

**Российский государственный университет нефти и газа (национальный
исследовательский университет)
имени И.М. Губкина**

**Утверждена проректором
по научной работе
проф. А.В. Мурадовым
31 марта 2019 года**

**П Р О Г Р А М М А
вступительного испытания по направлению 04.06.01 - «Химические науки» для
поступающих в аспирантуру РГУ нефти и газа(НИУ) имени И.М. Губкина
в 2019/2020 уч. году**

Москва 2019

Программа вступительного испытания по направлению 04.06.01 - «Химические науки» разработана на основании требований, установленных паспортами научных специальностей (02.00.03, 02.00.11, 02.00.13), входящих в данное направление.

Вопросы к вступительному экзамену в аспирантуру по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Введение

Настоящая программа базируется на основополагающих разделах органической химии, включая теоретические проблемы строения и реакционной способности органических соединений, методы синтеза основных классов органических веществ, аналитические методы контроля и идентификации химических соединений, информационно-поисковые системы в органической химии, технику экспериментальных исследований и экологические аспекты органического синтеза.

I. Закономерности строения и реакционного поведения органических соединений

1. Химическая связь и строение органических соединений

1.1. Современные представления о природе химической связи.

Электронные представления о природе связей. Типы связей в органической химии. Гибридизация атомов углерода и азота. Электронные эффекты. Электроотрицательность атомов и групп.

Основные положения квантовой химии. Атомные и молекулярные орбитали. Приближение МО-ЛКАО. Метод МО Хюккеля и более строгие квантово-химические методы расчета. Понятие о полуэмпирических методах, основанных на приближении Хартри—Фока (MNDO, AM1, PM3 и др.). Методы *ab initio*. Метод функционала плотности (DFT). Компромиссные подходы (локализованные связи, гибридизация, частичный учет делокализации электронов на примере σ - π приближения).

Теория возмущений МО. Возмущения первого и второго порядков. Индексы реакционной способности. Метод граничных орбиталей. Зарядовый и орбитальный контроль органических реакций.

Понятие о резонансе (сопряжении) в классической и квантовой химии. Сопряжение в методе МО Хюккеля. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Мезоионные соединения. Антиароматичность.

1.2. Стереохимия. Пространственное строение органических молекул. Пространственное взаимодействие несвязанных атомов и групп, вандерваальсовы радиусы.

Понятие о конформации молекулы. Вращение вокруг связей: величины и симметрия потенциальных барьеров. Факторы, определяющие энергию конформеров. Влияние эффектов сопряжения на стабильность конформеров. Номенклатура конформеров. Угловое напряжение и другие типы напряжения в циклических системах. Средние циклы и трансаннулярные взаимодействия. Инверсия циклов и азотсодержащих соединений.

Связь конформации и реакционной способности. Принцип Кертина—Гаммета. Стерический и стереоэлектронный контроль реакций. Стереоселективность и стереоспецифичность.

Пространственное строение этиленовых и диеновых систем. Номенклатура геометрических изомеров. Конформация диенов и триенов. Атропоизомерия.

Энантиомерия. Асимметрия и хиральность. Эквивалентные, энантиотопные и диастереотопные группы; их проявление в химическом поведении молекул в хиральных и ахиральных средах и спектрах ЯМР. Номенклатура оптических антиподов. Неуглеродные атомы как центры хиральности.

Способы получения и разделения энантиомеров. Оптическая чистота и методы ее определения. Определение абсолютной и относительной конфигурации. Понятие о дисперсии оптического вращения и круговом дихроизме.

2. Общие принципы реакционной способности

2.1. Классификация реакций по типу образования и разрыва связей в лимитирующей стадии, по типу реагента и по соотношению числа молекул реагентов и продуктов.

Теория переходного состояния. Гиперповерхность потенциальной энергии, координата и энергетический профиль реакции. Термодинамические параметры активации. Кинетические уравнения основных типов реакций. Методы экспериментального изучения кинетики и механизмов реакций. Метод стационарного состояния (принцип Боденштейна). Постулат Хэммонда.

Эмпирический (экстратермодинамический) подход к реакционной способности. Корреляционные уравнения, принцип линейности свободных энергий Гиббса. Уравнения Гаммета и Тафта. Связь параметров корреляционных уравнений с механизмом реакций.

Принцип ЖМКО; его обоснование на основе теории возмущений МО.

2.2. Количественная теория кислот и оснований. Кислоты Бренстеда и Льюиса. Кислотно-основное равновесие. Понятие рН. Кинетическая и термодинамическая кислотность. Уравнение Бренстеда. Общий и специфический кислотно-основный катализ. Суперкислоты. Функции кислотности. Постулат Гаммета.

2.3. Влияние среды на скорости и равновесие органических реакций. Специфическая и неспецифическая (универсальная) сольватация. Клеточный эффект. Водородная связь. Классификация и шкалы параметров растворителей. Влияние сольватации на скорость и равновесие органических реакций. Уравнения Уинстейна и Грюнвальда, Коппеля-Пальма. Кислотность и основность в газовой фазе.

Ассоциация ионов. Типы ионных пар и доказательства их существования. Влияние ассоциации ионов на их реакционную способность. Уравнение Акри.

Межфазный катализ. Краун-эфиры, криптанды, поданды, катализаторы межфазного переноса. Понятие о супрамолекулярной химии.

2.4. Основные типы интермедиатов.

Карбениевые ионы (карбокатионы). Генерация карбокатионов в растворах и в газовой фазе. Влияние структурных и сольватационных факторов на стабильность карбокатионов. Строение карбокатионов. Понятие о неклассических ионах. Основные типы реакций карбокатионов и области их синтетического использования. Скелетные перегруппировки и гидридные сдвиги в карбокатионах.

Карбанионы и СН-кислоты. Влияние структурных и эффектов среды на стабилизацию карбанионов. Основные реакции карбанионов, анионные перегруппировки. Амбидентные и полидентные анионы. Карбены. Электронная структура, синглетное и триплетное состояние карбенов. Методы генерации карбенов и использование их в органическом синтезе. Нитрены, их генерация, строение и свойства.

Свободные радикалы и ион-радикалы. Методы генерирования радикалов. Электронное строение и факторы стабилизации свободных радикалов. Типы стабильных свободных радикалов. Основы методов ЭПР и ХПЯ. Катион- и анион-радикалы. Методы генерирования и свойства. Основные реакции ион-радикалов. Комплексы с переносом заряда.

3. Основные типы органических реакций и их механизмы

3.1. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Механизмы SN1 и SN2, смешанный ионно-парный механизм. Влияние структуры субстрата и полярности растворителя на скорости и механизм реакции. Анхимерное содействие и синергетическое ускорение, участие соседних групп, перегруппировки в ходе нуклеофильного замещения. Корреляционные уравнения Суэйна—Скотта и Эдвардса.

3.2. Нуклеофильное замещение при кратной углерод-углеродной связи и в ароматическом ядре. Типичные механизмы нуклеофильного замещения у sp^2 -гибридного атома углерода. Винильный катион. Моно- и бимолекулярные процессы нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. Катализ переходными металлами. Нуклеофильное замещение в нитропроизводных бензола. Нуклеофильное замещение водорода (викариозное замещение). Комплексы Мейзенхаймера. Нуклеофильное замещение в ароматических гетероциклах. Кине-замещение.

3.3. Электрофильное замещение у атома углерода. Механизмы замещения SE1, SE2, SEi. Нуклеофильный катализ электрофильного замещения. Влияние структуры субстрата и эффектов среды на скорость и направление реакций. Замещение у олефинового атома углерода и в ароматическом кольце. Генерирование электрофильных реагентов. Правила ориентации и их молекулярно-орбитальная интерпретация. Электрофильное замещение других групп, кроме водорода. Ипсо-замещение. Кинетические изотопные эффекты.

3.4. Реакции элиминирования (отщепления). Механизмы гетеролитического элиминирования E1 и E2. Стереoeлектронные требования и стереоспецифичность при E2-элиминировании. Термическое син-элиминирование.

3.5. Присоединение по кратным углерод-углеродным связям. Электрофильное присоединение. Сильные и слабые электрофилы, механизм и стереохимия присоединения, регио- и стереоселективность реакций. Присоединение к сопряженным системам. Катионная полимеризация олефинов. Нуклеофильное присоединение по кратным связям $C=C$. Механизм процесса. Влияние структуры нуклеофила и субстрата и эффектов среды на скорость и направление реакции. Реакция Михаэля. Анионная полимеризация олефинов.

3.6. Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе: присоединение оснований, включая карбанионы, металлоорганических соединений. Реакция Анри. Кислотный и основной катализ присоединения. Енолизация альдегидов и кетонов. Механизм этерификации кислот и получение ацеталей. Конденсации карбонильных

соединений, карбоновых кислот и их производных. Нуклеофильное присоединение к альд- и кетиминам и карбоний-иммониевым ионам (реакция Манниха).

3.7. Перегруппировки в карбокатионных интермедиатах. Классификация перегруппировок: пинаколиновая и ретропинаколиновая, перегруппировка Демьянова. Перегруппировка Вагнера—Мейервейна. Перегруппировки с миграцией к атому азота (Гофмана, Курциуса, Бекмана). Реакция Байера—Виллигера.

3.8. Радикальные и ион-радикальные реакции присоединения, замещения и элиминирования. Цепные радикальные реакции. Полимеризация, теломеризация, реакции автоокисления. Ингибиторы, инициаторы и промоторы цепных реакций. Редокс-реакции. Электросинтез органических соединений.

3.9. Молекулярные реакции (цис-транс-изомеризация, распад молекул, размыкание циклов). Коарктатные реакции.

3.10. Согласованные реакции. Концепция сохранения орбитальной симметрии и правила Вудворда—Гофмана. Электроциклические реакции, сигматропные перегруппировки. Перициклические реакции (2+2) и (2+4)-циклоприсоединения. 1,3-диполярное циклоприсоединение.

3.11. Двойственная реакционная способность и таутомерия органических соединений. Прототропные и сигматропные перегруппировки. Правило Корнблума. Кето-енольное равновесие. Нитросоединения и нитроновые кислоты, нитрозосоединения и оксимы. Металлотропия.

3.12. Основы фотохимии органических соединений. Синглетные и триплетные состояния, флуоресценция и фосфоресценция, интеркомбинационная конверсия. Основные типы фотохимических реакций. Явление фотохромизма.

4 Принципы современного органического синтеза и установления строения органических соединений

4.1. Выбор оптимального пути синтеза. Принцип ретросинтетического анализа. Линейные и конвергентные схемы синтеза. Синтоны и синтетические эквиваленты. Защита функциональных групп. Методы введения и удаления защитных групп.

4.2. Основные пути построения углеродного скелета.

4.3. Методы введения важнейших функциональных групп и пути перехода от одних функций к другим.

4.4. Элементоорганические соединения (производные фосфора, бора, кремния, меди, лития, магния, олова) в органическом синтезе. Металлокомплексный катализ.

4.5. Использование химических и физико-химических методов для установления структуры органических соединений. Спектроскопия ЯМР, ЭПР, колебательная и электронная спектроскопия, масс- и хромато-масс-спектрометрия. Газожидкостная и жидкостная хроматография, ионообменная и гельпроникающая хроматография, электрофорез. Рентгеноструктурный анализ и электронография. Рефрактометрия.

4.6. Особенности оборудования и методики проведения реакций в гетерофазных и гетерогенных системах. Современные методы обработки реакционных масс, очистки и выделения продуктов. Проведение реакций на твердых носителях. Принципы комбинаторной химии.

4.7. Техника безопасности и экологические проблемы органического синтеза. «Зеленая химия». Термохимия органических реакций. Тепловой взрыв.

5. Использование ЭВМ в органической химии и информатика

5.1. Основные представления о применении неэмпирических и полуэмпирических методов квантово-химических вычислений и расчетов методами молекулярной механики для определения электронного и пространственного строения, конформационного состава, теплот образования, энергий напряжения и активации химических реакций, колебательных и электронных спектров, реакционной способности органических соединений.

5.2. Традиционные средства химической информации и методы их использования. Автоматизированные информационно-поисковые системы.

Понятие об эмпирических корреляциях структура-свойство (QSAR, QSPR). Спектроструктурные корреляции. Машинное планирование и поиск путей синтеза органических соединений. Метод расчленения, выбор трансформов, ретронов и синтонов, способов связывания синтонов друг с другом.

II. Синтетические методы в органической химии и химические свойства соединений

1. Алканы

1.1. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литийдиалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот (Кольбе), восстановление карбонильных соединений.

1.2. Реакции алканов: галогенирование, сульфохлорирование. Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов. Термический и каталитический крекинг. Ионные реакции алканов в суперкислых средах (дейтероводородный обмен и галогенирование).

1.3. Циклоалканы. Методы синтеза и строение циклопропанов, циклобутанов, циклопентанов и циклогексанов. Синтез соединений со средним размером цикла (ацилоиновая конденсация). Типы напряжения в циклоалканах и их подразделение на малые, средние и макроциклы. Конформационный анализ циклогексана, моно- и дизамещенных циклогексанов; аксиальные и экваториальные связи. Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную способность в ряду производных циклогексана на примере реакций замещения, отщепления и окисления. Реакции расширения и сужения циклов при дезаминировании первичных аминов (Демьянов). Сужение цикла в реакции Фаворского (α - галогенциклоалканы).

2. Алкены

2.1. Методы синтеза: элиминирование галогеноводородов из алкилгалогенидов, воды из спиртов. Синтез алкенов из четвертичных аммониевых солей (Гофман), N-окисей третичных аминов (Коуп). Стереоселективное восстановление алкинов. Стереоселективный синтез цис- и транс-алкенов из 1,2-диолюв (Кори, Уинтер). Региоселективный синтез алкенов из тозилгидразонов (Шапиро). Реакция Виттига как региоспецифический метод синтеза алкенов. Основания, используемые в реакции. Стабилизированные и нестабилизированные илиды. Стереохимия реакции. Хемоселективность реакции Виттига. Получение эфиров алкилфосфоновых кислот (Михаэль—Арбузов) и их использование в синтезе алкенов (вариант Виттига—Хорнера—Эммонса). Область применения реакции.

2.2 Реакции алкенов: электрофильное присоединение галогенов, галогеноводородов, воды. Процессы, сопутствующие AdE-реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Гидрокси- и алкоксимеркурирование. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Региоспецифические гидроборирующие агенты. Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Окисление алкенов до оксиранов (Прилежаев). Понятие об энантиомерном эпоксидировании алкенов по Шарплесу (в присутствии изопропилата титана и эфира L-(+)-винной кислоты). Цис-гидроксилирование алкенов по Вагнеру (KMnO₄) и Криге (OsO₄). Окисление алкенов галогеном в присутствии солей серебра: цис-(Вудворт) и транс-(Прево) гидроксилирование. Радикальные реакции алкенов: присоединение бромистого водорода по Харашу, сероводорода и тиолов. Аллильное галогенирование по Циглеру. Внутримолекулярная радикальная циклизация 6-галогеналканов при действии трибутилловогидрида. Гетерогенное гидрирование: катализаторы, каталитические яды. Гидрогенолиз связей углерод-гетероатом. Гомогенное гидрирование: катализаторы, механизм. Региоселективность гомогенного гидрирования. Присоединение синглетных и триплетных карбенов к алкенам. Карбеноиды, их взаимодействие с алкенами.

3. Алкины

3.1. Методы синтеза: отщепление галогеноводородов из дигалогенидов, реакция 1,2-дигидразонов с оксидом ртути (II) и тетраацетатом свинца. Усложнение углеродного скелета алкинов: реакции ацетиленидов натрия и меди, магниорганических производных алкинов. Конденсация алкинов-1 с кетонами и альдегидами (Фаворский, Реппе).

3.2. Реакции алкинов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (Кучеров). Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди.

4. Алкадиены

4.1. Методы синтеза 1,3-диенов: дегидрирование алканов, синтез Фаворского—Реппе, кросс-сочетание на металлокомплексных катализаторах.

4.2. Реакции 1,3-диенов: галогенирование и гидрогалогенирование, 1,2- и 1,4-присоединение. Реакция Дильса—Альдера с алкенами и алкинами, ее типы: карбо-реакция, гетеро-реакция. Диены и диенофилы. о-хинодиметаны в качестве диенов. Катализ в реакции Дильса—Альдера. Стереохимия реакции. Региоселективность [4+2]-циклоприсоединения в случае несимметричных диенов и диенофилов. Ретро-реакция Дильса—Альдера. Применение силоксидиенов в синтезе алициклов и гетероциклов.

5. Спирты и простые эфиры

5.1. Методы синтеза одноатомных спиртов: из алкенов, карбонильных соединений, сложных эфиров и карбоновых кислот.

5.2. Реакции одноатомных спиртов: замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген (под действием галогеноводородов, галогенидов фосфора и хлористого тионила). Реагенты регио- и стереоселективного замещения (комплексы трифенилфосфина с галогенами и четыреххлористым углеродом). Дегидратация спиртов. Окисление

первичных и вторичных спиртов. Реагенты окисления на основе соединений хрома (VI), диоксида марганца и диметилсульфоксида (методы Моффета и Сверна).

5.3. Методы синтеза и реакции двухатомных спиртов. Окислительное расщепление 1,2-диолов (иодная кислота, тетраацетат свинца). Пинаколиновая перегруппировка.

5.4. Методы синтеза простых эфиров: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование спиртов.

5.5. Реакции простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами.

5.6. Гидропероксиды. Краун-эфиры, их получение и применение в синтезе.

5.7. Оксираны. Способы получения. Раскрытие оксиранового цикла под действием электрофильных и нуклеофильных агентов.

6. Альдегиды и кетоны

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

6.2. Реакции альдегидов и кетонов: присоединение воды, спиртов, тиолов. 1,3-Дитианы и их использование в органическом синтезе. Обращение полярности С=О-группы. Получение бисульфитных производных и циангидринов. Взаимодействие альдегидов и кетонов с илидами фосфора (Виттиг) и серы. Взаимодействие альдегидов и кетонов с азотистыми основаниями. Перегруппировка Бекмана. Взаимодействие альдегидов и кетонов с металлоорганическими соединениями. Енамины, их алкилирование и ацилирование. Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов как метод усложнения углеродного скелета. Направленная альдольная конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых и кремниевых эфиров енолов. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой (Кневенагель). Аминометилование альдегидов и кетонов (Манних). Бензоиновая конденсация. Конденсация с нитроалканами (Анри). Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления. Дезоксигенирование альдегидов и кетонов: реакции Клемменсена и Кижнера—Вольфа. Окисление альдегидов, реагенты окисления. Окисление кетонов надкислотами по Байеру—Виллигеру.

6.3. α , β - непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление алиловых спиртов. Реакция 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов, цианистого водорода, галогеноводородов. Эпоксидирование α , β - непредельных кетонов. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов к α , β - непредельным альдегидам и кетонам (Михаэль). Доноры и акцепторы Михаэля. Катализаторы реакции, ее обратимость. Ретро-реакция. Реакции анелирования. Вариант Робинсона. Использование β - хлоркетонов и производных оснований Манниха. α -силилированные винилкетоны (Сторк) и енамины в реакциях анелирования.

7. Карбоновые кислоты и их производные

7.1. Методы синтеза кислот: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкинов, алкилбензолов, гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот, синтез на основе металлорганических соединений, синтеза на основе малонового эфира.

7.2. Реакции карбоновых кислот: галогенирование по Гелю-Фольгардту-Зелинскому, пиролитическая кетонизация, электролиз по Кольбе, декарбоксилирование по Хунсдиккеру.

7.3. Методы получения производных карбоновых кислот: галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров, нитрилов, амидов. Кетены, их получение и свойства.

7.4. Реакции производных карбоновых кислот: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, металлорганические соединения). Восстановление галогенангидридов до альдегидов по Розенмунду и комплексными гидридами металлов. Взаимодействие галогенангидридов с диазометаном (реакция Арндта-Эйстерта). Восстановление сложных эфиров до спиртов и альдегидов, нитрилов – до аминов и альдегидов комплексными гидридами металлов. Малоновая кислота: синтезы с малоновым эфиром, реакция Михаэля, конденсации с альдегидами (Кневенагель). Сложноэфирная и ацилоиновая конденсации. Особенности эфиров двухосновных кислот (образование карбоциклов) в этих реакциях. Сложные эфиры α - галогенокислот в реакциях Реформатского. Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе.

7.5. Методы синтеза α , β - непредельных карбоновых кислот: дегидратация гидроксикислот, реакции Кневенагеля, Виттига, Перкина (синтез коричных кислот). Реакции присоединения по двойной связи. Бром- и иодо-лактонизация α , β - непредельных карбоновых кислот.

8. Синтетическое использование реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду

Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Влияние заместителей в бензольном кольце на скорость и направление электрофильного замещения. Согласованная и несогласованная ориентация.

8.1. Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных. Нитрование бифенила, нафталина, ароматических аминов и фенола. Получение полинитросоединений. Ипсо-атака и ипсо-замещение в реакциях нитрования. Восстановление нитро-группы в различных условиях.

8.2. Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм галогенирования аренов и их производных.

8.3. Сульфирование. Сульфлирующие агенты. Кинетический и термодинамический контроль реакции (сульфирование фенола и нафталина). Превращение сульфогруппы.

8.4. Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Полиалкилирование. Побочные процессы: изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов. Синтез диарил- и триарилметанов.

8.5. Ацилирование аренов. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования. Особенности ацилирования фенолов, перегруппировка Фриса. Формилирование по Гаттерману-Коху, Гаттерману и Вильсмейеру. Область применения этих реакций.

9. Нитросоединения и амины

9.1. Нитроалканы. Синтез из алкилгалогенидов. Кислотность и таутомерия нитроалканов. Конденсация с карбонильными соединениями (Анри). Восстановление в амины. Превращение вторичных нитроалканов в кетоны (Мак-Марри).

9.2. Методы получения аминов: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений, алкилазидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Синтез аминов с третичным алкильным радикалом (Риттер), взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (Лейкарт).

9.3. Реакции аминов. Алкилирование и ацилирование. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Окисление третичных аминов до N-оксидов, их термолит (Коуп). Получение нитронов из N,N-диалкилгидроксиаминов. Реакции [3+2]-циклоприсоединения нитронов (образование пятичленных азотистых гетероциклов).

10. Методы синтеза и реакции ароматических гетероциклических соединений

10.1. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, пиррол, тиофен. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль—Кнорр). Синтез пирролов по Кнорру и по Ганчу. Синтез 3,4-дизамещенных тиофенов по Хинсбергу. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Индол. Синтез производных индола из фенилгидразина и кетонов (Фишер). Синтез индола и его производных из 2-ациламинотолуолов (Маделунг). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование.

10.2. Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин и хинолин. Синтез производных пиридина по Ганчу. Синтез частично гидрированных производных пиридина путем [4+2]-циклоприсоединения (гетеро-реакция Дильса—Альдера). Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру—Миллеру. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами. Окисление и восстановление пиридина и хинолина. Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-окиси пиридина и хинолина и их использование в реакции нитрования. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия (Чичибабин) и фениллитием. 2- и 4-метилпиридины и хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами

Литература

1. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973.
2. Марч Дж. Органическая химия, Т. 1-4. М.: Мир, 1987.
3. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Ч. 1-4. М.: Изд-во МГУ, 1999.
4. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. Кн. 1, 2. М.: Химия, 1981.
5. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. Вводный курс. М.: Химия, 2000.

6. Джилкрист Т.Л. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 1996.
7. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
8. Потапов В.М. Стереохимия. М.: Химия, 1988.
9. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории. М.: Мир, 1999.
10. Органикум: Практикум по органической химии / Г. Беккер, В. Бергер и др. Т. 1, 2. М.: Мир, 1992.

Вопросы к вступительному экзамену в аспирантуру по специальности 02.00.11 – Коллоидная химия

Введение

В основу настоящей программы положены следующие основные разделы: термодинамика поверхностных явлений, адсорбция газов и паров на поверхности твердых тел, адсорбция из растворов, электроповерхностные свойства дисперсных систем, молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем, оптические свойства и методы исследования дисперсных систем; получение, агрегативная устойчивость и коагуляция дисперсных систем, поверхностно-активные вещества, растворы высокомолекулярных соединений, физико-химическая механика дисперсных систем, явления переноса в пористых телах и мембранные методы разделения смесей, коллоидная химия и охрана окружающей среды.

1. Определение, основные понятия коллоидной химии

Коллоидная химия - наука о дисперсных системах и поверхностных явлениях в них. Предмет коллоидной химии. Фундаментальные особенности ультрадисперсного (коллоидного) состояния вещества. Место коллоидной химии в общей системе наук.

Признаки объектов коллоидной химии: гетерогенность и дисперсность. Количественные характеристики дисперсности: удельная поверхность, кривизна поверхности, дисперсность. Поверхностная энергия, адсорбция, смачивание, капиллярность, адгезия, когезия, электрические явления, возникновение новых фаз, устойчивость, коагуляция, структурообразование. Классификация дисперсных систем по размеру частиц, по агрегатному состоянию и по взаимодействию дисперсной фазы и дисперсионной среды, классификация свободно- и связно- дисперсных систем. Лиофобные и лиофильные системы.

Роль поверхностных явлений и дисперсных систем в природе и химической технологии. Значение коллоидной химии в развитии биологических, геологических наук, почвоведения, медицины. Коллоидная химия и защита окружающей среды.

2. Термодинамика поверхностных явлений

Основы термодинамики поверхностного слоя. Основные отличия свойств поверхностного слоя от свойств объемных фаз. Способы описания термодинамики поверхностных явлений. Метод избыточных величин Гиббса. Разделяющая поверхность и поверхность разрыва. Поверхностная энергия в обобщенном уравнении I и II начал термодинамики. Природа взаимодействующих фаз и поверхностное натяжение. Поверхностное натяжение - мера энергии Гиббса межфазной поверхности. Уравнение Гиббса-Гельмгольца для внутренней (полной) энергии поверхностного слоя. Теплота образования единицы поверхности. Зависимость энергетических параметров поверхностного слоя от температуры.

Поверхностное натяжение и адсорбция. Определение адсорбции. Уравнение состояния при адсорбции. Изотерма, изопикна, изобара, изостера адсорбции. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса (связь поверхностного натяжения с химическим потенциалом). Гиббсовская (избыточная) адсорбция. Частное выражение уравнения Гиббса. Поверхностная активность веществ. Поверхностно-активные, поверхностно-инактивные вещества на разных межфазных границах.

Адгезия, смачивание и растекание жидкостей. Адгезия и когезия. Природа сил взаимодействия при адгезии. Адгезионное соединение и его характеристики. Характер и условия разрушения адгезионного соединения. Смачивание и краевой угол. Закон Юнга. Связь работы адгезии с краевым углом (уравнение Дюпре-Юнга). Лиофильные и лиофобные поверхности. Измерение краевого угла. Факторы, влияющие на установление равновесия при смачивании. Гистерезис краевого угла смачивания. Влияние ПАВ, температуры и шероховатости поверхности на смачивание. Условия растекания жидкостей. Коэффициент растекания по Гаркинсу. Межфазное натяжение на границе между взаимно-насыщенными жидкостями и правило Антонова. Избирательное смачивание. Практическое значение адгезии и смачивания. Флотация.

Дисперсность и термодинамические свойства тел. Дисперсность как термодинамический параметр. Капиллярные явления в жидкостях (уравнение Лапласа). Капиллярный метод определения поверхностного натяжения (формула Жюрена). Уравнение Кельвина; изотермическая перегонка вещества. Роль капиллярных явлений в природе и технологии. Поверхностная энергия и равновесные формы тел. Принцип Гиббса-Кюри. Закон Вульфа. Зависимость термодинамической реакционной способности от дисперсности. Влияние дисперсности на растворимость, константу равновесия химической реакции, температуру фазового перехода. Нанодисперсные системы.

3. Адсорбция газов и паров на поверхности твердых тел

Классификация механизмов адсорбции (физическая адсорбция, хемосорбция и ионообменная адсорбция). Природа адсорбционных сил. Особенности составляющих сил Ван-дер-Ваальса (ориентационных, индукционных и дисперсионных) при адсорбции. Уравнение для потенциальной энергии взаимодействия атома (молекулы) с поверхностью тела при адсорбции.

Адсорбция газов и паров на однородной поверхности. Уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и его анализ. Определение констант уравнения. Уравнение Фрейндлиха. Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ. Определение удельной поверхности методом БЭТ. Отличия физической адсорбции от хемосорбции.

Кинетика мономолекулярной адсорбции. Динамическое уравнение адсорбции. Уравнение Френкеля.

Расчет термодинамических параметров адсорбции. Интегральная и дифференциальная (адсорбционный потенциал) работы адсорбции; интегральная и дифференциальная энтропия и энтальпия (теплота) адсорбции и смачивания на энергетически однородной и неоднородной поверхностях.

Адсорбция газов и паров на пористых материалах. Количественные характеристики пористых материалов. Пористые тела корпускулярной, кристаллической и губчатой структуры, методы их получения. Классификация пор по Дубинину и теории адсорбции.

Теория капиллярной конденсации. Капиллярно-конденсационный гистерезис. Принцип ртутной порометрии. Расчет интегральной и дифференциальной кривых распределения объема пор по размерам.

Особенности адсорбции на микропористых материалах. Потенциальная теория Поляни. Адсорбционный потенциал. Характеристическая кривая адсорбции. Обобщенное уравнение теории Дубинина объемного заполнения микропор, частные случаи этого

уравнения (уравнение Дубинина-Радушкевича). Адсорбция газов и паров в химической технологии.

4. Адсорбция из растворов

Обменная молекулярная адсорбция. Уравнение Гиббса для обменной молекулярной адсорбции. Изотерма гиббсовской адсорбции. Уравнение изотермы молекулярной адсорбции с константой обмена и ее анализ. Изотермы избирательной адсорбции, адсорбционная азеотропия.

Ионообменная адсорбция. Классификация ионов и методы их получения. Основные физико-химические характеристики ионов. Полная и динамическая обменные емкости, набухаемость и селективность. Константа равновесия ионного обмена, формула Никольского. Уравнение изотермы ионного обмена. Практическое использование ионов.

Адсорбция ПАВ на границе раствора с газом. Уравнение Гиббса. Влияние строения молекул ПАВ на поверхностную активность. Зависимость поверхностного натяжения от состава раствора при соблюдении закона Генри и уравнения Ленгмюра. Отличия адсорбции на поверхности жидкостей и твердых тел.

Поверхностные пленки нерастворимых веществ. Типы поверхностных пленок и определение их характеристик. Уравнения состояния газообразных поверхностных (адсорбционных) пленок. Факторы, определяющие агрегатное состояние адсорбционных пленок. Определение строения адсорбционного слоя и размеров молекул ПАВ. Весы Ленгмюра. Химические реакции в поверхностных пленках. Пленки высокомолекулярных и белковых веществ. Методы получения пленок Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ-пленки). Применение ЛБ-пленок в биологии и технике.

5. Электроповерхностные свойства дисперсных систем

Образование двойного электрического слоя (ДЭС). Соотношения между электрическим потенциалом и поверхностным натяжением (уравнение Липпмана). Электрокапиллярные кривые и определение параметров ДЭС по этим кривым.

Общие представления о теориях строения ДЭС. Уравнение Пуассона-Больцмана для диффузной части ДЭС и его решение. Уравнение Гуи-Чепмена. Толщина диффузного слоя и влияние на нее различных факторов. Емкость ДЭС. Двойной электрический слой по теории Штерна, перезарядка поверхности. Примеры образования ДЭС. Строение мицеллы гидрофобного золя.

Электрокинетические явления. Электрокинетический потенциал и влияние на него различных факторов. Уравнение Гельмгольца-Смолуховского для электроосмоса и электрофореза. Эффекты, не учитываемые этим уравнением (поверхностная проводимость, электрофоретическое торможение, релаксационный эффект). Практическое использование электрокинетических явлений.

6. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

Броуновское движение и его молекулярно-кинетическая природа. Связь между сдвигом частиц и коэффициентом диффузии (закон Эйнштейна-Смолуховского). Экспериментальная проверка закона Эйнштейна-Смолуховского. Следствия из теории броуновского движения. Осмотическое давление ультрамикроретерогенных систем.

Связь размеров частиц со скоростью их осаждения. Закон Стокса. Седиментационный анализ полидисперсных систем. Кривая седиментации. Кривые распределения частиц по радиусам. Седиментация в центробежном поле. Равновесное ультрацентрифугирование как абсолютный метод определения массы частиц.

Седиментационно-диффузионное равновесие, гипсометрический закон.

7. Оптические свойства и методы исследования дисперсных систем

Явления, наблюдающиеся при распространении света в дисперсных системах. Физическая сущность рассеяния света. Условия и виды рэлеевского рассеяния. Рассеяние малыми частицами поляризованного и неполяризованного света. Уравнение Рэля и его анализ. Форма индикатриссы рассеяния. Рассеяние поляризованного и неполяризованного света большими частицами. Причины угловой асимметрии рассеяния. Определение молекулярных масс высокомолекулярных соединений. Турбидиметрия и нефелометрия. Определение размеров частиц, не подчиняющихся уравнению Рэля (уравнение Геллера). Уравнение Дебая для определения молекулярных и мицеллярных масс. Квазиупругое (динамическое) светорассеяние, фотон-корреляционная спектроскопия.

Темнопольная микроскопия. Щелевой ультрамикроскоп. Конденсор темного поля. Световая микроскопия в проходящем свете. Электронная микроскопия и ее виды. Туннельная (полевая) микроскопия.

8. Получение, агрегативная устойчивость и коагуляция дисперсных систем

Общие вопросы устойчивости дисперсных систем. Седиментационная и агрегативная устойчивости систем. Лиофильные и лиофобные системы: самопроизвольное образование одних и необходимость стабилизации других. Критерий лиофильности систем по Ребиндеру-Щукину. Растворы коллоидных ПАВ и ВМС как лиофильные системы. Процессы в дисперсных системах, обусловленные агрегативной неустойчивостью: изотермическая перегонка, коалесценция, коагуляция.

Получение лиофобных дисперсных систем. Методы диспергирования. Уравнение Ребиндера для работы диспергирования. Физико-химическое диспергирование осадков (пептизация).

Гомогенная и гетерогенная конденсация. Метастабильное состояние. Энергия образования зародыша новой фазы, критический радиус зародыша. Две стадии образования новой фазы (теория Гиббса-Фольмера) - нуклеация (зародышеобразование) и рост частиц. Связь кинетики образования новой фазы с пересыщением. Управление дисперсностью при гомогенной конденсации. Примеры получения дисперсных систем методами физической и химической конденсации.

Кинетика коагуляции лиофобных систем. Быстрая и медленная коагуляция. Кинетика коагуляции по Смолуховскому. Уравнение скорости коагуляции, константа скорости и время половинной коагуляции. Зависимость числа частиц разного порядка от времени.

Агрегативная устойчивость лиофобных систем. Факторы устойчивости лиофобных систем. Основные положения теории ДЛФО. Расклинивающее давление и его составляющие: молекулярная, электростатическая, структурная. Уравнение для расклинивающего давления и энергии электростатического отталкивания при взаимодействии слабозаряженных поверхностей. Уравнение для энергии притяжения между частицами. Общее уравнение для энергии взаимодействия дисперсных частиц.

Потенциальные кривые взаимодействия частиц в ионостабилизированных дисперсных системах. Потенциальный барьер и его зависимость от толщины диффузного слоя. Коагуляция в первичном и вторичном минимумах.

Электролитная коагуляция; нейтрализационная и концентрационная коагуляции. Порог коагуляции. Пептизация коагулятов. Влияние на порог коагуляции заряда ионов электролита. Правило Шульце-Гарди (закон Дерягина). Коагуляция смесями электролитов.

Структурно-механический барьер по Ребиндеру. Формирование связнодисперсных структур. Реологические параметры межфазных адсорбционных слоев (модуль упругости и вязкость). Лиофилизация поверхности частиц дисперсной фазы (уменьшение сложной константы Гамакера).

Модели агрегации в дисперсных системах, агрегаты как фрактальные системы. Особенности дисперсных систем, стабилизированных ВМС и ПАВ.

Методы очистки промышленных суспензий, основанные на изменении агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсных систем.

Системы с жидкой дисперсионной средой. Лиозоли, жидкие кристаллы, суспензии. Диаграмма фазовых состояний многокомпонентных систем, содержащих ПАВ. Стабилизация и коагуляция зольей и суспензий в водных и органических средах. Золь-гель переход как способ получения новых материалов. Осаждение, фильтрация суспензий и использование коагулянтов, флокулянтов и ПАВ. Технические суспензии и пасты минеральных и органических веществ.

Эмульсии, их классификация. Стабилизация эмульсий ПАВ, ВМС и порошками. Обращение фаз эмульсий. Определение типа эмульсий. Разрушение эмульсий. Деэмульгаторы. Эмульсии в природе, технике и химической технологии.

Пены, их стабилизация и разрушение. Тонкие пленки (серые, черные). Поверхностное натяжение тонких пленок. Эффекты Гиббса и Марангони-Гиббса.

Системы с газообразной дисперсионной средой. Аэрозоли: дымы, пыли, туманы. Получение, свойства и способы разрушения аэрозолей. Факторы стабилизации аэрозолей. Физические основы улавливания аэрозолей на фильтрах. Порошки, их текучесть, склонность к коагуляции. Физико-химические основы переработки порошков.

Системы с твердой дисперсионной средой. Факторы стабилизации в системах с твердой дисперсионной средой. Высокопористые материалы - адсорбенты и катализаторы. Пенопласты, пенобетон, пеностекло. Наполненные и закристаллизованные стекла и эмали. Наполненные полимеры, композиционные материалы. Металлические сплавы.

9. Поверхностно-активные вещества

Общая характеристика и классификация ПАВ. Свойства водных растворов ПАВ. Мицеллообразование. Влияние длины углеводородного радикала на критическую концентрацию ассоциации и ККМ. Точка Крафта. Оценка дифильных свойств ПАВ. Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ), гидрофильно-олеофильное соотношение и их определения. Гидрофобные взаимодействия в водных растворах ПАВ. Изменение структуры воды при мицеллообразовании. Энтропийная природа мицеллообразования в водной среде. Факторы, влияющие на критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Методы определения ККМ. Образование мицелл в неводной среде (обратных мицелл). Природа сил при мицеллообразовании в

углеводородной среде. Термодинамика мицеллообразования. Квазихимический и псевдофазный подходы. Два уровня ассоциации. Солюбилизация. Микроэмульсии. Основные факторы моющего действия в водной и неводной среде. Смеси ИПАВ и НПАВ. Биоразлагаемость и токсичность ПАВ.

Строение и полиморфные превращения мицелл. Классификация жидкокристаллического состояния. Фазовые переходы в жидкокристаллических системах. Лиотропные жидкие кристаллы. Мембраноподобные системы (везикулы). Мицеллярный катализ.

10. Растворы высокомолекулярных соединений

Фазовые диаграммы растворов полимеров. Термодинамический критерий деления растворов на разбавленные и концентрированные.

Конформационное состояние макромолекулы. Размеры и форма макромолекулы в растворе. Свойства гауссова клубка. Термодинамика набухания и растворения полимеров. Межмолекулярные и внутримолекулярные взаимодействия в растворах полимеров. Свойства разбавленных растворов полимеров. Осмотическое давление. Термодинамическое сродство полимеров к растворителю и его критерии. Температура Флори. Характеристическая концентрация как граница разбавленных растворов полимеров. Концентрированные растворы полимеров. Применение правила фаз Гиббса к растворам полимеров. Растворы полиэлектролитов. Белковые системы, комплексы полиэлектролитов и ПАВ.

11. Физико-химическая механика дисперсных систем

Структурообразование в дисперсных системах. Формирование структур в различных дисперсных системах (наносистемах) как частный случай коагуляции. Коагуляционно-тиксотропные и конденсационно-кристаллизационные структуры; взаимные переходы. Теория структурообразования - основа получения новых материалов. Типы и прочность контактов между частицами в структурированных дисперсных системах. Влияние дисперсионной среды, ПАВ и электролитов на силы сцепления в контактах.

Реологический метод исследования дисперсных систем. Основные понятия. Реологические параметры. Реологические модели (Гука, Сен-Венана-Кулона, Ньютона, Кельвина и Максвелла). Принципы моделирования реологических свойств тел. Упруговязкое, вязкоупругое, вязкопластическое тела. Время релаксации напряжения и деформации.

Классификация дисперсных систем по структурно-механическим свойствам. Ньютоновские и неньютоновские жидкости. Псевдопластические и дилатантные жидкости. Тиксотропия и реопексия. Бингамовские и небингамовские твердообразные тела. Методы измерения вязкости. Вязкость жидких агрегативно устойчивых дисперсных систем. Уравнение Эйнштейна. Уравнения Штаудингера, Марка-Куна-Хаувинка и Хаггинса для растворов полимеров.

Реологические свойства структурированных жидкообразных и твердообразных систем. Типичные кривые течения. Характеристики прочности структуры. Зависимость вязкости от напряжения сдвига. Полная реологическая кривая.

Гели (студни); синерезис. Золь-гель технология неорганических материалов как контролируемый переход от свободнодисперсной системы (золя) к связнодисперсной (гелю) и материалу.

Эффект Ребиндера. Связь прочности с поверхностным натяжением (уравнение Гриффитса). Адсорбционное влияние среды на пластичность и прочность твердых тел и материалов. Адсорбционное понижение прочности. Эффект Ребиндера; основные факторы, определяющих формы и интенсивность его проявления; роль в геологических процессах, использование в технике.

12. Явления переноса в пористых телах и мембранные методы разделения смесей

Классификация мембран и мембранных методов. Принципы получения мембран и их характеристики. Мембранные равновесия. Уравнения Доннана. Мембранные потенциалы.

Течение жидкостей и газов в пористых телах. Закон Дарси и коэффициент проницаемости, уравнение Гаген-Пуазейля. Кнудсеновский поток и разделение газов. Диализ и электродиализ. Микрофильтрация, ультрафильтрация и обратный осмос. Проницаемость и селективность, концентрационная поляризация. Применение мембранных методов.

13. Коллоидная химия и охрана окружающей среды

Коагуляционные методы очистки природных и сточных вод. Перикинетическая, ортокинетическая коагуляция, гетерокоагуляция. Коагуляция порошками. Электрохимическая коагуляция. Флокуляционные методы очистки. Пенная сепарация Флотация, микрофлотация. Адсорбционные методы очистки сточных вод от органических веществ. Баромембранные методы очистки. Способы осаждения аэрозолей.

Основная литература

1. Гиббс Дж. Термодинамика. Статистическая физика. –М.: Наука. 1982.
2. Адамсон А. Физическая химия поверхностей: Пер. с англ.-М.: Мир, 1979.
3. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1987.
4. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления.-М.: Химия, 1967.
5. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ. / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера.- М.: Мир, 1986.
6. Мицеллообразование, солубилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Миттела.- М.: Мир, 1980.
7. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. М.: Наука, 1978; Физико-химическая механика. М.: Наука, 1979.
8. Урьев Н.Б., Потанин А.А. Текучесть суспензий и порошков.-М.: Химия, 1992.
9. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. Поверхностные явления в жидких кристаллах.- М.: МГУ, 1991.
10. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д. Поверхностные явления в белковых системах. –М.: Химия. 1988.
11. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1981.

Дополнительная литература.

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1989.
2. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1992.
3. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. СПб.: Химия, 1995.
4. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. –М.: Химия. 1975.
5. Шелудко А. Коллоидная химия. –М.: Мир. 1984.

Вопросы к вступительному экзамену в аспирантуру по специальности 02.00.13 – Нефтехимия

Введение

Настоящая программа охватывает вопросы химического состава и свойств нефтей, источников производства основных видов нефтехимического сырья и его промышленной переработки.

Химический состав и свойства нефти

Происхождение нефти. Генезис и химическая эволюция нефтей. Органическая теория происхождения нефти. Нефтематеринское вещество и его преобразование в нефть. Биодegradация нефти в природных условиях. Процесс нефтеобразования и химический состав нефти. Биомаркеры. Влияние температуры и природных катализаторов. Минеральная теория происхождения нефти.

Свойства, состав и классификация нефтей. Физические свойства нефтей. Химический состав нефти. Фракционный состав нефти. Элементный, индивидуальный и структурно-групповой состав нефти. Классификация нефтей.

Методы исследования нефтей. Физические и физико-химические методы. Ректификация. Хроматографические методы. Термическая диффузия. Оптическая спектроскопия в анализе углеводородных и гетероатомных компонентов. Спектры комбинационного рассеяния. Молекулярная масс- и хроматомасс-спектроскопия. Ядерный магнитный и парамагнитный резонанс.

Исторический обзор исследований по химии углеводородов нефти. Работы Д.И. Менделеева, В.В. Марковникова, Д.П. Коновалова, Н.Д. Зелинского, С.С. Наметкина, Б.А. Казанского, А.В. Топчиева и др.

Нефтяные углеводороды ряда метана (парафины). Физические и химические свойства парафинов нормального и разветвленного строения. Газообразные парафины. Природный газ. Жидкие и твердые парафины. Парафин и церезин. Изопренаны нефти.

Нафтены (циклические углеводороды нефти). Углеводороды ряда циклогексана и циклопентана. Их содержание в нефтях. Важнейшие реакции. Синтез модельных углеводородов. Бициклические углеводороды нефти. Конденсированные и мостиковые би- и полициклические углеводороды. Адамантан и его гомологи. Тритерпаны, стераны и гопаны. Термодинамическая устойчивость цикланов. Конформационный анализ циклических углеводородов.

Ароматические углеводороды нефти. Типы ароматических углеводородов нефти и их определение в нефтях.

Сернистые соединения нефти. Характеристика сернистых соединений и их определение в нефтях. Перспективы их практического использования. Содержание серы в различных нефтях и нефтепродуктах.

Азотистые соединения нефти. Основные типы, их характеристики и определение в нефтях.

Кислородные соединения нефти. Нефтяные кислоты. Характеристика и содержание в нефти.

Смолистые и асфальтовые компоненты нефти. Разделение и характеристика. Металлсодержащие соединения нефти. Порфирины. Микроэлементы.

Нефтеперерабатывающая и газоперерабатывающая промышленность, как источник производства основных видов нефтехимического сырья, жидких топлив и масел

Нефть и газ как источники производства основной группы исходных веществ для промышленного органического и нефтехимического синтеза (парафинов, олефинов, ароматических углеводородов, ацетилен, оксида углерода и синтез-газа), жидких топлив и смазочных масел.

Промышленные процессы первичной переработки нефти и газа. Электрообессоливание и первичная перегонка нефти. Сырье, характеристика стандартных нефтей, технология переработки и основные продукты. Типовые схемы нефтеперерабатывающих заводов. Переработка природного газа и газовых конденсатов. Переработка попутного газа.

Каталитический крекинг. Сырье и его подготовка. Продукты крекинга. Катализаторы крекинга, строение алюмосиликатов и природа их каталитической активности. Роль протонной и апротонной кислотности. Цеолиты. Механизм протекающих реакций. Изменение свойств и регенерация катализаторов в процессе крекинга. Промышленные установки каталитического крекинга и основные технологические параметры.

Каталитический риформинг. Сырье и его подготовка. Продукты риформинга. Получение высокооктановых компонентов бензина и ароматических углеводородов. Катализаторы риформинга, основные реакции и механизм каталитического превращения нафтеновых, парафиновых и ароматических углеводородов. Изменение свойств и регенерация катализаторов в процессе риформинга. Промышленные установки каталитического риформинга и основные технологические параметры.

Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. Основное назначение, катализаторы, химические основы и механизм гидрогенизационных процессов. Гидроочистка моторных топлив, смазочных масел, парафинов, вакуумных дистиллятов и вторичных газойлей. Реакторы и технология процессов гидроочистки. Гидрообессеривание нефтяных остатков. Гидрокрекинг бензиновых фракций с получением моторных топлив, сжиженных газов и изопарафиновых углеводородов. Гидрогенизационные процессы в производстве смазочных масел. Гидродеалкилирование и другие гидрогенизационные процессы в производстве ароматических углеводородов.

Термический крекинг и пиролиз. Термодинамика и кинетика распада углеводородов различных рядов и молекулярной массы. Свободно-радикальный механизм термического крекинга углеводородов. Получение светлых нефтепродуктов термическим разложением остаточных фракций, улучшение качества котельного топлива, получение термогазойля и нефтяного кокса. Пиролиз нефтяных фракций и газового сырья для производства низших олефинов и ароматических углеводородов. Переработка газообразных и жидких продуктов пиролиза. Пиролиз метана и других углеводородов для получения ацетилена. Регенеративный, гомогенный и окислительный пиролиз. Электрокрекинг. Состав газов пиролиза и их разделение.

Производство парафинов. Производство жидких парафинов депарафинизацией дизельных фракций. Депарафинизация масляных фракций для получения твердых парафинов.

Производство оксида углерода и синтез-газа. Каталитическая конверсия метана и других углеводородов. Научные основы процесса и технологические параметры.

Окислительная конверсия. Высокотемпературная окислительная конверсия углеводородов в отсутствие катализаторов. Очистка синтез-газа, получение концентрированного оксида углерода и водорода.

Нефтяные топлива. Общая характеристика основных видов топлива (автомобильное, дизельное, авиационное, реактивное, котельное и др.). Поведение и превращения углеводородов при сгорании в двигателях. Улучшение эксплуатационных свойств топлив с помощью добавок. Антидетонаторы и механизм их действия. Октановое число. Цетановое число.

Нефтяные масла. Смазочные масла и их основные характеристики. Синтетические присадки к смазочным маслам (антиокислители, депрессоры, моющие, вязкостные, противоизносные и др.), механизм их действия. Комплексные присадки. Технические масла.

Проблема замены нефтяного сырья в производстве жидких топлив и масел. Ограниченность и невоспроизводимость нефтяных ресурсов. Возможности и перспективы использования углей, торфа, горючих и битуминозных сланцев, растительного сырья для производства искусственного жидкого топлива.

Основные процессы промышленной переработки нефтехимического сырья

Процессы галогенирования. Научные основы процессов галогенирования парафинов, олефинов, ацетилена, ароматических и алкилароматических углеводородов. Заместительное и присоединительное хлорирование. Галогенирующие агенты, катализаторы и инициаторы, условия галогенирования. Термическое, фотохимическое и окислительное галогенирование и механизм этих реакций. Гидрохлорирование олефинов и ацетилена. Получение хлорметанов, хлорэтанов, аллилхлорида, хлорбутенов, хлорпарафинов, винилхлорида, хлор- и полихлорбензолов.

Гидратация олефинов и ацетилена. Термодинамика, катализаторы и механизмы реакций гидратации. Синтез этанола, изопропанола, втор- и трет-бутанолов, ацетальдегида.

Процессы алкилирования. Алкилирование олефинами ароматических углеводородов. Катализаторы, механизм и кинетика реакции. Получение этил-, диэтил- и изопропилбензолов. Алкилирование бензола высшими олефинами. Алкилароматические пластификаторы, смазочные масла, присадки и сырье для поверхностно-активных веществ. Алкилирование фенолов, производство стабилизаторов полимеров и масел. Алкилирование парафинов, катализаторы и механизм реакции. Синтез высокооктановых моторных топлив. о-Алкилирование олефинами и ацетиленом. Синтез метил-трет-бутилового эфира, винилацетата и виниловых эфиров спиртов. Винилирование ацетиленом. Синтезы винилацетилена, акрилонитрила и винилпирролидона.

Димеризация и олигомеризация олефинов. Катализаторы димеризации и олигомеризации олефинов. Алюминийорганические соединения и синтезы на их основе. Производство линейных олефинов. Синтез линейных первичных спиртов.

Метатезис (диспропорционирование) олефинов. Гомогенные и гетерогенные катализаторы. Механизм. Влияние положения кратной связи. Практическое использование и перспективы.

Процессы окисления и эпоксидирования. Окислительные агенты (молекулярный кислород, азотная кислота, пероксидные соединения). Радикально-цепное окисление парафиновых и алкилароматических углеводородов. Кинетика и катализ реакции.

Получение гидропероксидов третбутилбензола, этилбензола и изопропилбензола. Получение спиртов и кислот окислением парафинов. Окисление нафтенов в спирты и кетоны. Окисление метилбензолов в ароматические кислоты. Гетерогенно-каталитическое окисление углеводов и их производных. Окисление ароматических и других углеводов с образованием внутренних ангидридов ди- и тетракарбоновых кислот. Окислительный аммонолиз олефинов и других углеводов с образованием нитрилов. Окисление олефинов с сохранением двойной связи. Получение акролеина. Окисление этилена до оксида этилена. Катализаторы окисления в перечисленных процессах, механизм и кинетика реакций. Комплексообразующий катализ окисления олефинов. Эпоксидирование олефинов пероксикислотами, пероксидом водорода и гидропероксидами. Получение оксида пропилена и глицидола. Синтез ацетальдегида и винилацетата из этилена.

Процессы дегидрирования и гидрирования. Термодинамика реакций дегидрирования и гидрирования. Катализаторы, механизм и кинетика реакций дегидрирования и гидрирования. Каталитическое и термическое дегидрирование. Дегидрирование алкилароматических соединений. Получение стирола, α -метилстирола, дивинилбензола. Дегидрирование парафинов и олефинов. Получение бутадиена и изопрена. Окислительное дегидрирование олефинов. Гидрирование ароматических углеводов. Получение циклогексана.

Синтезы на основе оксида углерода. Синтез углеводов из СО и водорода. Катализ, условия и механизм реакции. Синтез спиртов из СО и водорода. Получение метанола. Синтез альдегидов и спиртов С₃-С₉ из олефинов, СО и водорода (оксосинтез). Синтез карбоновых кислот на основе реакции карбонилирования олефинов, ацетилен и спиртов. Перспективы синтезов с использованием оксида и диоксида углерода.

Процессы сульфирования, сульфатирования, сульфоокисления и сульфохлорирования. Сульфирующие агенты и условия их применения. Механизм реакций. Получение алкилсульфонатов, олефинсульфонатов, алкилбензолсульфонатов, алкилсульфатов. Их значение в синтезе поверхностно-активных веществ. Области применения ПАВ, включая нефтедобычу.

Процессы нитрования. Нитрование парафинов, нафтен и ароматических углеводов.

Литература

1. Добрянский А.Ф. Химия нефти. Л.: Гостоптехиздат, 1961.
2. Санин П.И., Гальперин Г.Д. Углеводороды нефти. Гетероатомные компоненты нефти // Успехи химии. 1976. №8.
3. Петров Ал.А. Химия нафтен. М.: Наука, 1971.
4. Петров Ал.А. Химия алканов. М.: Наука, 1974.
5. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984.
6. Багрий Е.И. Адамантаны. М.: Наука, 1989.
7. Жермен Д. Каталитические превращения углеводов. М.: Мир, 1972.
8. Миначев Х.М., Исаков Я.И. Металлсодержащие цеолиты в катализе. М.: Наука, 1976.
9. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. 4-е изд. М.: Химия, 1988.

10. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. 2-е изд. М.: Химия, 1984.
11. Папок К.К., Рагозин Н.А. Словарь по топливу, маслам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям. 4-е изд. М.: Химия, 1975.
12. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. Ч. 1, 2. М.: Мир, 1963.
13. Шилов А.Е., Шутьпин Г.Б. Активация и каталитические реакции углеводородов. М.: Наука, 1995.
14. Джеймс Б. Гомогенное гидрирование. М.: Мир, 1976.
15. Аспекты гомогенного катализа: Сб. / Под ред. Р. Уго. М.: Мир, 1978.
16. Катализ в C1-химии: Сб. / Под ред. В. Кайма. Л.: Химия, 1987