакции электрофильного замещения в бензольном ядре ароматических аминов.

Дiazосоединения

Ароматические diaзосоединения. Реакции diaзотирования первичных ароматических аминов. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей diaзония. Стабильные ковалентные формы diaзосоединений. Кислотно-основные равновесия с участием катиона арендиязония.

Реакции diaзосоединений с выделением азота: замена diaзогруппы на гидроксил-, галоген-, циан-, нитрогруппу и водород.

Реакции diaзосоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и diaзосостав-ляющие, условие сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители.

Фенолы

Фенолы. Методы получения: щелочное плавление аренсульфонатов, замещение галогена на гидроксил, гидролиз солей арендиязония. Кумольный метод получения фенола в промышленности.

Свойства: фенолы как OH-кислоты, влияние заместителей на кислотность фенолов. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре фенолов: галогенирование, сульфирование, нитрование, нитрозирование и алкилирование. Карбоксилирование фенолятов щелочных металлов по Кольбе. Формилирование фенолов по Реймеру-Тиману, механизм образования салицилового альдегида. Формилирование фенолов по Вильсмайеру. Перегруппировка аллиловых эфиров фенолов (Кляйзен).

Окисление фенолов, в том числе пространственно затрудненных. Понятие об ароксильных радикалах.

Хиноны. Получение *o*- и *m*-бензохинонов, антрахинона. Хиноны как диенофилы в реакциях Дильса-Альдера.

Алициклические соединения. Циклоалканы и их производные

Классификация алициклов. Энергия напряжения циклоалканов и ее количественная оценка на основании сравнения теплот образования и теплот сгорания циклоалканов и соответствующих алканов. Типы напряжения в циклоалканах и подразделение циклов на малые, средние циклы и макроциклы. Строение циклопропана, циклобутана, циклопентана, циклогексана. Конформационный анализ циклогексана. Аксиальные и экваториальные связи в конформации "кресло" циклогексана. Конформации моно- и дизамещенных производных циклогексана. Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную способность на примере реакций замещения, отщепления и окисления.

Методы синтеза циклопропана, циклобутана и их производных. Особенности химических свойств соединений с трехчленным циклом. Синтез соединений ряда циклопентана и циклогексана. Синтез соединений со средним размером цикла (ацилоиновая конденсация).

Гетероциклические соединения

Классификация гетероциклов.

Пятичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, тиофен, пиррол. Синтез 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль-Кнорр), взаимные переходы (реакция Юрьева). Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Ориентация электрофильного замещения.

Индол. Синтез производных индола из фенилгидразина и кетонов (Фишер). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование.

Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом.

Пиридин и хинолин. Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру-Миллеру. Пиридин и хинолин как основания. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами.

Окисление и восстановление пиридина и хинолина. Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-Окись пиридина и хинолина и их использование в реакции нитрования. Нуклеофильное

замещение атомов водорода в пиридине и хиолине в реакциях с амидом натрия (Чичибабин) и фениллитием.

Активация метильной группы в 2- и 4-метилпиридинах и хиолинах. 2-Метилпиридины и хиолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.

Аминокислоты, пептиды и белки

Номенклатура аминокислот. Природные аминокислоты. Хиральность аминокислот, образующих протеины. Кислотно-основные амфотерные свойства природных аминокислот.

Синтезы α -аминокислот и разделение рацемических форм. Номенклатура пептидов. Основные принципы синтеза полипептидов; защита аминогруппы и активация карбоксильной группы. Твердофазный синтез пептидов. Общие принципы определения строения пептидов и белков. Первичная, вторичная и третичная структура белков: Понятие о ферментах и ферментативном катализе.

Углеводы

Моносахариды и полисахариды. Классификация и стереохимия моносахаридов: Альдозы (альдотреозы, альдопентозы, альдогексозы) и кетозы. Стереохимия альдоз и кетоз в проекциях Фишера. Циклические полуацетали альдогексоз - глюкопиранозы и глюкофуранозы. α - и β -Аномеры. Формулы Хеуорса для аномерных моносахаридов. Таутомерия циклических и открытых форм в растворах моносахаридов, мутаротация глюкозы, конформации пиранозного цикла. Реакции моносахаридов. Получение гликозидов, как особой формы циклических ацеталей. Синтез простых и сложных эфиров моносахаридов. Окисление альдоз до альдоновых кислот, лактонизация альдоновых кислот. Исчерпывающее окисление моносахаридов иодной кислотой. Образование озаонов при взаимодействии с фенилгидразином.

Дисахариды (биозы): мальтоза, целлобиоза, лактоза, сахароза. Полисахариды - целлюлоза и крахмал.

Физические методы исследования в органической химии

Инфракрасная спектроскопия. Природа ИК спектров, способы их изображения; характеристические частоты поглощения.

Электронная спектроскопия. Природа спектров, типы электронных переходов; понятие о хромофорных группировках, способ изображения УФ спектров.

Спектры протонного магнитного резонанса. Природа, основные характеристики: химический сдвиг, интенсивность, мультиплетность сигналов протонов; спин-спиновое взаимодействие.

Масс-спектрометрия. Основные принципы, молекулярный ион, изотопный состав ионов, основные пути фрагментации важнейших классов органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2001. 743 с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Л.: Химия, 1985. 702 с.
3. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1991, 1994. Ч. 1,2.
4. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Ч. 1- 3.
5. Терней А. Современная органическая химия. Т. 1,2. М., "Мир" 1981 год.
6. Робертс Дж., Кассерио М. Основы органической химии. Т.1,2. М. Мир, 1978 год.
7. Органикум. Т. 1,2. М. "Мир", 1992 год.
8. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М., "Мир", 1974 год.
9. Несмеянов А.Н., Несмеянов А.Н. Начала органической химии. Т. 1,2, М., "Мир", 1974 год.

Дополнительная

1. Хьюи Дж. Неорганическая химия: строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987. 696 с.
2. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. М.: Мир, 1982. Т.1,2. 652 с., 620 с.
3. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов, М.: Бинум, 2008. Т. 1,2.
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. 3е изд. перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1978. 303 с.
5. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. 3е изд. М.: Химия, 1994. 588 с.
6. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1997. 526 с.
7. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991.
8. Керри Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М.:

Химия, 1981.

9. Марч Дж. Органическая химия Т.1-4. М.: Мир, 1987-1988.
10. Рейнгард В., Хофман В. Механизмы химических реакций. М.: Химия, 1979.
11. Казицина Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., МГУ, 1974

