ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА В АСПИРАНТУРУ

по направлению **18.06.01** – Химическая технология

профиль Технология органических веществ (05.17.04)

Настоящая программа является типовой программой вступительного экзамена в аспирантуру по специальности 05.17.04 – технология органических веществ.

Данная программа исходит из того, что соискатель имеет знания в объеме соответствующих программ вуза по специальностям технологии органических веществ. В основу программы положены следующие дисциплины вуза: органическая и физическая химия, теория химико-технологических процессов органического синтеза, химическая технология органических веществ, химическая технология основного органического и нефтехимического синтеза. Соискатель при сдаче вступительного экзамена в аспирантуру по специальности должен показать знания по истории формирования и развития химии и технологии органических веществ, их теоретических основ, основных проблем этой отрасли науки и путей их решения.

При составлении программы учитывали современный уровень состояния технологии органических веществ, необходимость знакомства соискателя с современной литературой по специальности (монографиями, учебными пособиями, справочными руководствами).

ТЕОРИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

# Органические реакции, уравнение реакций. Степень конверсии, выход, селективность, региоселективность. Основные понятия о механизме реакций. Элементарные реакции. Стабильные и нестабильные промежуточные продукты. Активированный комплекс. Кинетика, лимитирующие стадии. Кинетический, термодинамический и орбитальный контроль. Способы установления механизмов органических реакций, критерии их достоверности.

1. Ароматичность. Критерии ароматичности. Ароматические и гетероароматические соединения, особенности строения и реакционной способности.
2. Типы функциональных групп (заместителей). Индуктивный (полярный) эффект. Эффект поля. Эффект сопряжения, полярное сопряжение, гиперконъюгация. Распределение электронной плотности в ароматических ядрах в присутствии электронодонорных и электроноакцепторных заместителей. Применение теории молекулярных орбиталей и теории возмущений для учета эффекта заместителей.
3. Бренстедовская и Люисовская кислотность и основность. Шкалы кислотности и основности. Влияние функциональных заместителей на кислотно-основные свойства органических соединений. Теория жестких и мягких кислот и оснований. Ее применение для интерпретации реакционной способности.
4. Важнейшие реакции электрофильного замещения и их роль в технологии продуктов тонкого органического синтеза. Элементарные реакции и промежуточные интермедиаты в реакциях электрофильного ароматического замещения. Кинетика реакций, лимитирующие стадии. Кинетический изотопный эффект. Влияние заместителей на реакционную способность и направление электрофильного замещения. Относительные скорости реакций, факторы парциальных скоростей. Относительная стабильность σ-комплексов и направление электрофильного замещения (динамический фактор). Влияние различных факторов на реакции электрофильного замещения (стерическое влияние заместителей, размер и активность электрофильной частицы, температура). Реакционная способность замещенных бензола и нафталина, антрахинона.
5. Мономолекулярный и бимолекулярный механизмы нуклеофильного замещения. Нуклеофильность и основность реагентов. Кинетика и катализ. Нуклеофильное замещение сульфогруппы, галогена, аминогруппы, гидроксила. Применение катализаторов межфазного переноса. Аринный механизм. Замещение галогена в неактивированных соединениях. Ион-радикальный механизм. Регио- и стереоспецифичность реакций нуклеофильного замещения. Бидентантные нуклеофилы. Влияние условий проведения процесса на протекание реакций нуклеофильного замещения.
6. Количественная оценка влияния заместителей на скорость органических реакций. Уравнение Гаммета и области его применения. Усовершенствованные варианты корреляционных уравнений и их применение для решения практических задач.
7. Радикалы и их образование. Способы генерации свободных радикалов и их фиксации. Механизмы реакций. цепные радикальные реакции. Соотношение изомеров, образующихся при радикальном ароматическом замещении. Реакции арилирования, гидроксилирования, аминирования, замещения одной функциональной группы на другую.
8. Строение и реакционная способность соединений с карбонильными группами. Кислотный катализ. Присоединение воды, спиртов и других нуклеофилов. Реакции присоединения-отщепления. Стереоселективность реакций присоединения по карбонильной группе.
9. Классификация растворителей. Понятие об общей и специфической сольватации. Теория Мелвина-Хьюза и ее применение для интерпретации влияния общей сольватации. Ионная сила. Влияние ионной силы на скорость химических реакций. Влияние специфической сольватации на реакционную способность органических соединений.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

1. Сульфирование органических соединений. Цель введения сульфогруппы в ароматическое ядро. Сульфирующие агенты. Химическая природа серной кислоты. Механизм реакции сульфирования. Влияние различных факторов на процесс сульфирования. Обратимость реакции сульфирования. Сульфирование ароматических аминов. Сульфирование бензола, фенола, нафталина, 2-нафтола. Сульфирование антрахинона.
2. Реакция нитрования. Нитрующие реагенты. Влияние различных факторов на процесс нитрования. Нитрование нитрующими смесями. Механизм реакции. Нитрование разбавленной азотной кислотой, механизм реакции. Окислительное нитрование (в присутствии ртути) и его механизм. Методы выделения и очистки нитросоединений. Особенности нитрования гидрокси-, аминосоединений, нафталина, антрахинона. Контроль процесса нитрования. Анализ нитросоединений. Реакция нитрозирования. Реагенты. Механизм реакции. Нитрозирование вторичных и третичных аминов. Нитрозирование гидроксисоединений.
3. Реакции галогенирования. Хлорирующие реагенты. Влияние различных факторов на процесс хлорирования (температура, катализатор, освещение, введение инициаторов). Механизм каталитического хлорирования в ядро, механизм хлорирования в боковую цепь. Хлорирование бензола, толуола, фенолов, аминов, нитросоединений, нафталина. Особенности хлорирования антрахинона и его замещенных.
4. Замена сульфогруппы гидроксигруппами. Реакции щелочного плавления ароматических сульфокислот. Щелочные реагенты. Кинетика и механизм реакции. Методы и приемы ведения процесса. Особенности замещения сульфогруппы гидроксигруппой в ряду антрахинона.
5. Классификация реакций восстановления. Восстановление железом в среде электролитов. Каталитическое восстановление ароматических нитросоединений, инициаторы его проведения. Восстановление металлами в кислой среде. Восстановление солями сернистой кислоты. Контроль процессов восстановления. Восстановление металлами в щелочной среде. Бензидиновая перегруппировка. Восстановление растворами сульфидов. Методика частичного восстановления полинитросоединений.
6. Замена галогенов на различные заместители. Различие в подвижности галогенов в ароматическом ядре и боковой цепи. Влияние природы других заместителей и их положение в ядре на подвижность хлора в ароматическом соединении. Каталитические и некаталитические реакции. Механизмы реакций замены на гидрокси- и аминогруппу. Замещение хлора кислородсодержащими группами. Получение фенола из хлорбензола действием гидроксида натрия и паров воды. Замещение хлора алкокси- и арилоксигруппами. Замещение хлора в боковой цепи гомологов бензола.
7. Взаимные превращения гидрокси- и аминосоединений. Превращение ароматических аминов в гидроксисоединения путем кислотного гидролиза и при действии гидросульфитов. Превращение гидроксисоединений в аминосоединения. Реагенты реакций. Границы применяемости сульфитных реакций. 19. Реакция араминирования. Араминирование аминов и гидроксисоединений. Араминирование в присутствии солей сернистой кислоты. Араминирование в ряду антрахинона.
8. Реакция диазотирования. Реагенты, кинетика и механизм реакции. Контроль процесса. Свойства солей диазония. Превращение диазосоединений с выделением азота (замещение диазогруппы атомами водорода и галогена, гидроксильной и цианогруппами и т.д.). Превращение диазосоединений без выделения азота. Реакции азосочетания и восстановление диазосоединений. Механизмы реакций. Стойкие формы диазосоединений.
9. N-алкилирование ароматических аминов. Алкилирующие реагенты. Алкилирование спиртами. Механизм реакции. Алкилирование простыми эфирами, алкилгалагенидами. Введение бензильного остатка, замещенных алкильных групп. Характеристика первичных, вторичных и третичных аминов. Методы их определения и разделения смеси алкиламинов.
10. N-Ацилирование ароматических аминов. Ацилирующие реагенты. Влияние природы ацилирующих реагентов на скорость ацилирования аминов. Временное и постоянное ацилирование. Суть этих процессов.
11. Типы реакций окисления. Реакции окисления без изменения углеродного скелета. Окисление боковой цепи. Получение альдегидов и карбоновых кислот. Получение гидроксисоединений, хинонов и кетонов. Реакции окисления с изменением углеродного скелета. Получение фенола из кумола. Гетерогенное окисление в паровой фазе. Получение фталевого ангидрида, малеинового ангидрида, антрахинона. Окислительный аммонолиз.
12. Общие понятия о реакциях конденсации. Конденсирующие средства. Нециклическая конденсация. Конденсация ароматических соединений с алифатическими альдегидами и кетонами. Введение в ароматическое кольцо хлорметильных групп. Карбоксилирование ароматических соединений. Механизмы реакций. Реакции конденсации с образованием новых циклов. Конденсация с выделение воды, спирта или аммиака. Получение антрахинона, 2-хлор-, 2-метилантрахинона из о-бензоилбензойной кислоты и ее производных. Получение хинизарина, 1-фенил-3-метилпирозолона-5, его сульфокислоты.

Список литературы:

а) основная литература

1. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учеб. пособие для ВУЗов: **/** [Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В.](http://infolibris.ru/books/tema/?author=%D2%E8%EC%EE%F4%E5%E5%E2%20%C2.%D1.,%20%D1%E5%F0%E0%F4%E8%EC%EE%E2%20%CB.%C0.,%20%D2%E8%EC%EE%F8%E5%ED%EA%EE%20%C0.%C2.) 3-е изд., перер. и доп. М., Высш. Шк., 2010. 408 с.
2. Лисицын В.Н- Химия и технология промежуточных продуктов. М.: Химия, 1987, 368 с.
3. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. 4-е изд. М.: Химия.. 1988, 590 с.
4. Тимофеев В.С., Серафимов А.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М., 1992, 432 с.
5. Эфрос Л.С., Квитко И.Я. Химия и технология ароматических соединений в задачах и упражнениях,- Л.: Химия, 1984, 358 с.
6. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1984. 376 с.
7. Воробьев Ю.Г. Технологические схемы производств органических веществ. Иваново, ИГХТУ, 2000.102 с.
8. Кудрик Е.В., Колесников Н.А., Любимцев А.В. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Часть 1. Механизмы органических реакций. / Под ред. Г.П.Шапошникова. Иван. Гос. Хим.-технол. Ун-т. 2004. 156 с.

б) дополнительная литература

1. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Т.3.-Л.:Химия, 1974, 1740 с.
2. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей.- М. Госхимздат, 1955.840 с.
3. Горелик М.В., Эфрос Л.С. Основы химии и технологии ароматических соединений. М.: .Химия, 1992. 640 с.
4. Беккер Г- Введение в электронную теорию органических реакций.- М.: Мир- 1977. ,
5. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991. 448 с.

Программу составил(а) Борисов А.В., к.х.н., доцент

 *ФИО, уч. степень, звание,* *должность*

 Галанин Н.Е., д.х.н., доцент

 *ФИО, уч. степень, звание,* *должность*