



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

УТВЕРЖДАЮ
Ректор ФГБОУ ВО «СамГТУ»,
д.т.н., профессор

Д.Е. Быхов
« 25 » _____ 2020 г.

**ПРОГРАММА
ВСТУПИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ В МАГИСТРАТУРУ**
по направлению подготовки

04.04.01 Химия

код и наименование направления подготовки

образовательная программа подготовки

«Современные методы синтеза и анализа органических веществ»

наименование образовательной программы подготовки

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

К вступительным испытаниям в магистратуру допускаются лица, имеющие документ государственного образца о высшем образовании любого уровня (диплом бакалавра, специалиста или магистра).

Лица, имеющие диплом магистра, могут быть зачислены только на места по договорам об оказании платных образовательных услуг.

Приём осуществляется на конкурсной основе по результатам вступительных испытаний.

Программа вступительных испытаний в магистратуру по направлению **04.04.01 Химия** составлена на основании Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования подготовки бакалавра по направлению **04.03.01 Химия** и охватывает базовые дисциплины подготовки бакалавров по данному направлению подготовки.

Программа содержит описание формы вступительных испытаний, перечень вопросов для вступительных испытаний и список литературы рекомендуемой для подготовки.

2. ЦЕЛЬ ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ.

Вступительные испытания призваны определить степень готовности поступающего к освоению основной образовательной программы магистратуры по направлению подготовки **04.04.01 Химия**, образовательная программа / программы подготовки **Современные методы синтеза и анализа органических веществ**.

3. ФОРМА ПРОВЕДЕНИЯ И КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ.

Вступительное испытание по профильным дисциплинам проводится в письменной форме в соответствии с установленным приёмной комиссией СамГТУ расписанием.

Поступающему предлагается ответить письменно на вопросы и (или) решить задачи в соответствии с экзаменационными заданиями, которые охватывают содержание разделов и тем программы соответствующих вступительных испытаний.

Критерии оценки вступительного испытания.

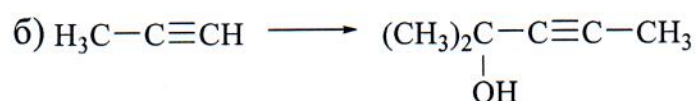
4. ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ.

Вступительное испытание по профильным дисциплинам проводится по программе, базирующейся на основной образовательной программе бакалавриата по направлению подготовки **04.04.01 Химия**.

Перечень разделов, тем дисциплины, вопросов и список литературы

ДИСЦИПЛИНА 1. Органическая химия

1. Осуществите превращения:



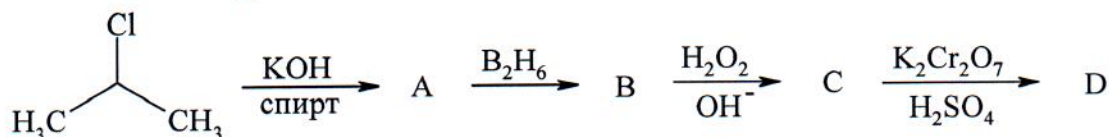
2. Расположите в порядке увеличения активности в S_E -реакциях фенол, фенолят натрия и бензол. Ответ обоснуйте. Подтвердите эту закономерность на примере реакций бромирования, азосочетания и карбоксилирования.

3. Осуществите указанные превращения (а) и (б), используя необходимые неорганические и органические реагенты:

а) бутаналь \rightarrow 2-пентанол; б) этанол \rightarrow 2-бутанол.

4. Какие продукты образуются при реакции хлористого бензоила с: а) диметиламином; б) ацетатом натрия; в) метанолом; г) водным NaOH?

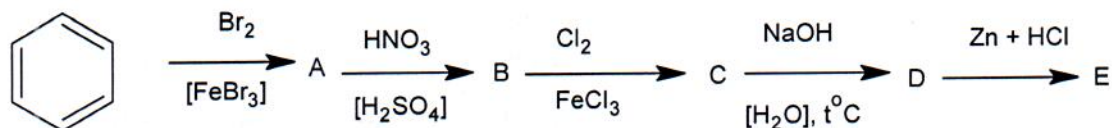
5. Напишите уравнения всех последовательных реакций:



6. Напишите схемы кислотного и кетонного расщепления:

- а) этилацетоуксусного эфира;
б) втор-бутилацетоуксусного эфира;
в) метилэтилацетоуксусного эфира.

7. Расшифруйте схему химических превращений и назовите все продукты реакции:



8. Расположите следующие карбокатионы в порядке возрастания их стабильности (ответ поясните):



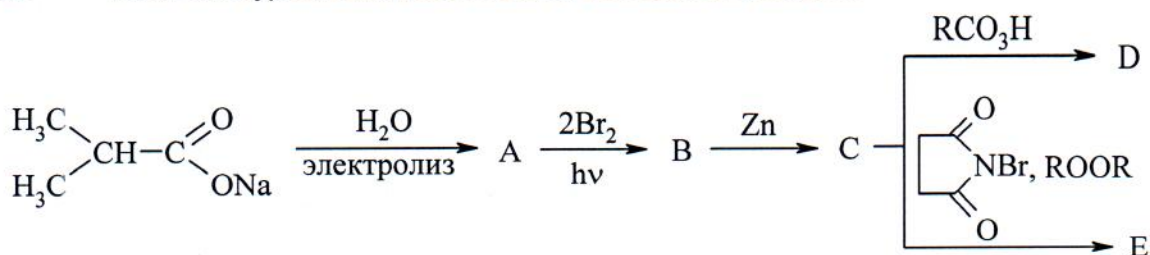
9. Напишите реакции пропионового альдегида со следующими веществами:

- а) бисульфит натрия; б) синильная кислота;
в) метилмагниййодид; г) анилин.

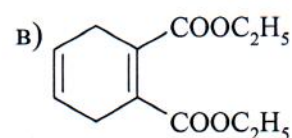
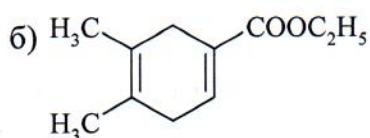
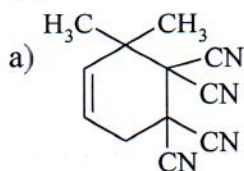
10. На диэтиловый эфир адипиновой кислоты последовательно действовали этилатом натрия, металлическим натрием, йодистым метилом. Часть полученного продукта подвергли кислотному расщеплению, а часть – кетонному расщеплению. Напишите схемы реакций.

11. Используя только неорганические реагенты, превратите *l*-толуидин в 3,5-дибромбензилбромид.

12. Напишите уравнения всех последовательных реакций:



13. Определите, из каких диенов и диенофилов были синтезированы указанные соединения:



14. Какие продукты образуются при взаимодействии α,α -диметилэтилена с: 1) хлором; 2) хлором в CH_3OH ; 3) HBr в темноте; 4) $\text{HBr} + \text{ROOR}$.

15. Расположите в порядке увеличения активности в S_E -реакциях фенол, фенолят натрия и бензол. Ответ обоснуйте. Подтвердите эту закономерность на примере реакций бромирования, азосочетания и карбоксилирования.

Перечень вопросов

1. Теория химического строения А.М. Бутлерова. Эмпирические, молекулярные и структурные формулы органических соединений.
2. Изомерия органических соединений и ее типы.
3. Основные функциональные группы. Классификация органических соединений. Номенклатура органических соединений.
4. Типы химической связи. Гибридизация атома углерода в органических соединениях.
5. Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений. Электронные эффекты заместителей. Индуктивный и мезомерный эффекты. Резонансные структуры, правила их построения. Примеры групп с +I, -I, +M и -M-эффектами. Эффект гиперконъюгации.
6. Классификация органических реакций: по типу разрыва связей, по типу превращения.
7. Классификация реагентов: радикальные, нуклеофильные, электрофильные.
8. Промежуточные частицы (интермедиаты): радикалы, катион-радикалы, карбокатионы, карбанионы, анион-радикалы, карбены, нитрены.
9. Кислоты и основания. Сопряженные кислоты и сопряженные основания. Влияние заместителей в молекуле на кислотность и основность органических соединений.
10. Пространственная изомерия органических соединений. Конформации, конформеры. Асимметрический атом углерода. Понятие хиральности.
11. Конфигурация и ее отличие от конформации. Оптическая изомерия, оптическая активность. Энантиомеры. Рацематы. R,S-Номенклатура.

12. Абсолютная и относительная конфигурации. Проекционные формулы Фишера. D-, L-Номенклатура.

13. Соединения с двумя хиральными центрами. Построение проекций Фишера. Диастереомеры. Мезоформы. Способы разделения рацематов.

14. Геометрическая изомерия соединений с двойной связью. Цис-, транс-, Z, E- и син-, анти- номенклатуры.

15. Насыщенные или предельные углеводороды. Гомологический ряд, изомерия и номенклатура. Промышленные способы получения. Методы синтеза.

16. Характеристика связей C-C и C-H в алканах. Конформации этана, пропана, бутана. Энергетическая диаграмма конформационного состояния молекулы алкана.

17. Физические свойства алканов.

18. Химические свойства. Реакции замещения. Радикальный механизм реакций. Понятие о цепных реакциях. Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов. Полное и неполное окисление алканов. Дегидрирование. Пиролиз и крекинг алканов.

19. Ионные реакции алканов (дейтериевый обмен, галогенирование, нитрование, сульфирование в суперкислой среде, алкилирование). Изомеризация алканов.

20. Этиленовые углеводороды (алкены, олефины). Гомологический ряд. Изомерия и номенклатура. Способы получения олефинов.

21. Природа двойной связи.

22. Химические свойства алкенов. Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов. Электрофильное присоединение (Ad_E). Общее представление о механизме реакций, π - и σ -комплексы, ониевые ионы. Стереоселективность. Правило Марковникова (статический и динамический эффекты).

23. Галогенирование: механизм, стереохимия. Процессы, сопутствующие Ad_E реакциям: сопряженное присоединение, перегруппировки промежуточных карбокатионов.

24. Гидрогалогенирование: понятие о би- и тримолекулярных механизмах. Гидратация. Гидрокси- и алкоксимеркурирование. Присоединение хлорноватистой кислоты, нитрозилхлорида.

25. Метатезис алкенов. Реакции присоединения нитренов и карбенов. Присоединение гидридов бора. Региоспецифические гидроборирующие реагенты.

26. Окисление алкенов до оксиранов и до диолов по Вагнеру и Криге (OsO_4). Стереохимия гидроксирования алкенов. Озонолиз алкенов. Исчерпывающее окисление алкенов.

27. Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Радикальные реакции: присоединение галогенов, бромистого водорода по Карашу (механизм), присоединение H_2S , RSH и тетрагалогенметанов к алкенам. Аллильное галогенирование и окисление.

28. Радикальная, ионная и координационная (металлокомплексная) полимеризация алкенов.

29. Углеводороды с двумя этиленовыми связями. Классификация диеновых углеводородов.

30. Диены с сопряженными двойными связями. Способы получения диенов с сопряженными двойными связями. Специальные способы получения дивинила и изопрена. Физические свойства сопряженных диенов.

31. Особенности строения (π, π -сопряжение, S-цис- и S-транс-конформации). Химические свойства 1,3-диенов. Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов. 1,2- и 1,4-Присоединение.

32. Окисление и озонлиз. Каталитическое гидрирование и восстановление химическими восстановителями.

33. Полимеризация и сополимеризация диенов. Натуральный и синтетический каучуки. Реакция Дильса-Альдера, стереохимия реакции и ее применение в органическом синтезе.

34. Диены с кумулированными двойными связями (аллены, кумулены). Строение кумуленов. Способы получения. Химические свойства.

35. Ацетиленовые углеводороды (алкины). Гомологический ряд, номенклатура, изомерия. Природа тройной связи. Промышленные способы получения ацетилена. Методы синтеза алкинов.

36. Физические свойства алкинов. Химические свойства. Восстановление алкинов. Реакция электрофильного присоединения галогенов и галогенводородов. Реакция Кучерова.

37. Реакция нуклеофильного присоединения спиртов (механизм реакции), синильной и уксусной кислот.

38. С-Н кислотность алкинов. Образование ацетиленидов, реактивы Иоцича, их применение в органическом синтезе. Конденсация терминальных алкинов с кетонами и альдегидами.

39. Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Гидроборирование алкинов. Реакция Соногашира. Полимеризация ацетилена и его гомологов.

40. Алициклические соединения. Классификация алициклических углеводородов. Циклопарафины. Номенклатура. Изомерия. Типы напряжения в циклоалканах и подразделение циклов на малые, средние циклы и макроциклы.

41. Строение циклопропана, циклобутана, циклопентана, циклогексана. Конформационный анализ циклогексана. Аксиальные и экваториальные связи в конформации "кресло" циклогексана.

42. Конформации моно- и дизамещенных производных циклогексана. Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную способность на примере реакций замещения, отщепления и окисления.

43. Методы синтеза циклопропана, циклобутана и их производных. Особенности химических свойств соединений с трехчленным циклом. Синтез соединений ряда циклопентана и циклогексана.

44. Реакции расширения и сужения цикла при дезаминировании первичных аминов (Н.Я. Демьянов). Перегруппировка Фаворского.

45. Синтез соединений со средним и большим размером цикла (сложноэфирная и ацилоиновая конденсации). Трансаннулярные реакции в средних циклах. Представление о природных полициклических системах терпенов и стероидов. Каркасные соединения: адамантан, кубан, призмат, тетраэдран.

46. Ароматические соединения. Ароматичность. Строение бензола. Развитие представлений о строении бензола. Формула Кекуле. Молекулярные орбитали бензола. Аннулены ароматические и неароматические. Правило Хюккеля.

47. Конденсированные ароматические углеводороды, нафталин, антрацен, фенантрен, азулен и т.д.). Гетероциклические пяти- и шестичленные ароматические соединения. Критерии ароматичности.

48. Углеводороды ряда бензола. Гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура. Источники ароматических соединений. Лабораторные методы синтеза. Физические свойства.

49. Химические свойства аренов. Каталитическое гидрирование, восстановление аренов по Бёрчу, фотохлорирование бензола. Окисление бензола и алкилбензолов до карбоновых кислот, альдегидов и кетонов.

50. Реакции электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций. Понятие о π - и σ -комплексах. Энергетическая диаграмма. Изотопный обмен водорода. Аренииевые ионы.

51. Влияние природы заместителя на ориентацию и скорость реакции электрофильного замещения. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители. Согласованная и несогласованная ориентация двух или нескольких заместителей в ароматическом кольце.

52. Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных. Получение полинитросоединений.

53. Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм реакции галогенирования аренов и их производных.

54. Сульфирование. Сульфирующие агенты. Механизм реакции. Обратимость реакции сульфирования. Превращения сульфогруппы.

55. Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Побочные процессы.

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

57. Полициклические ароматические углеводороды с изолированными ядрами. Дифенил- и трифенилметан, их получение и свойства. Кислотные свойства углеводородов. Ди- и трифенилметановые красители.

58. Дифенил, способы получения, строение. Ароматичность дифенила. Реакции электрофильного замещения, ориентация в этих реакциях и влияние на нее заместителей. Атропоизомерия в ряду дифенила.

59. Ароматические углеводороды с конденсированными ядрами. Нафталин. Источники нафталина. Номенклатура и изомерия производных нафталина, его электронное строение и ароматичность.

60. Химические свойства нафталина: восстановление, окисление. Реакции электрофильного замещения. Факторы, влияющие на ориентацию в этих реакциях.

61. Антрацен. Номенклатура и изомерия производных. Синтез антрацена из соединений бензольного ряда. Электронное строение и ароматичность. Реакции гидрирования, окисления, электрофильного присоединения и замещения.

62. Фенантрен, изомерия и номенклатура производных. Электронное строение и ароматичность. Реакции гидрирования, окисления, электрофильного присоединения и замещения. Понятие о природных соединениях с ядром фенантрена.

Основная учебная литература

1. Травень В.Ф. Органическая химия: Учебник для вузов в 3-х томах. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – Т.1. – 368 с., Т.2. – 382 с., ISBN 978-5-9963-0406-6, 978-5-9963-0357-1
2. Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Т. Органическая химия: Учебник для вузов. – СПб: «Иван Фёдоров», 2006. – 624 с.
3. Шабаров Ю.С. Органическая химия: Учебник для вузов в 2-х кн. – М.: Химия, 1996. – 848 с.

Дополнительная учебная литература

1. Углеводороды: Текст лекций / Н.В. Стулин, М.Н. Земцова, И.К. Моисеев. – Самара: СамГТУ, 2014. – 88 с.

2. Функциональные производные углеводов: Текст лекций / М.Н. Земцова, О.Н. Нечаева, И.К. Моисеев; Самар. гос. тех. ун-т. Самара, 2006. 165 с.
3. Ли Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций. / Пер. с англ. В.М. Демьянович. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 465 с.
4. Общие методы и приёмы работы в лаборатории органической химии: Метод. указ. к лаб. работам. /Сост. В.А. Ширяев, Ю.Н. Климочкин, А.К. Ширяев. – Самара: СамГТУ, 2014. – 38 с.
5. Нитрование: Практикум / Осянин В.А., Климочкин Ю.Н. – Самара: СамГТУ, 2013. – 126 с.
6. Галогенирование: Учеб. пособ. / М.Н. Земцова, Ю.Н. Климочкин. – Самара: СамГТУ, 2007. – 68 с.
7. Диазо- и азосоединения: практикум / Н.Е. Сидорина, Ю.Н. Климочкин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2009. –118 с
8. Методы восстановления в органическом синтезе/ М.В. Леонова, Ю.Н. Климочкин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. –112 с.
9. Органическая химия: сборник задач и упражнений / Сост. Земцова М.Н., Осянин В.А., Климочкин Ю.Н. -Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. – 91 с.
10. Окисление: Практикум / Осянин В.А., Климочкин Ю.Н. 2-е изд. – Самара. СамГТУ, 2013. – 90 с.

ДИСЦИПЛИНА 2. Высокомолекулярные соединения

1. Приведите структурные формулы всех конфигурационных изомеров для диады (двух соседних звеньев) полиакрилонитрила и назовите их.

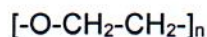
2. Дайте определение среднечисловой и среднемассовой молекулярной массы. Полиизобутилен состоит из следующих фракций (масс.% / M_i): 11 / 530000; 22 / 290000; 31 / 180000; 24 / 75000; 12 / 30000. Определить M_n , M_w и индекс полидисперсности.

3. В чем состоит явление релаксации деформации и релаксации напряжения? Образец полимера был растянут на 27%. Какой остаточной деформации (в %) соответствует время релаксации этого полимера после снятия с него нагрузки.

4. Напишите механизм анионной полимеризации изопрена в присутствии *n*-бутиллития (стадии инициирования, роста и обрыва цепи). Возможен ли в данном случае самопроизвольный обрыв цепи? Приведите механизм обрыва цепи в данной реакции при добавлении диоксида углерода.

5. Дайте определение среднечисловой и среднемассовой молекулярной массы. Рассчитайте среднечисловую и среднемассовую молярную массу, а также индекс полидисперсности для полимера, состоящего из 100 молекул с молекулярным весом 103, 200 молекул с молекулярным весом 104 и 200 молекул с молекулярным весом 103, 200 молекул с молекулярным весом 105.

6. Предложите метод получения следующего полимера путем полимеризации:



Укажите мономерное и составное повторяющееся звено для данного полимера.

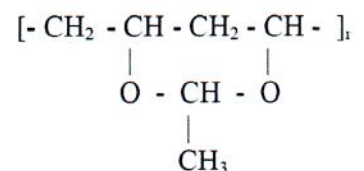
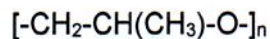
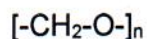
7. Рассчитайте молекулярную массу и степень полимеризации поливинилхлорида, если для его растворов в циклогексаноне получены следующие значения удельной вязкости:

$C, \text{ г / 100 см}^3$ 0.15 0.20 0.25 0.30

$\eta_{\text{уд}}$ 0.22 0.32 0.42 0.52

Константы в уравнении Марка-Куна-Хаувинка для системы поливинилхлорид - циклогексанон имеют следующие значения: $\alpha = 1.0$, $K = 1.4 \times 10^{-6} \text{ л / г}$.

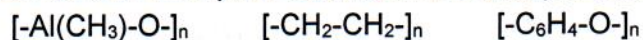
8. Предложите методы получения следующих полимеров:



9. Рассчитайте средневязкостную молекулярную массу поливинилового спирта, если известно, что характеристическая вязкость для данного образца полимера равна 0.03 л/г а константы в уравнении Марка-Куна-Хаувинка для системы поливиниловый спирт - вода имеют следующие значения: $\alpha = 0.5$, $K = 3.0 \times 10^{-5} \text{ л/г}$. Дайте определение среднечисловой и среднемассовой молекулярной массы.

10. Напишите уравнение сополимеризации стирола (M_1) с винилацетатом (M_2). Какими мономерными звеньями будет обогащен образующийся сополимер, если константы сополимеризации для этой реакции имеют следующие значения: $r_1 = 55$, $r_2 = 0.01$?

11. Определите составное повторяющееся звено в следующих полимерах:



12. Составьте схему поликонденсации пимелиновой кислоты и бутан-1,4-диола. Рассчитайте степень полимеризации и молекулярную массу полимера, если степень завершенности реакции 99,5 %.

13. Предложите схему синтеза регулярного блок-сополимера стирола и бутадиена-1,3.

14. Как изменится скорость цепной радикальной полимеризации, если увеличить концентрацию инициатора в 4 раза? Режим стационарный. Предполагается бимолекулярный обрыв цепи.

15. Предложите механизм взаимодействия гексаметилендиизоцианата и глицерина. Каково строение цепи образующихся макромолекул (линейный, разветвленный, сетчатый, сшитый полимер)?

Перечень вопросов

1. Предмет и задачи науки о высокомолекулярных соединениях. Место науки о полимерах как самостоятельной фундаментальной области знания среди других фундаментальных химических дисциплин. Ее роль в научно-техническом прогрессе и основные исторические этапы ее развития.

2. Основные понятия и определения: полимер, олигомер, макромолекула, мономерное звено, степень полимеризации. Среднечисловая и среднемассовая молекулярные массы. Молекулярно-массовое распределения (ММР). Дифференциальные и интегральные кривые ММР.

3. Методы определения средней молекулярной массы полимеров: осмометрия, криоскопия, эбулиоскопия, седиментация, светорассеяние.

4. Зависимость растворимости от молекулярной массы. Физико-химические основы фракционирования полимеров. Диффузия макромолекул в растворах. Гельпроникающая хроматография.

5. Приведенная и характеристическая вязкости. Связь характеристической вязкости с молекулярной массой и средними размерами макромолекул.

6. Важнейшие свойства полимерных веществ, обусловленные большими размерами, цепным строением и гибкостью макромолекул. Роль полимеров в живой природе и их значение как промышленных материалов (пластмассы, каучуки, волокна и пленки, покрытия, клеи). Биodeградируемые полимеры.

7. Классификация полимеров в зависимости от происхождения, химического состава и строения основной цепи макромолекул. Природные и синтетические полимеры. Органические, элементоорганические и неорганические полимеры. Линейные, разветвленные, лестничные и сшитые полимеры, дендримеры. Гомополимеры, сополимеры, блок-сополимеры, привитые сополимеры. Гомоцепные и гетероцепные полимеры. Краткая характеристика и области применения важнейших представителей различных классов полимеров.

8. Основы номенклатуры полимеров. Принципы построения названий полимеров по рациональной и систематической номенклатуре. Понятие составного повторяющегося звена. Его отличие от понятия «мономерное звено».

9. Элементоорганические полимеры. Особенности строения кремнийорганических полимеров. Полисилоксаны и их свойства. Роль силоксановой связи в формировании комплекса физико-механических свойств.

10. Неорганические полимеры. Полихлорфосфазены. Методы получения. Строение и свойства.

11. Фторопласты и фторэластомеры. Строение и свойства.

12. Термостойкие полимеры и материалы на их основе.

13. Конфигурация макромолекулы и конфигурационная изомерия. Локальные и конфигурационные изомеры в макромолекулах полимеров монозамещенных этиленов и диенов. Стереосомерия и стереорегулярные макромолекулы. Изотактические,

синдиотактические и атактические полимеры.

14. Стереорегулярные каучуки. Методы получения. Влияние строения на их свойства.

15. Конформационная изомерия и конформация макромолекулы. Внутримолекулярное вращение и гибкость макромолекулы. Количественные характеристики гибкости макромолекул.

16. Свободно-сочлененная цепь как идеализированная модель гибкой макромолекулы. Понятие статистического сегмента (модель В. Куна). Энергетические барьеры внутреннего вращения. Связь гибкости (жесткости) макромолекул с их химическим строением: факторы, влияющие на гибкость реальных цепей. Кинетический сегмент.

17. Агрегатные и фазовые состояния полимеров. Фазовые переходы.

18. Структура и основные физические свойства полимерных тел. Особенности молекулярного строения полимеров и принципы упаковки макромолекул. Аморфные и кристаллические полимеры. Условия, необходимые для кристаллизации полимеров.

19. Структура и надмолекулярная организация кристаллических полимеров. Различия и сходство в структурной организации кристаллических и аморфных полимеров.

20. Свойства аморфных полимеров. Три физических состояния. Термомеханические кривые аморфных полимеров. Температура стеклования. Температура текучести.

21. Высокэластическое состояние. Термодинамика и молекулярный механизм высокэластических деформаций. Релаксационные явления в полимерах. Принцип температурно-временной суперпозиции.

22. Синтетические каучуки общего и специального назначения. Латексы.

23. Стеклообразное состояние. Особенности полимерных стекол. Вынужденная эластичность и изотермы растяжения. Механизм вынужденно эластической деформации. Предел вынужденной эластичности. Хрупкость полимеров.

24. Вязкотекучее состояние. Механизм вязкого течения. Кривые течения полимеров. Зависимость температуры вязкого течения от молекулярной массы.

25. Характеристика отдельных стадий растворения полимеров. Термодинамика набухания и растворения полимеров. Термодинамическое поведение макромолекул в растворе и его особенности по сравнению с поведением молекул низкомолекулярных веществ. χ -температура и χ -растворители.

26. Фазовые диаграммы систем полимер - растворитель. Критические температуры растворения. Связь растворимости с химическим строением высокомолекулярных соединений. Межмолекулярные взаимодействия в растворах полимеров, образование и природа ассоциатов.

27. Реологические свойства растворов полимеров. Ньютоновские и неньютоновские жидкости. Тиксотропия и дилатансия.

28. Полиэлектролиты (сильные и слабые поликислоты и полиоснования, полиамфолиты). Влияние зарядов на конформации макромолекул. Взаимодействие заряженных цепей с противоионами. Коллапс сеток. Влияние pH среды на вязкость растворов полиэлектролитов.

29. Оптические свойства полимеров. Рассеяние. Хромофорные группы. Батохромный эффект. Ауксохромы. Влияние примесей на оптические свойства полимеров. Полимерные оптические волокна и материалы, применяемые для их изготовления.

30. Жидкокристаллические полимеры. Основные представители. Практическое использование. Нематическая, смектическая и холестерическая кристаллические фазы. Термотропные жидкокристаллические полимеры. Лиотропные жидкокристаллические системы и их фазовые диаграммы.

31. Электропроводящие полимеры. Особенности строения. Основные представители.
32. Пластификация полимеров. Пластификаторы. Основные представители и области применения.
33. Механическая прочность полимеров. Основные характеристики прочности и методы их оценки.
34. Ориентированные структуры кристаллических и аморфных полимеров. Анизотропия механических свойств. Способы ориентации. Принципы формирования ориентированных волокон и пленок из расплавов и растворов. Получение суперпрочных волокон и пластиков.
35. Принципы формования полимеров.
36. Композиционные материалы. Наполненные полимеры.
37. Химические реакции, не приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул: полимераналогичные превращения. Примеры использования полимераналогичных превращений для получения новых полимеров.
38. Химические реакции, приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул. Деструкция полимеров. Деполимеризация. Термоокислительная и фотохимическая деструкция. Механодеструкция. Принципы стабилизации полимеров.
39. Сшитые полимеры (вулканизация каучуков, отверждение эпоксидных смол). Привитые и блок-сополимеры — основные принципы синтеза и физико-химические свойства.
40. Классификация основных методов получения полимеров. Полимеризация. Радикальная полимеризация. Инициирование радикальной полимеризации. Типы инициаторов. Реакции роста, обрыва и передачи цепи. Реакционная способность мономеров и радикалов.
41. Мономеры для полимеров, получаемых радикальной полимеризацией. Промышленные способы получения этилена, пропилена, стирола, галогенсодержащих мономеров.
42. Регуляторы роста цепи. Ингибиторы. Основные представители.
43. Способы проведения полимеризации: в массе, в растворе, в суспензии и в эмульсии.
44. Псевдоживая радикальная полимеризация. Инифертеры. Полимеризация с обратимым ингибированием. Полимеризация с переносом атома галогена.
45. Радикальная сополимеризация. Уравнения состава сополимеров. Относительные активности мономеров.
46. Термоэластопласты. Строение и свойства.
47. Катионная полимеризация. Характеристика мономеров, способных вступать в катионную полимеризацию. Катализаторы и сокатализаторы. Рост и ограничение роста цепей при катионной полимеризации. Влияние природы растворителя.
48. Анионная полимеризация. Характеристика мономеров, способных вступать в анионную полимеризацию. Катализаторы анионной полимеризации. Инициирование, рост и ограничение роста цепей при анионной полимеризации. «Живые цепи».
49. Ионно-координационная полимеризация в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов типа Циглера-Натта. Принципы синтеза стереорегулярных полимеров.
50. Промышленные способы получения мономеров для полимеров, получаемых методами катионной, анионной и ионно-координационной полимеризации (изобутилен, диеновые мономеры).
51. Современные каталитические системы для стереоселективной полимеризации на основе соединений переходных металлов.

52. Полимеризация с раскрытием циклов.

53. Ступенчатая полимеризация. Поликонденсация. Типы реакций поликонденсации. Основные различия полимеризационных и поликонденсационных процессов. Проведение поликонденсации в расплаве, в растворе и на границе раздела фаз.

54. Мономеры для поликонденсации.

55. Стабилизаторы полимеров: антиоксиданты, антиозонанты, антирады.

Антипирены.

Основная учебная литература

1. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения [Текст] : учеб. / Ю. Д. Семчиков. - 4-е изд., испр. . - М. : Академия, 2008. - 367 с. : граф., схем., табл.

2. Кленин В.И., Федусенко И.В. Высокомолекулярные соединения: Учебник. – 2-е изд., испр. СПб: Издательство «Лань», 2013. – 512 с.: ил.

3. Гросберг, А. Ю. Полимеры и биополимеры с точки зрения физики [Текст] : учеб. изд.: пер. с англ. / А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов. - 2-е изд. - Долгопрудный : ИД Интеллект, 2014. - 303 с. : рис., ил.

4. Каучук и резина. Наука и технология [Текст] : моногр. : пер. с англ. / под ред.: Дж. Марка, Б. Эрмана, Ф. Эйрича. - Долгопрудный : Интеллект, 2011. - 767 с. : граф., табл.

5. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров: Учебное пособие. – 3-е изд., испр. - СПб: Издательство «Лань», 2014. – 368 с.: ил.

Дополнительная учебная литература

1. Барсукова, Л.Г. Физико-химия и технология полимеров, полимерных композитов: учеб. пособие / Л.Г. Барсукова, Г.Ю. Вострикова, С.С. Глазков; Воронежский ГАСУ – Воронеж, 2014. – 146 с.

2. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах [Электронный ресурс] / К. Холмберг, Б. Йенссон, Б. Кронберг, Б. Линдман; пер. 2-го англ. изд. – 2-е изд. (эл.). – М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 532 с.: ил.

3. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Зайцев С.Д. Введение в химию полимеров: Учебное пособие. – 2-е изд., стер. – СПб: Издательство «Лань», 2014. – 224 с.: ил.

4. Высокомолекулярные соединения: учеб. пособие / М.В. Шишонок. – Минск: Выш. шк., 2012. – 535 с.: ил.

ДИСЦИПЛИНА 3 Биоорганическая химия

1. В двух пробирках находятся - в одной раствор аспарагиновой кислоты, в другой пролина. В обе пробирки добавили уксусную кислоту и затем раствор нитрита натрия. Что при этом будет наблюдаться? Можно с помощью этой пробы отличить пролин от аспарагиновой кислоты? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

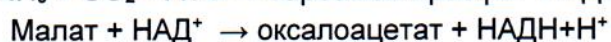
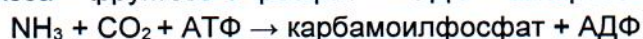
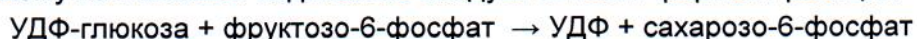
2. Как с помощью реактивов – азотная кислота и едкий натр отличить тирозин от фенилаланина? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

3. При ферментативном гидролизе неизвестного тетрапептида в продуктах его гидролиза были обнаружены 3 дипептида: Ala-Phe, Met-Ala и Phe-Gly. Определите первичную структуру тетрапептида и установите его изоэлектрическую точку.

4. Фрагменты одной цепи ДНК имеют следующие последовательности нуклеотидов: а) ГЦААТГАЦГТГ; б) ТТАГЦЦГАТТГА. Какую нуклеотидную последовательность имеют комплементарные фрагменты второй цепи той же молекулы?

5. Какие вещества образуются при гидролизе АТФ и УДФ?

6. К какому из классов и подклассов следует отнести фермент реакции:



7. $7,5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ раствор рибонуклеазы имеет оптическую плотность 0,465 при измерении в кювете с толщиной слоя 0,5 см, $\text{pH} = 6,5$ и $\lambda = 280 \text{ nm}$. Определить молярный коэффициент экстинкции рибонуклеазы.

8. $2,5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ раствор рибонуклеазы имеет оптическую плотность 0,31 при измерении в кювете с толщиной слоя 1 см, $\text{pH} = 6,5$ и $\lambda = 280 \text{ nm}$. Определить молярный коэффициент экстинкции рибонуклеазы.

9. Приведите схему деградации жирной кислоты – 18: 0. Назовите исходную кислоту и конечный продукт её β -окисления.

10. Напишите уравнение реакции трансаминирования между глутаминовой кислотой и пировиноградной кислотой и назовите фермент, катализирующий эту реакцию.

11. Напишите уравнения реакций гидролитического, окислительного и восстановительного дезаминирования аланина и назовите ферменты, катализирующие эти реакции.

12. Напишите уравнения реакций, катализируемых следующими ферментами: триптофан-2,3-диоксигеназа; D-глюкозо-6-фосфат: кислород – оксидоредуктаза; L-лактат: НАД⁺ - оксидоредуктазой, Назовите продукт реакции.

Напишите уравнения реакций аскорбиновой кислоты (витамин С)

а) с красной кровяной солью в щелочной среде,

б) нитратом серебра

13. Напишите уравнение реакции окисления пролина кислородом до 4-гидроксипролина с участием в качестве растворимого кофермента аскорбиновой кислоты и назовите фермент, катализирующий эту реакцию.

14. Напишите уравнения реакций никотиновой кислоты (3-карбоксопиридин, Витамин группы РР) с а) 2,4-динитрохлорбензолом с последующей обработкой щелочью; б) сульфатом меди (II) и роданистым аммонием.

15. Какой из пептидов А) *сер-глу-цис-тир-асп* или Б) *вал-лиз-мет-фен-тир* будет обладать большей растворимостью в воде при $\text{pH} 7.0$?

Перечень вопросов

1. Научные дисциплины, изучающие биологически активные вещества: химия природных соединений, биоорганическая химия, медицинская химия. Объекты исследования химии природных соединений и биоорганической химии. Природные соединения, содержащиеся в растениях и растительном сырье для пищевой промышленности.
 2. Роль химии природных соединений в развитии биоорганической химии.
 3. Строение, изомерия и свойства моносахаридов. Важнейшие моносахариды.
 4. Структурная изомерия, кольчато-цепная таутомерия, конформационная и оптическая изомерия.
 5. Конформации циклических углеводов. Аномерный эффект. Эмпирическое правило оценки устойчивости конформаций пираноз.
 6. Ацилирование моносахаридов.
 7. Образование пяти- и шестичленных циклических ацеталей моносахаридов.
- Удаление ацетальных групп.
8. Взаимопревращения моносахаридов. Распад по Руффу, по Волю, расщепление дисульфонов. Циангидриновый синтез по Фишеру-Килиани. Правило Крама.
 9. Изменение конфигурации асимметрических атомов моносахаридов.
 10. Особенности нуклеофильного замещения в моносахаридах.
 11. Восстановление моносахаридов.
 12. Окисление моносахаридов: синтез карбоновых кислот, кетопроизводных, расщепление гликольной группировки.
 13. Перегруппировка Лобри-де-Брюина — Ван-Экенштейна, образование сахариновой, изосахариновой и метасахариновой кислот.
 14. Реверсия моносахаридов.
 15. Образование ангидро-сахаров.
 16. Образование озаонов и превращение их в озоны.
 17. Синтез O-гликозидов методом Фишера, Кенигса-Кнорра.
 18. Природные O-гликозиды. Агликоны.
 19. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды. Гликозидная связь.
 20. Структура и свойства полисахаридов.
 21. Роль углеводов в живом организме, природные источники углеводов и их переработка в промышленности.
 22. Структура и циклодекстринов. Комплексообразующие и каталитические свойства циклодекстринов. Применение циклодекстринов.
 23. Методы получения α -аминокислот, промышленные и лабораторные.
 24. Химические свойства α -аминокислот.
 25. Строение пептидной связи. Защита амино-группы и карбоксильной группы при синтезе пептидов.
 26. Ангидридный, азидный метод конденсации защищенных аминокислот, применение карбодиимидов, изоксазолиевых солей, конденсация при окислительно-восстановительном процессе.
 27. Проблема рацемизации аминокислот.
 28. Твердофазный пептидный синтез.
 29. Стратегия и тактика пептидного синтеза. Последовательное наращивание и конденсация фрагментов. Выбор защитных групп и способов активации.
 30. Пример пептидного синтеза: синтез гормона гастрина.
 31. Выделение и структура нуклеиновых кислот. Двойная спираль Уотсона и Крика.

Принцип комплиментарности оснований.

32. Упаковка ДНК: нуклеотид, соленид, единичное волокно и хроматид. 32. Структура и типы РНК: рибосомальная, матричная (информационная), транспортная.

33. Классификация нуклеозидов и нуклеотидов, их биологическая роль.

34. Методы синтеза нуклеозидов: реакция Кенигса-Кнорра, метод Гилберта-Джонсона, силильный метод, метод Гельфериха.

35. Взаимопревращения природных нуклеозидов: дезаминирование, аминирование, 2'-дезоксигенирование.

36. Цикло-(ангидро-)нуклеозиды.

37. Ацилирование, алкилирование нуклеозидов, образование ацеталей.

38. Гидролиз гликозидной связи.

39. Фосфорилирование нуклеозидов, образование фосфодиэфирной и пирофосфатной связи. Фосфорилирующие реагенты.

40. Синтез олигонуклеотидов через фосфодиэфиры, фосфотриэфиры, с использованием твердофазной подложки.

41. Модифицированные и ациклические нуклеозиды и нуклеотиды. Основные методы синтеза. Поиск новых противовирусных препаратов.

42. Классификация липидов, нахождение липидов в организме.

43. Строение и свойства простых липидов – жиров и восков.

44. Химические свойства жиров: гидролиз, переэтерификация, изомеризация (элаидирование), окисление, присоединение по двойной связи и полимеризация.

45. Сложные липиды – фосфолипиды, сфинголипиды и гликолипиды.

Основная учебная литература

1. Биоорганическая химия [Текст] : учеб. / Н.А.Тюкавкина,Ю.И.Бауков. - 5-е изд.,стер. - М. : Дрофа, 2006. - 543 с.

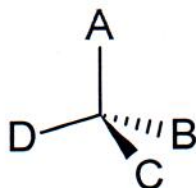
2. Овчинников Ю. А. Биоорганическая химия. М: Просвещение, 1987. – 815 с.

Дополнительная учебная литература

1. Основы химии и технологии биоорганических и синтетических лекарственных веществ [Текст] : учеб. пособие / В. С. Мокрушин, Г. А. Вавилов. - СПб. : Проспект Науки, 2009. - 494 с.

ДИСЦИПЛИНА 4. Пространственное строение молекул

1. Изобразите энантимеры глициринового альдегида в виде стереохимических проекций и проекций Фишера. Для стереохимических проекций используйте следующую форму:



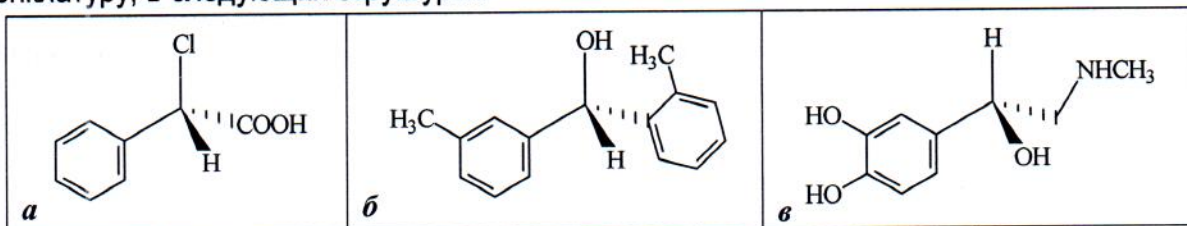
2. Сколько пространственных изомеров имеет винная кислота? Изобразите их в виде проекций Фишера.

3. Изобразите с помощью проекций Ньюмена структуры заторможенных конформаций 1,2-дихлорэтана и укажите наиболее устойчивый конформер.

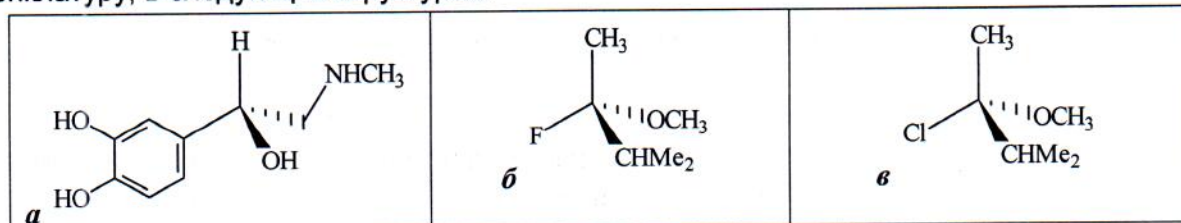
4. Изобразите с помощью проекций Ньюмена структуры заторможенных конформаций этиленгликоля и укажите наиболее устойчивый конформер.

5. Изобразите структуру мезо-винной кислоты с помощью проекций Фишера и её конформеры с помощью проекций Ньюмена.

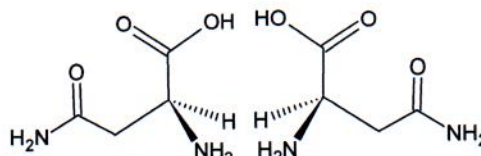
6. Обозначьте конфигурации асимметрических атомов, используя R/S-номенклатуру, в следующих структурах:



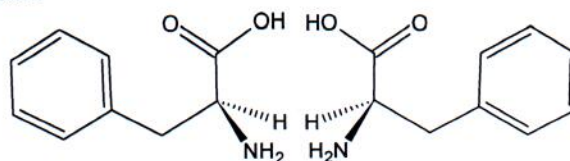
7. Обозначьте конфигурации асимметрических атомов, используя R/S-номенклатуру, в следующих структурах:



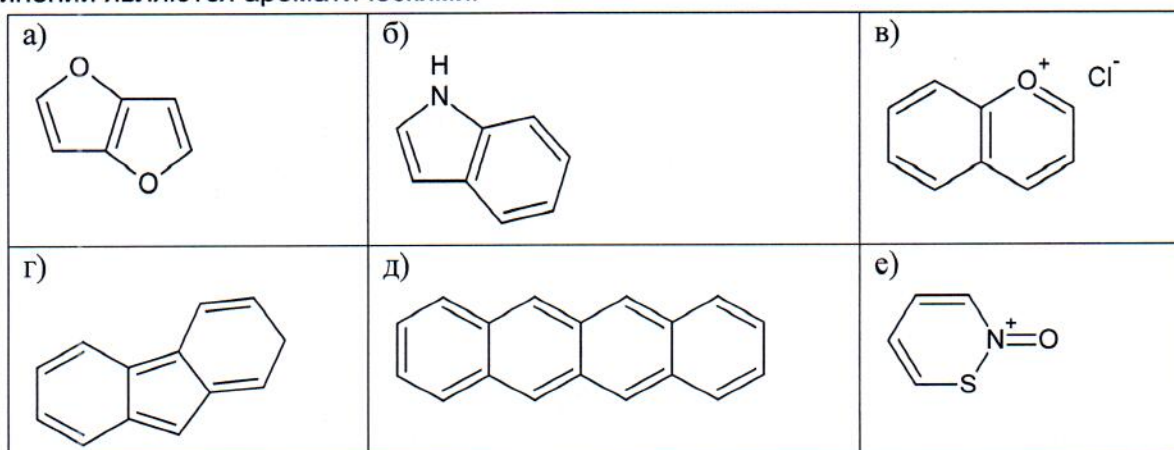
8. Обозначьте конфигурацию асимметрических атомов энантимеров аспарагина по R/S-номенклатуре, изобразите их проекции Фишера и укажите отнесение энантимеров к D- и L-рядам:



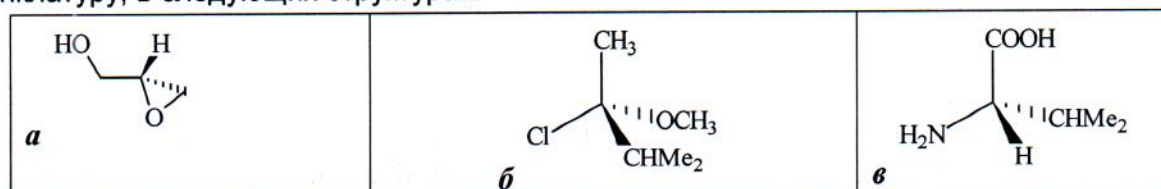
9. Обозначьте конфигурацию асимметрических атомов энантимеров фенилаланина по R/S-номенклатуре, изобразите их проекции Фишера и укажите отнесение энантимеров к D- и L-рядам:



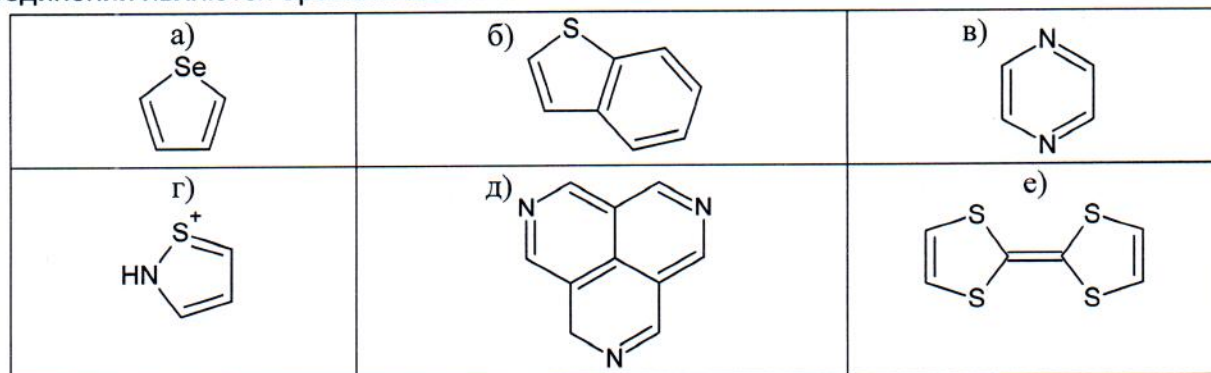
10. Сформулируйте правило ароматичности Хюккеля и определите, какие из соединений являются ароматическими:



11. Обозначьте конфигурации асимметрических атомов, используя R/S-номенклатуру, в следующих структурах:



12. Сформулируйте правило ароматичности Хюккеля и определите, какие из соединений являются ароматическими:



Перечень вопросов

1. Место химии оптически активных соединений в органической химии, значение оптически активных соединений в исследовании механизмов органических реакций. Статические и динамические аспекты стереохимии.
2. Понятие хиральности. Возникновение первичной асимметрии, роль асимметрии в живых организмах.
3. D- и L-Изомеры. Оптические свойства хиральных соединений. R/S-Номенклатура. Проекция Ньюмена, Фишера и Хеуэрса.
4. Оптическая и геометрическая изомерия, поляриметрия. Знак оптического вращения и конфигурация. Молекулярные модели. Энантиотопные и диастереотопные отношения атомов.
5. Соединения с одним асимметрическим атомом углерода. Соединения с двумя и более асимметрическими атомами. Проекционные формулы Фишера и Ньюмена. Соединения

с одинаковыми асимметрическими атомами.

6. Рацемические модификации. Образование рацематов методом смешения, при синтезе, асимметрические превращения первого рода.

7. Свойства рацемических модификаций. Рацемическая смесь, рацемическое соединение, рацемический твердый раствор. Методы идентификации рацемических модификаций.

8. Относительная и абсолютная конфигурация. Химические методы определения конфигурации на основе асимметрического синтеза.

9. Косвенный метод определения конфигурации. Метод оптического сравнения. Метод квазирацематов. Метод ЯМР.

10. Расщепление рацемических модификаций путем механического отбора, через стадию образования диастереомеров.

11. Расщепление путем равновесного асимметрического превращения и путем кинетического асимметрического превращения. Частичный и абсолютный асимметрический синтез. Частичный и абсолютный катализ и деструкция.

12. Критерии чистоты оптического изомера.

13. Методы расчета знака и величины вращения по Брюстеру для соединений с атомной конформационной асимметрией.

14. Дисперсия оптического вращения и круговой дихроизм. Эффект Коттона.

15. Определение строения, конфигурации и конформации. Аксиальное правило α -галогенкетонов, правило октантов.

16. Понятие о конформациях. Конформации алканов и галогеналканов. Конформации по связям с участием sp^2 -гибридизованных атомов углерода, по связям углерод-гетероатом.

17. Стереохимия реакций нуклеофильного, электрофильного и радикального замещения при насыщенном атоме углерода.

18. Особенности стереохимии циклов. Типы напряжений в циклах.

19. Стереохимия малых циклов.

20. Стереохимия моно- и дизамещённых циклогексанов.

21. Средние и большие циклы.

22. Конденсированные и каркасные системы. Спираны.

23. Стереохимия реакций присоединения по тройной и по двойной связи.

24. Стереохимия реакций отщепления.

25. Получение и реакции циклоалкенов.

26. Стереохимия сопряженных диенов и их аналогов. Стереохимия диенового синтеза.

27. Стереохимия соединений с двойной связью в цикле. Стереохимия циклооктатетраена, кумуленов, циклоалкинов.

28. Конфигурации замещённых аренов. Экранирование орто-положения. Стерические нарушения сопряжения. Пространственные препятствия в реакциях аренов.

29. Оптическая активность аренов. Производные бензола с хиральной цепью. Атропоизомерия производных дифенила. Циклофаны и ансасоединения.

30. Особенности стереохимии гетероциклических соединений. Ароматические гетероциклические соединения.

31. Конформации и конфигурации насыщенных гетероциклических соединений - производных тетрагидрофурана, тетрагидропирана, пиперидина, 1,3- и 1,2-диоксанов и их аналогов.

32. Стереохимия бициклических азотистых гетероциклических соединений.

33. Изомерия оксимов, фенилгидразонов, оснований Шиффа.

34. Стереохимия аминов. Оптическая изомерия соединений трехвалентного азота: основание Треггера, азиридины, ариламины.

35. Оптическая изомерия аммониевых соединений. Спирановый азот.

Основная учебная литература

1. Введение в стереохимию органических соединений. От метана до макромолекул [Текст] : пер. с англ. / Ш. Бакстон, С. Робертс. - М. : Мир, 2012. - 311 с.

Дополнительная учебная литература

1. Основы органической стереохимии [Текст] : пер. с англ. / Э.Илиел, С.Вайлен, М.Дойл; Под ред. А.А.Бредихина. - М. : БИНОМ. Лаб.знаний, 2007. - 703 с.

2. Общая органическая химия [Текст] : в 12 т.: пер.с англ. / ред. Н. К. Кочетков. - М. : Химия. Т.1 : Стереохимия, углеводороды, галогеносодержащие соединения. - 1981. - 735 с.

ДИСЦИПЛИНА 5. Квантовая химия

1. Отметьте верные утверждения:

- а) метод Хартри-Фока является многодетерминантным,
- б) метод Хартри-Фока относится к вариационным методам,
- г) метод Хартри-Фока не является корреляционным методом.

2. Укажите количество базисных функций, при проведении расчёта методом Хартри-Фока в минимальном базисном наборе, для следующих молекул:

- а) NH_3 , б) CH_3OH , в) LiF , г) B_2H_6 .

3. Укажите количество базисных функций, при проведении расчёта методом Хартри-Фока в минимальном базисном наборе, для следующих молекул:

- а) H_2O , б) CH_3F , в) LiH , г) BH_3 .

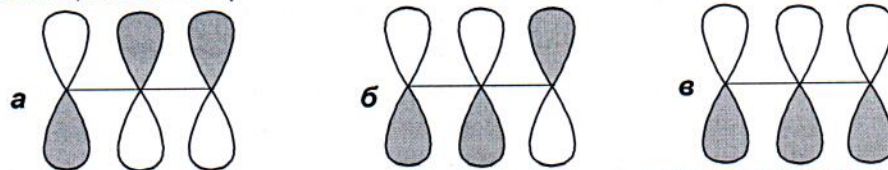
4. Укажите количество базисных функций, при проведении расчёта методом Хартри-Фока в минимальном базисном наборе, для следующих молекул:

- а) H_2 , б) CH_4 , в) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, г) HF .

5. Укажите порядок возрастания энергии термов атома азота и мультиплетность каждого термина: ^2D , ^2P , ^4S .

6. Укажите порядок возрастания энергии термов атома кислорода и мультиплетность каждого термина: ^1D , ($^3\text{P}_2$, $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_0$), ^1S .

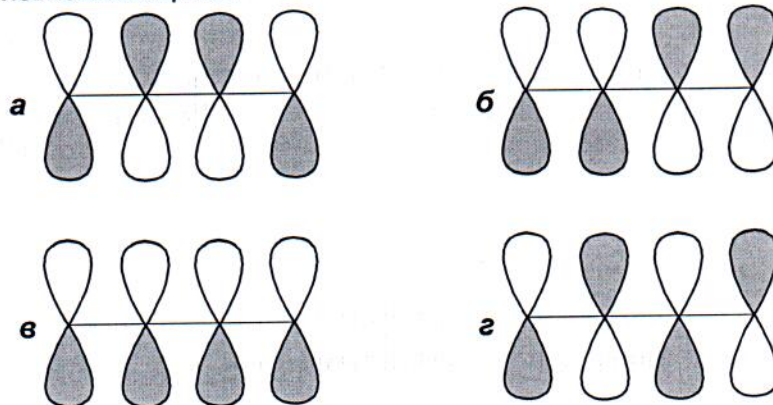
7. Расположите молекулярные орбитали аллильного катиона в порядке возрастания их энергии и укажите, какие из орбиталей являются связывающими, антисвязывающими:



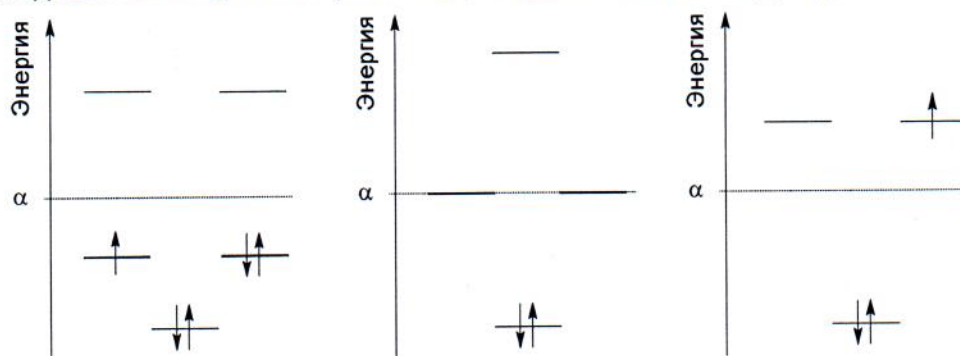
8. Расположите молекулярные орбитали этилен в порядке возрастания их энергии и укажите, какие из орбиталей являются симметричными, антисимметричными, связывающими, антисвязывающими:



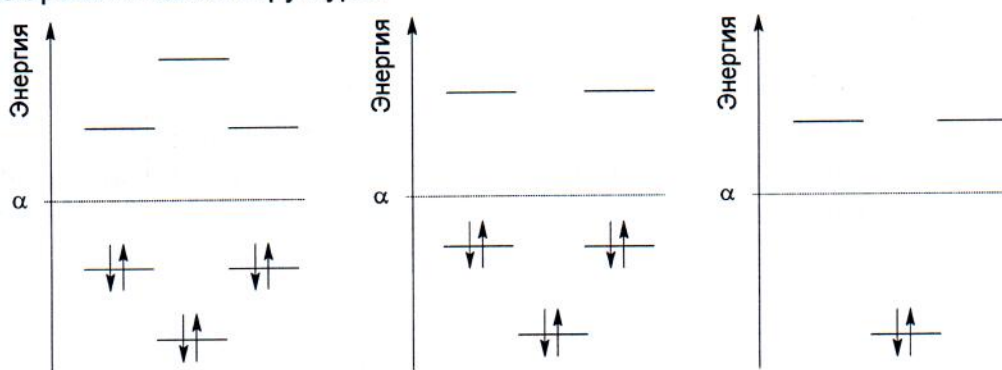
9. Расположите молекулярные орбитали 1,3-бутадиена в порядке возрастания их энергии и укажите, какие из орбиталей являются симметричными, антисимметричными, связывающими, антисвязывающими:



10. Укажите, для каких молекул приведены следующие энергетические диаграммы π-электронных уровней (циклопропенильный радикал, цикlopentadiенильный радикал, 1,3-циклобутadiенильный дикатион) и отметьте ароматические структуры:



11. Укажите, для каких молекул приведены следующие энергетические диаграммы π-электронных уровней (бензол, циклопропенильный катион, цикlopentadiенильный анион) и отметьте ароматические структуры:



Перечень вопросов

1. Основные экспериментальные предпосылки возникновения квантовой механики.
2. Постулаты квантовой механики и её математический аппарат. Волновая функция.
3. Операторы. Свойства операторов. Самосопряжённые операторы. Собственные значения операторов. Коммутирующие операторы. Матричное представление операторов. Основы матричной алгебры.
4. Уравнение Шрёдингера. Оператор Гамильтона. Стационарное уравнение Шрёдингера.
5. Свободное одномерное движение частицы.
6. Движение частицы в яме с бесконечно высокими стенками.
7. Одномерное движение частицы под воздействием упругой возвращающей силы (гармонический осциллятор).
8. Решение уравнения Шрёдингера для движения электрона в кулоновском поле ядра (водородоподобный атом). Сферические координаты. Разделение радиальной и угловых переменных. Решение угловых и радиального уравнений.
9. Приближённое решение уравнения Шрёдингера: вариационный принцип и теория возмущений Рэлея-Шрёдингера.
10. Строение атома. Атомные термы.
11. Формулировка уравнения Шрёдингера для молекулярного иона водорода $(H_2)^+$.
12. Нерелятивистское приближение, границы его применимости. Влияние релятивистских поправок на рассчитываемые атомные и молекулярные свойства.
13. Приближение Борна-Оппенгеймера. Адиабатическое приближение.

Неадиабатическое решение стационарного уравнения Шредингера. Границы применимости адиабатического приближения.

14. Орбитальная модель. Электронный оператор Гамильтона. Одноэлектронный гамильтониан и оператор электронного отталкивания. Понятия "орбиталь", "спин-орбиталь". Спин-орбитальный детерминант (детерминант Слэйтера). Полная формулировка орбитальной модели.

15. Применение вариационного принципа для оптимизации волновой функции орбитальной модели. Линейный вариационный метод (метод Ритца). Вековое (секулярное) уравнение. Гамильтонова матрица.

16. Решение уравнения Шрёдингера для молекулы водорода, для гомоядерных и гетероядерных двухатомных молекул. Молекулярные термы.

17. Понятие "электронная конфигурация". Метод многоконfigurационного самосогласованного поля (МК ССП). Метод конфигурационного взаимодействия (КВ). Одноконfigurационное приближение: метод Хартри-Фока. Понятие "электронная корреляция". Ферми-корреляция и кулоновская корреляция.

18. Метод Хартри-Фока. Понятие о самосогласованном поле. Орбитальные энергии. Одноэлектронные (остовные) интегралы. Двухэлектронные интегралы: кулоновские и обменные. Выражение для полной энергии в методе Хартри-Фока.

19. Теорема Купмэнса.

20. Метод Хартри-Фока-Рутана. Понятие "базисные функции". Уравнения Хартри-Фока-Рутана (уравнения Хартри-Фока в матричной форме). Матрица Фока. Матрица плотности. Суперматрица двухэлектронных интегралов. Виртуальные орбитали.

21. Метод молекулярных орбиталей (МО ЛКАО). Выбор базисных функций в методе МО. Требования, предъявляемые к базисным функциям в методе МО. Базисные функции слэйтеровского типа (ФСТ) и функции гауссова типа (ФГТ).

22. Системы базисных функций, основанные на ФСТ. Оноэкспонентные (минимальные) и двухэкспонентные базисы ФСТ. Расширенные базисы ФСТ.

23. Системы базисных функций, основанные на ФГТ. Сгруппированные наборы ГФ (СГФ). Минимальные, двухэкспонентные и расширенные наборы СГФ.

24. Поляризационные и диффузные базисные функции. Ридберговские орбитали.

25. Хартри-Фоковский предел.

26. Иерархическая сводка основных приближений неэмпирической квантовой химии.

27. Расчет пути реакции и проблема реакционной способности.

28. Упрощения метода ССП МО ЛКАО. Валентное приближение, π -электронное приближение. Понятия "дифференциальное перекрывание", "двухатомное дифференциальное перекрывание".

29. Методы полного (ППДП) и частичного (ЧПДП) пренебрежения дифференциальным перекрыванием. Модифицированный метод ЧПДП.

30. Метод пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрыванием (ПДДП). Модифицированный метод пренебрежения двухатомным (дифференциальным) перекрыванием (МПДП). Границы применимости методов MNDO, AM1, PM3.

31. Метод Хюккеля. Применение метода Хюккеля к простейшим молекулам. Границы применимости полуэмпирических методов.

32. Электронная корреляция. Энергия корреляции.

33. Теория возмущений Мёллера-Плессета. Вычисление энергии электронной корреляции во втором порядке теории возмущений Мёллера-Плессета. Теорема Бриллюэна.

34. Теория функционала плотности. Теоремы Хоэнберга-Кона. Уравнения Кона-Шэма.

35. Интерпретация результатов расчётов. Анализ волновой функции. Расчёт электронной плотности по Малликену и по Лёвдину. Канонические, локализованные, натуральные орбитали.

36. Зависимость точности расчёта электронной структуры молекулы воды от уровня применяемой теории.

Основная учебная литература

1. Квантовая химия [Текст] : учеб. / Л.А.Грибов,С.П.Муштакова. - М. : Гардарики, 1999. - 389 с.

2. Бутырская Е.В. Компьютерная химия [Электронный ресурс]: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView/ Бутырская Е.В.— Электрон. текстовые данные.— М.: СОЛОН-ПРЕСС, 2011.— 224 с.

Дополнительная учебная литература

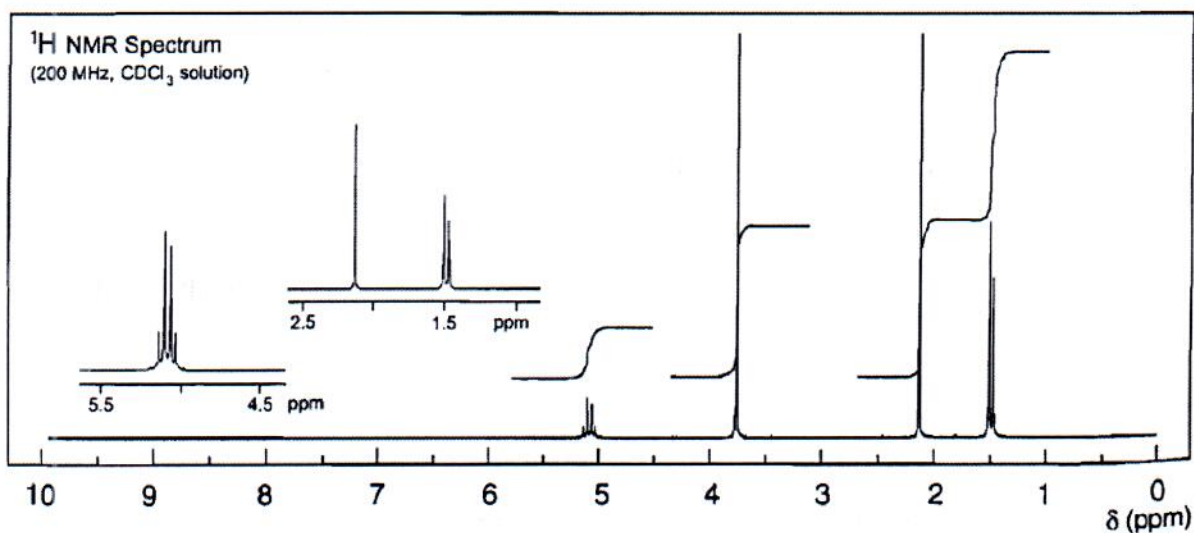
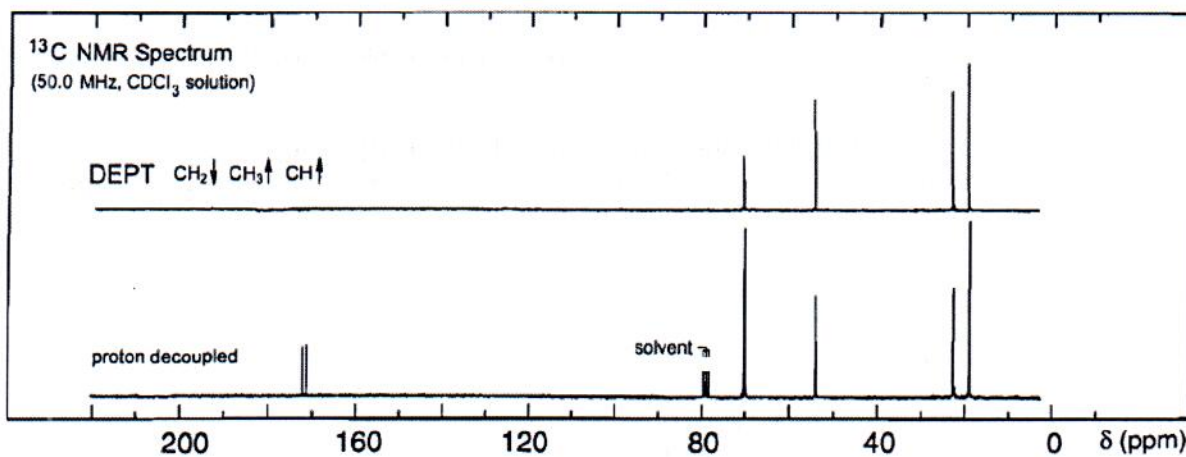
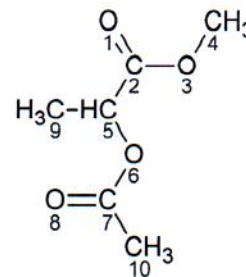
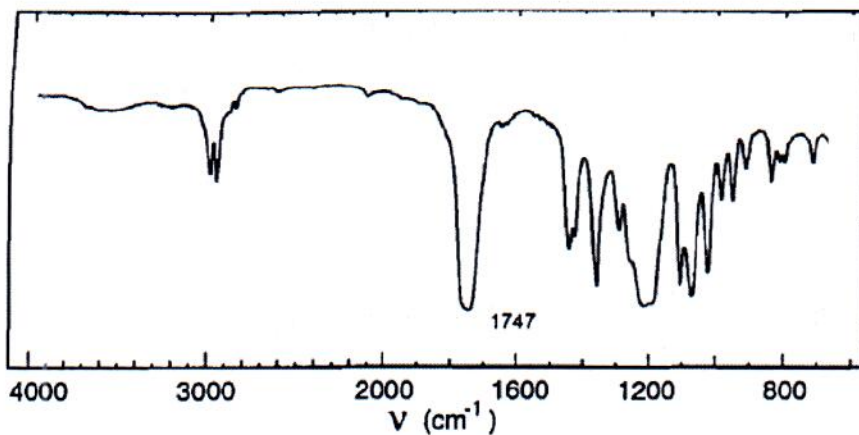
1. Боженко К.В. Основы квантовой химии [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Боженко К.В.— Электрон. текстовые данные.— М.: Российский университет дружбы народов, 2010.— 128 с.

2. Байков Ю.А. Квантовая механика [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Байков Ю.А., Кузнецов В.М.— Электрон. текстовые данные.— М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013.— 292 с.

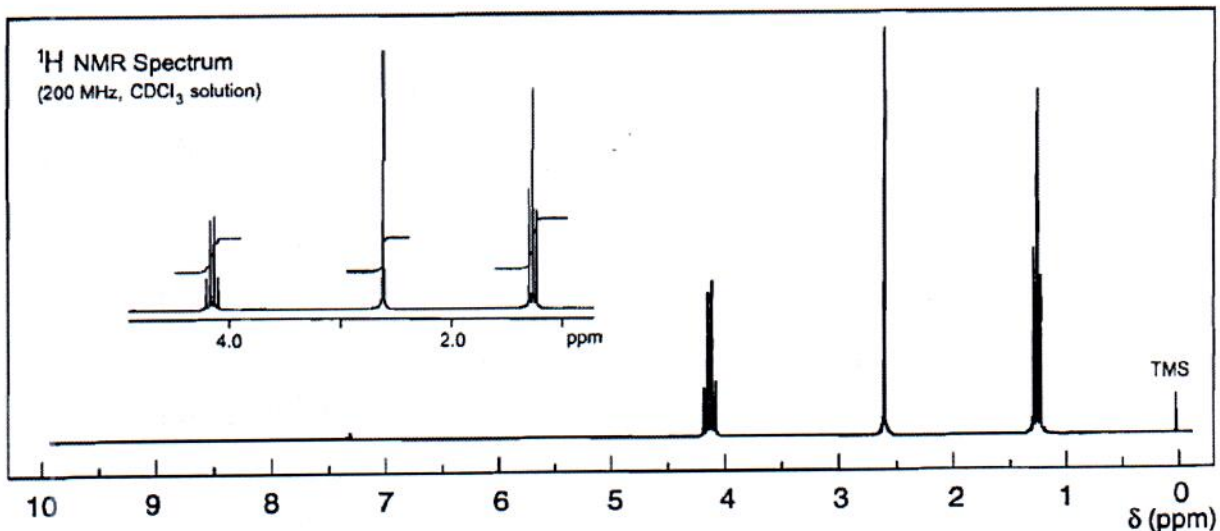
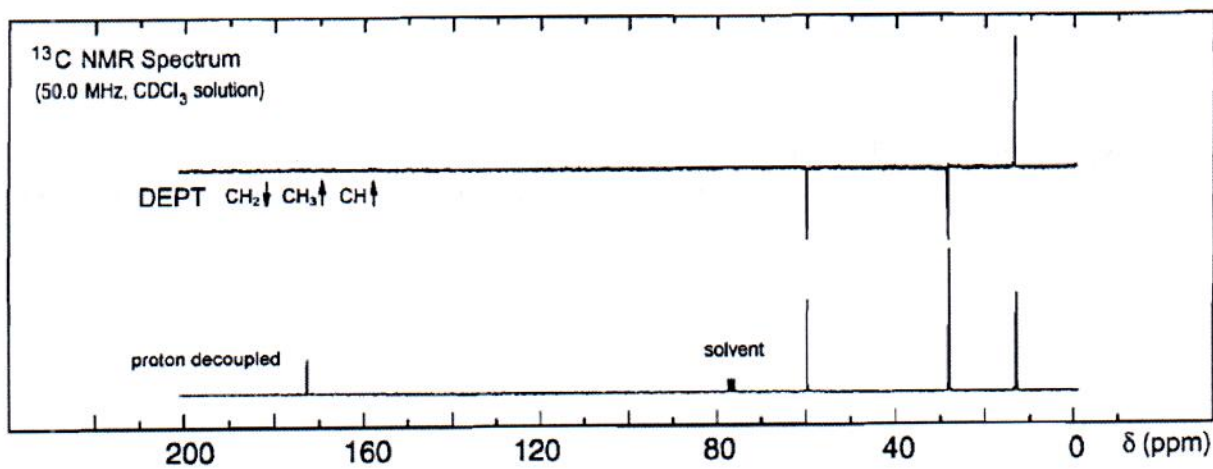
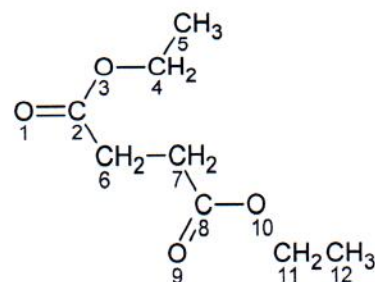
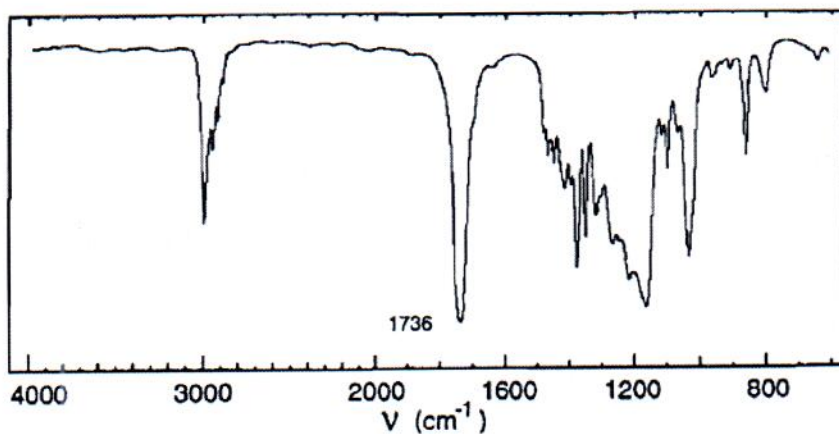
3. Венер М.В. Строение молекул и основы квантовой химии [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Венер М.В.— Электрон. текстовые данные.— М.: Московский городской педагогический университет, 2010.— 90 с.

ДИСЦИПЛИНА 6. Современные методы идентификации и выделения органических соединений

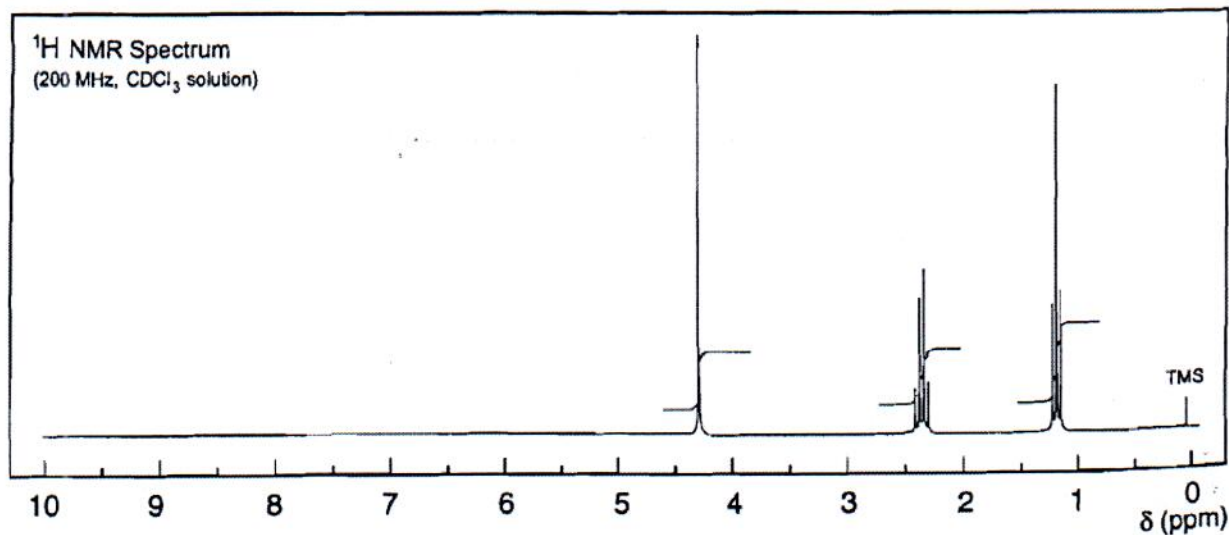
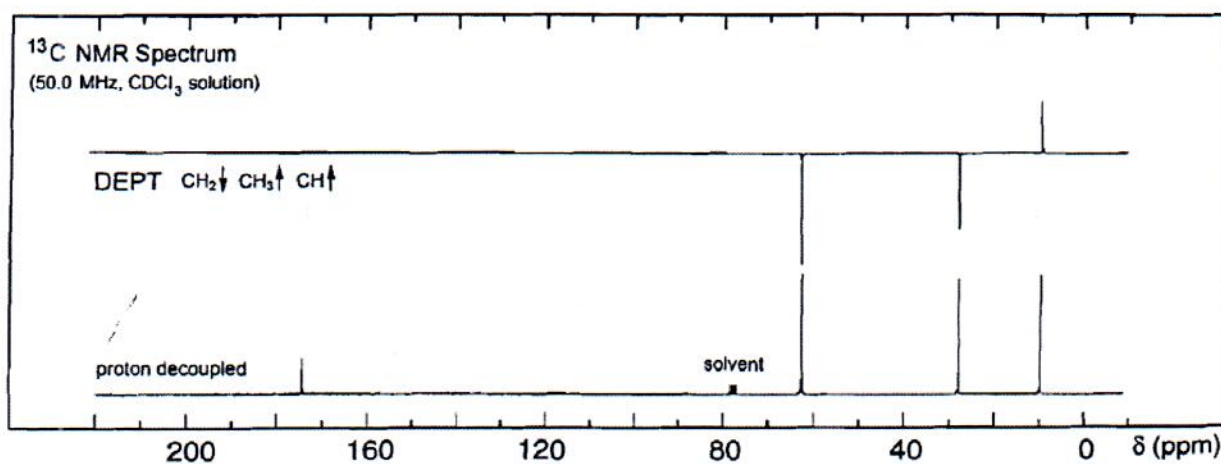
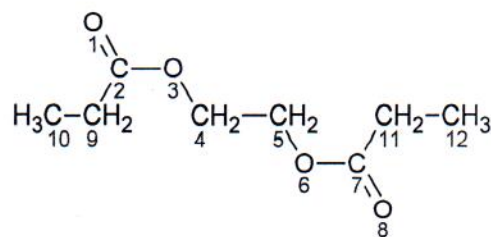
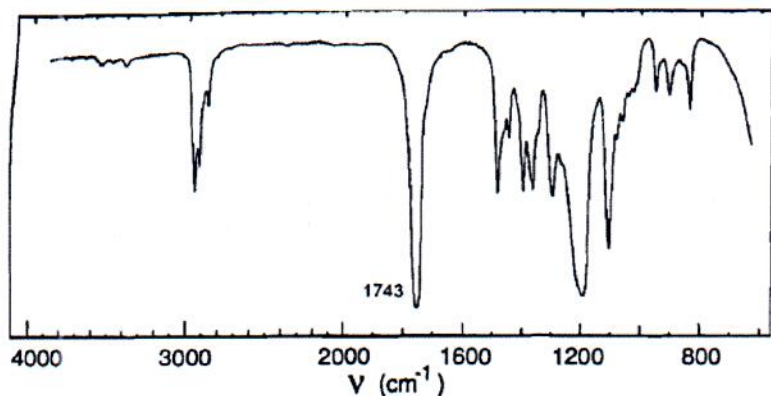
1. Выполните отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H (с указанием мультиплетности и химических сдвигов) и основных характеристичных полос поглощения в ИК спектре:



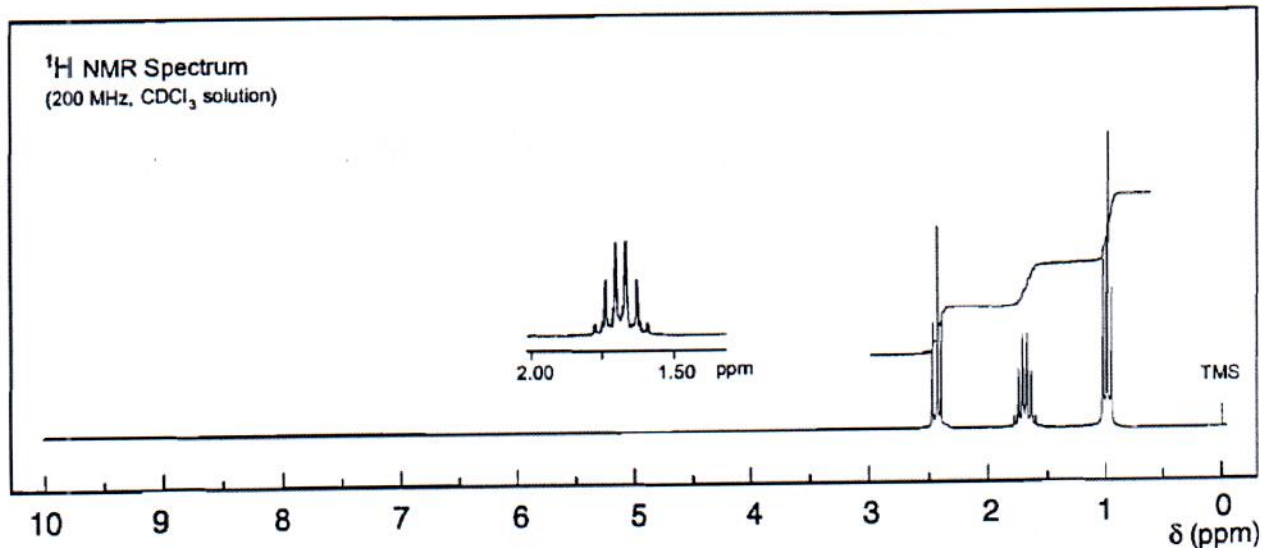
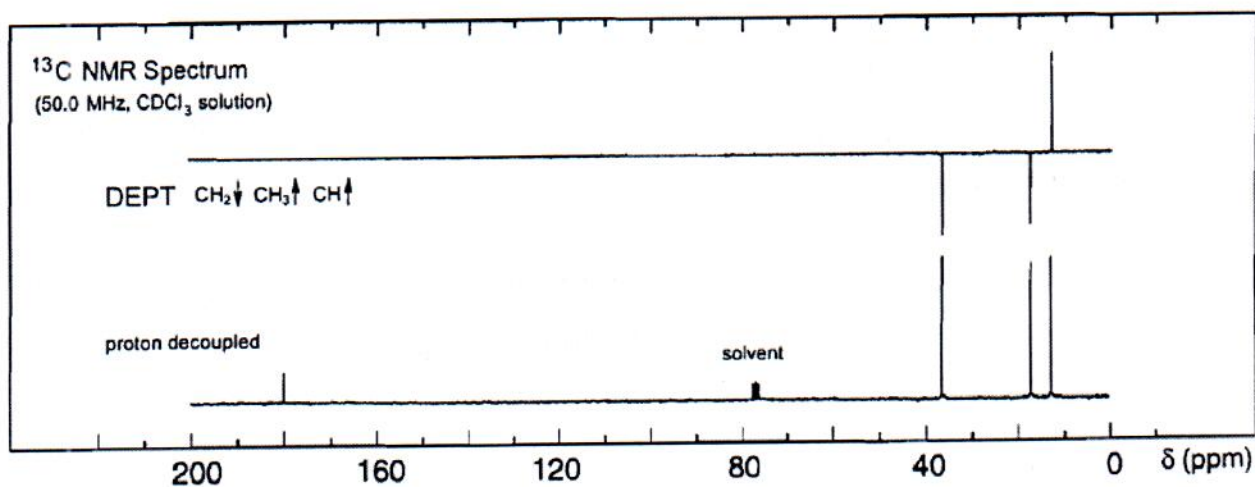
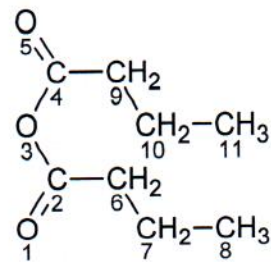
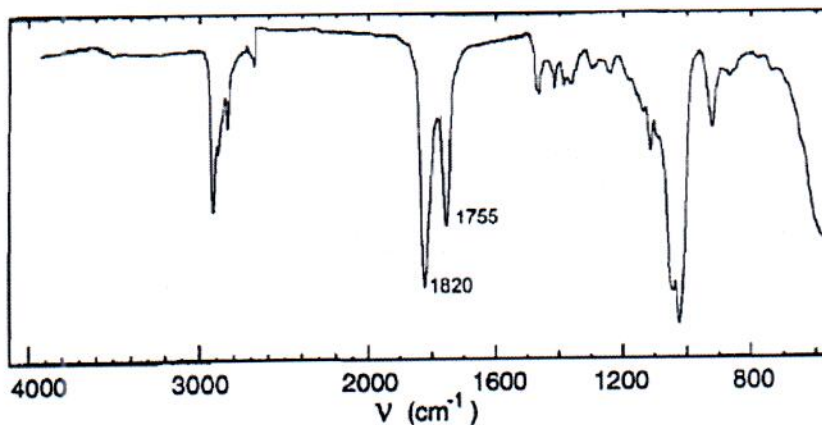
2. Выполните отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H (с указанием мультиплетности и химических сдвигов) и основных характеристичных полос поглощения в ИК спектре:



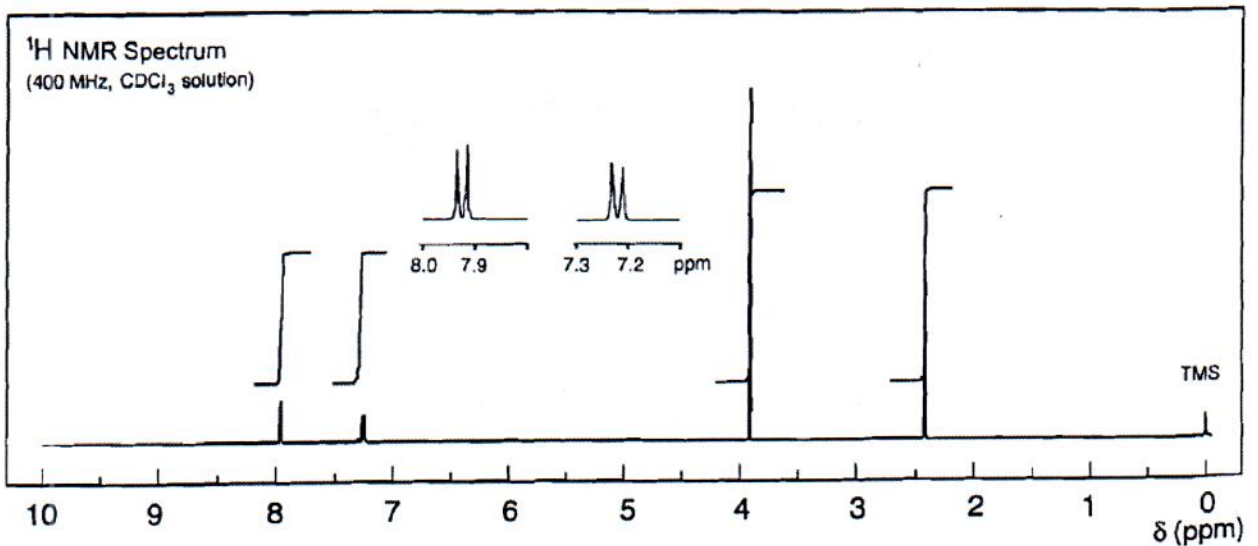
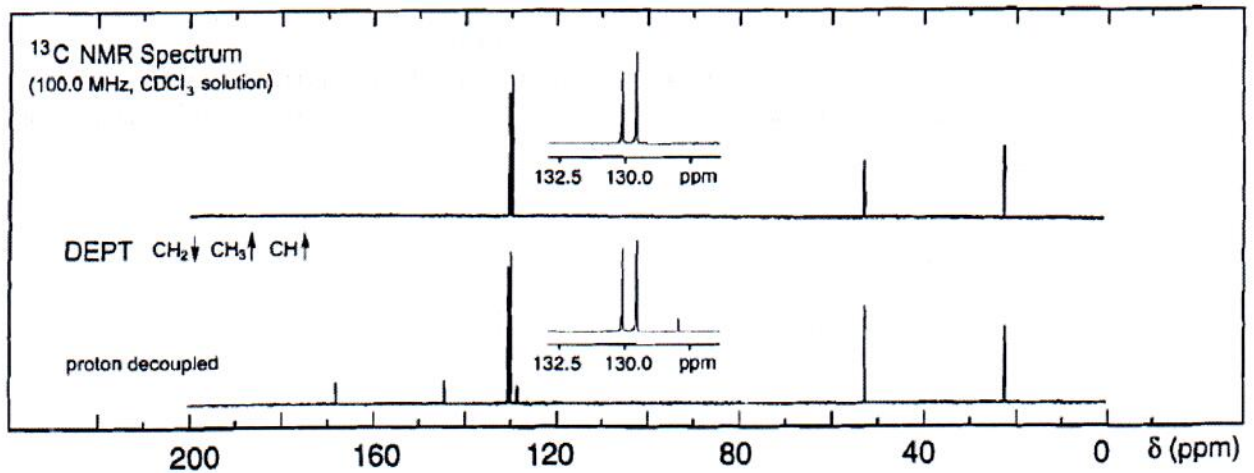
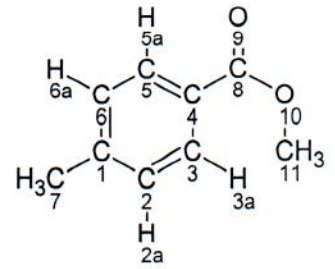
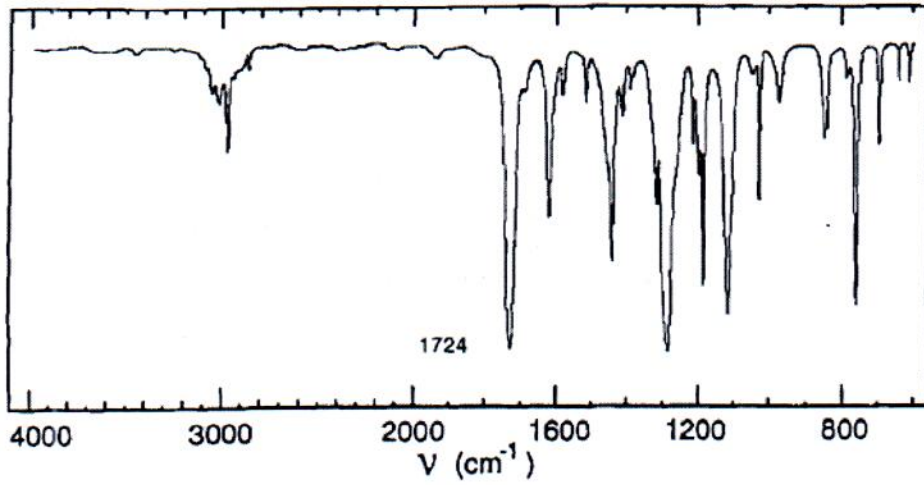
3. Выполните отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H (с указанием мультиплетности и химических сдвигов) и основных характеристичных полос поглощения в ИК спектре:



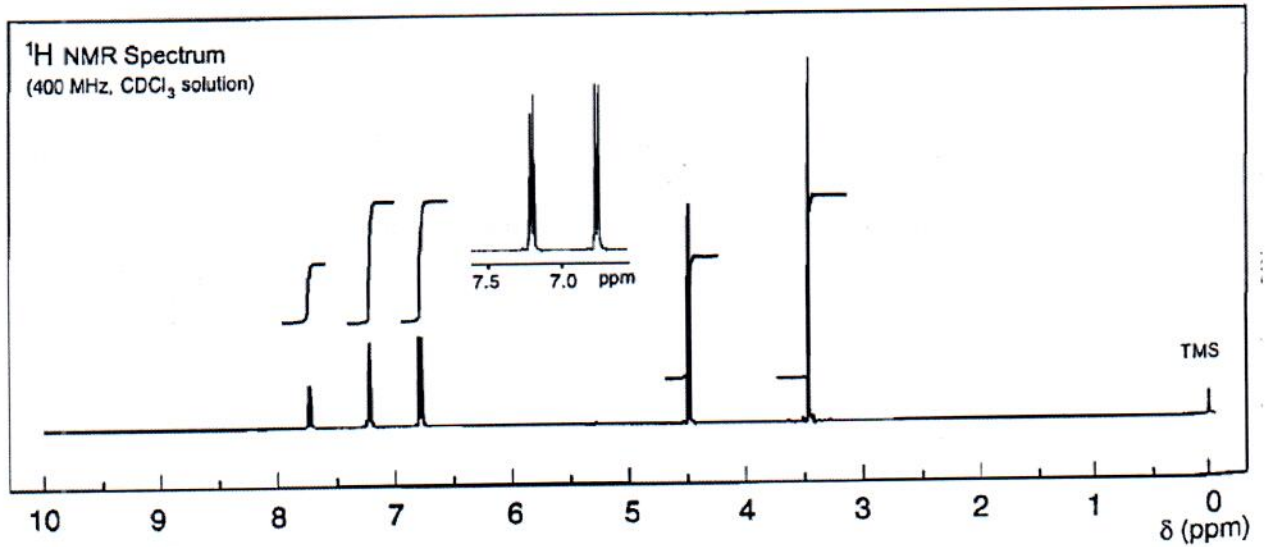
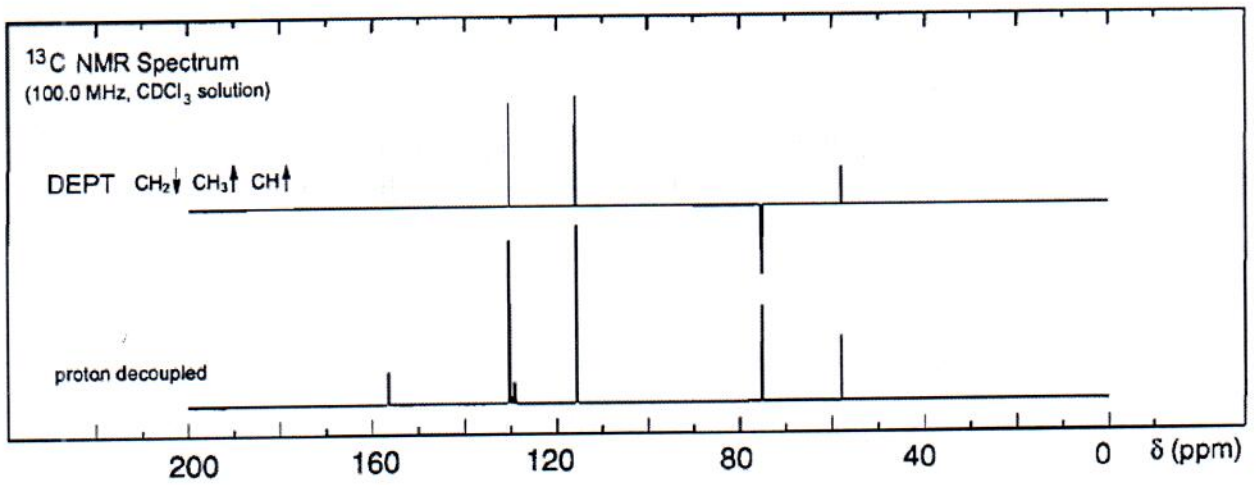
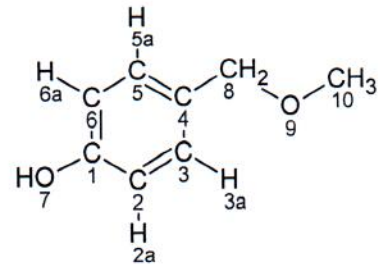
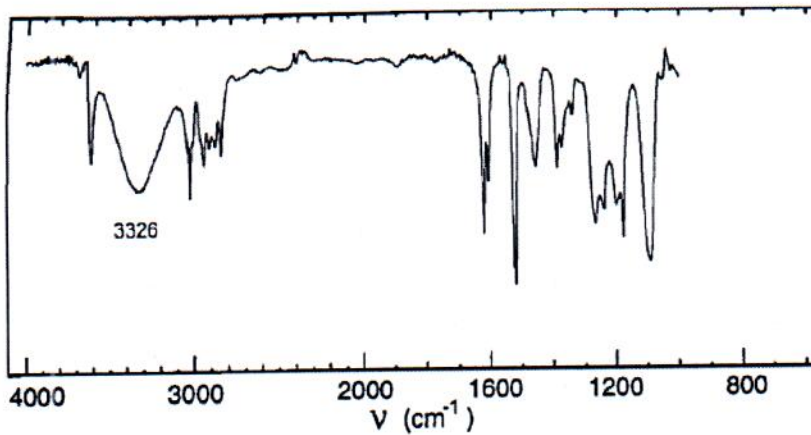
4. Выполните отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H (с указанием мультиплетности и химических сдвигов) и основных характеристичных полос поглощения в ИК спектре:



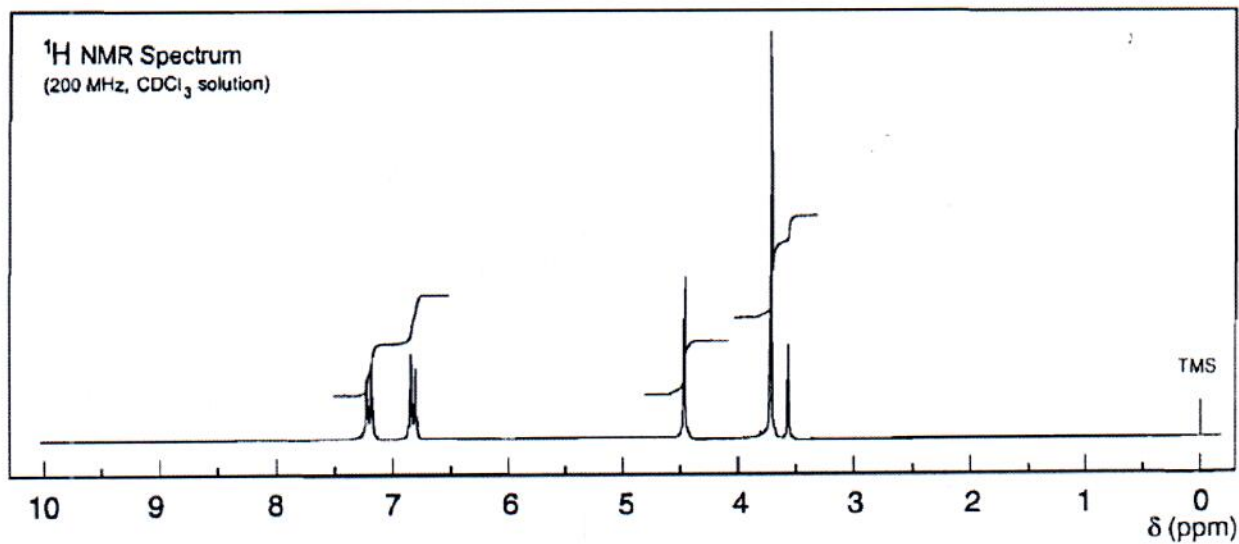
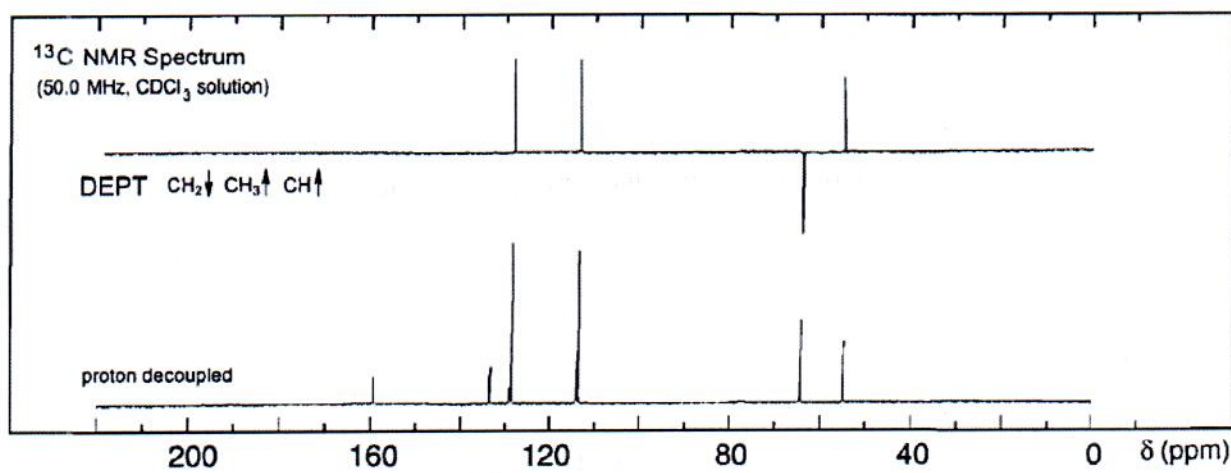
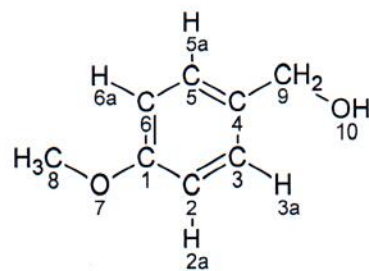
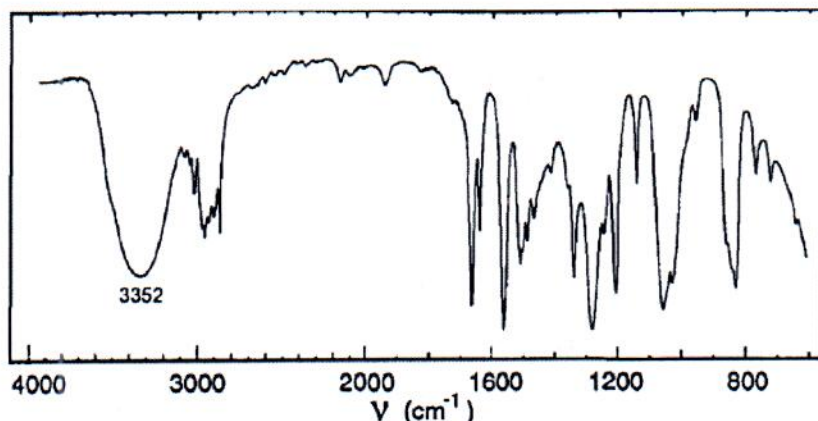
5. Выполните отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H (с указанием мультиплетности и химических сдвигов) и основных характеристичных полос поглощения в ИК спектре:



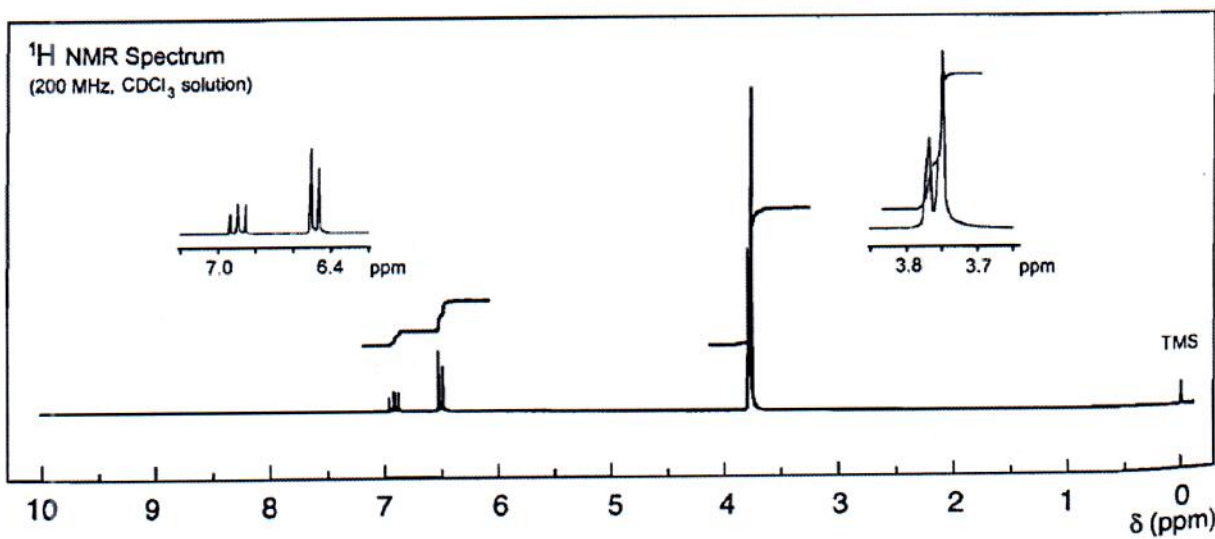
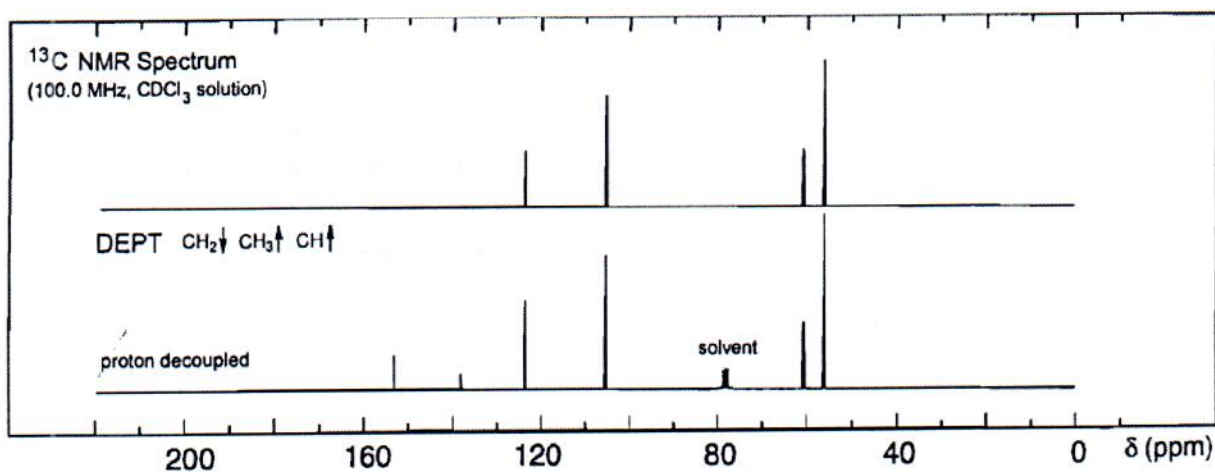
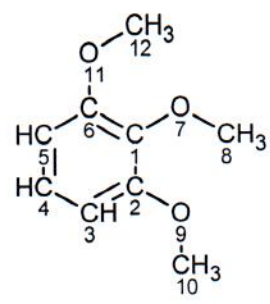
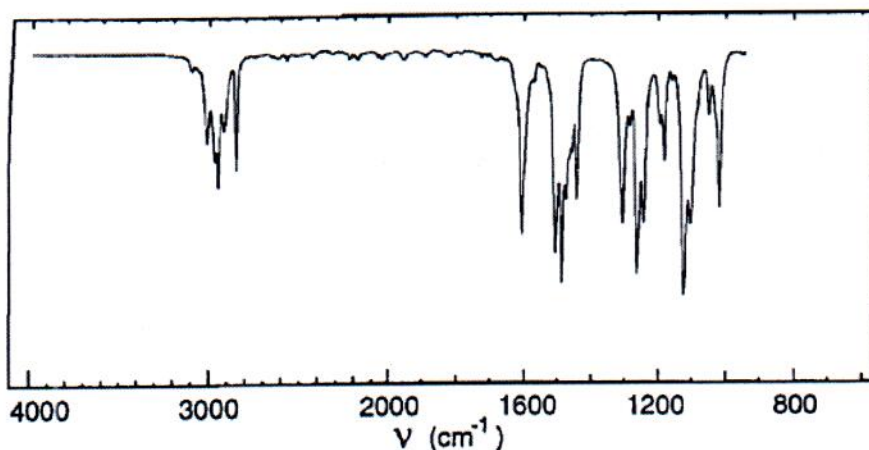
6. Выполните отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H (с указанием мультиплетности и химических сдвигов) и основных характеристичных полос поглощения в ИК спектре:



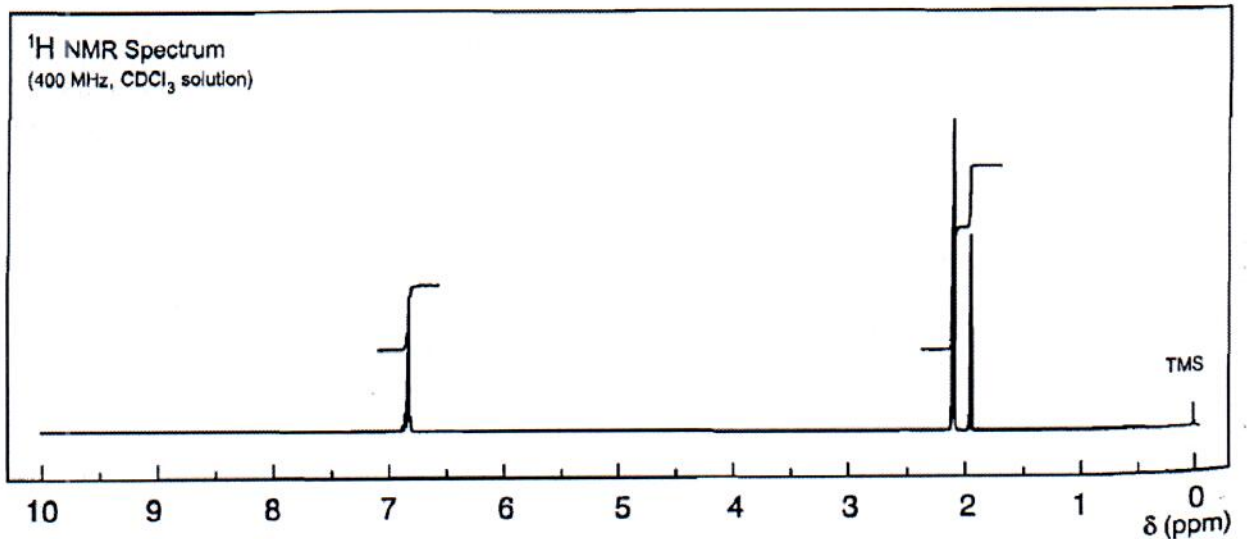
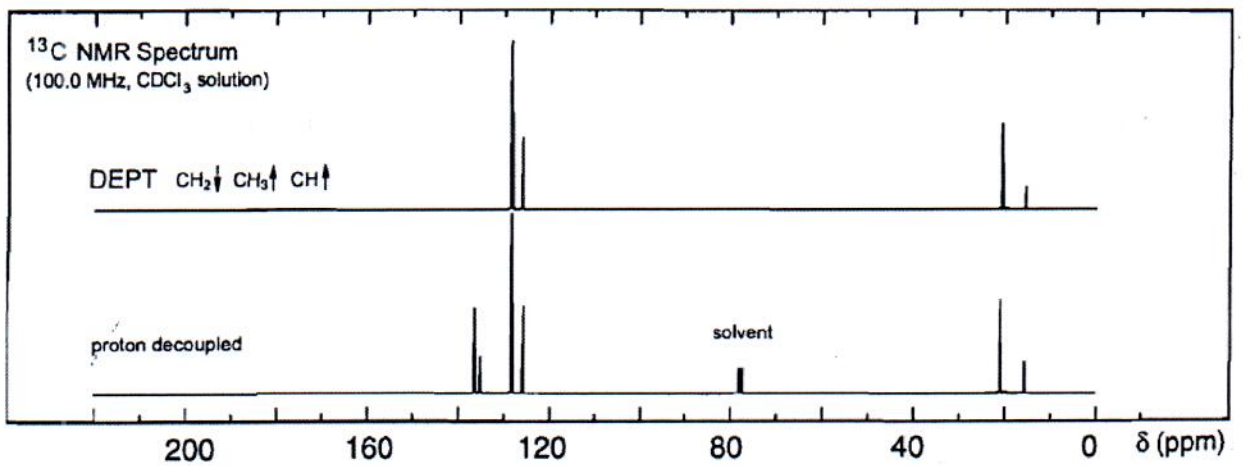
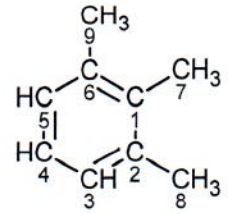
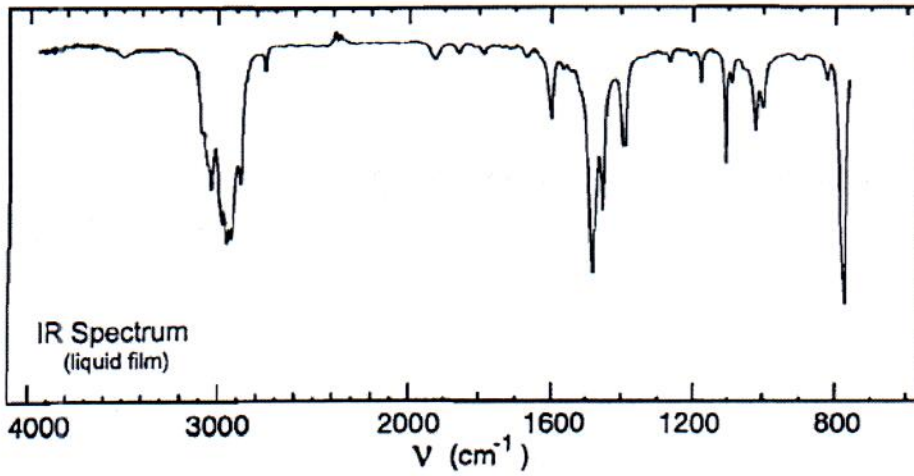
7. Выполните отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H (с указанием мультиплетности и химических сдвигов) и основных характеристических полос поглощения в ИК спектре:



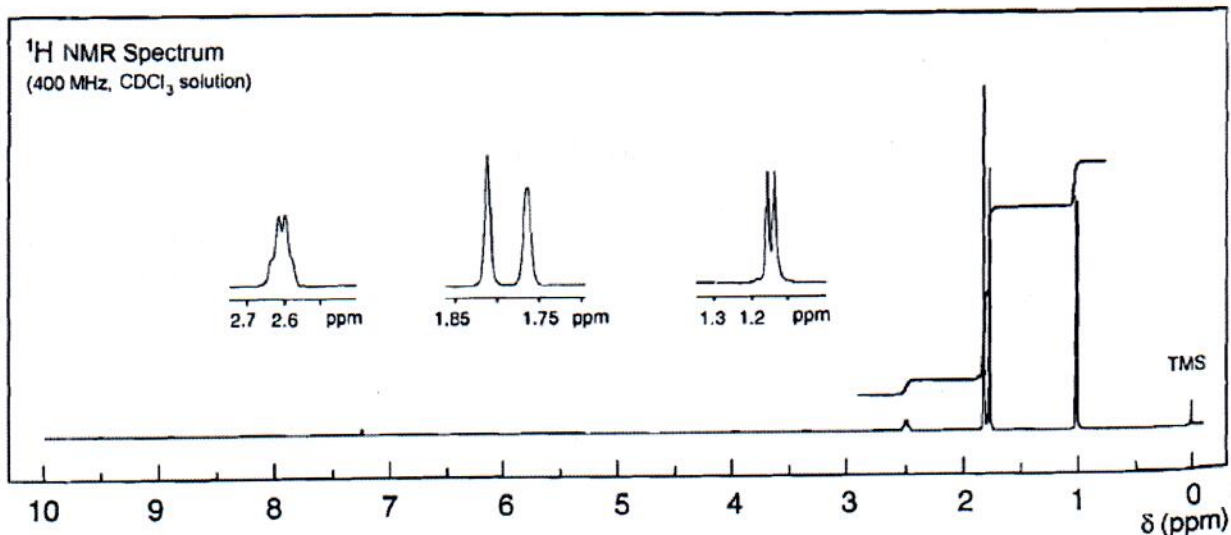
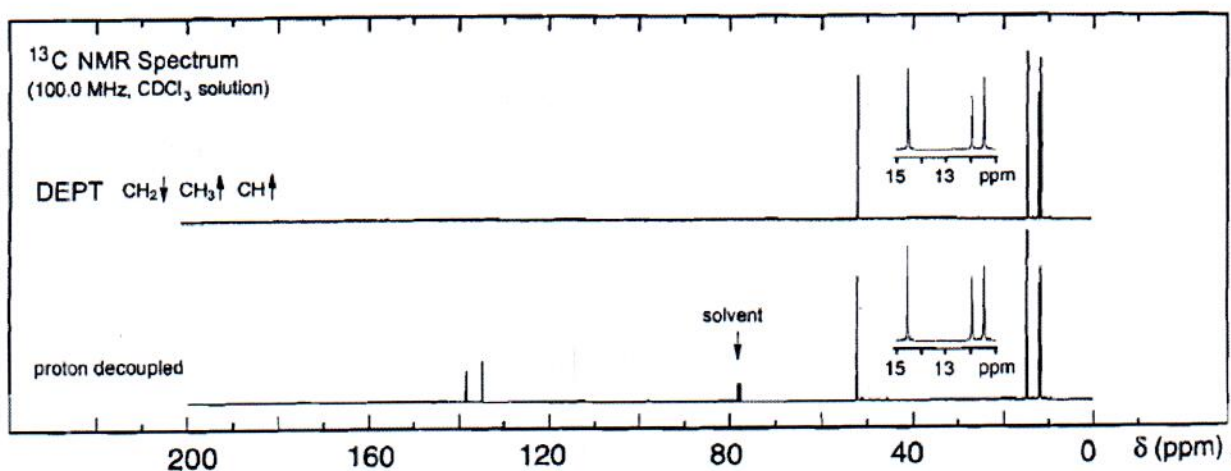
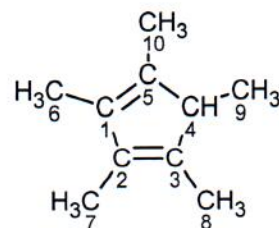
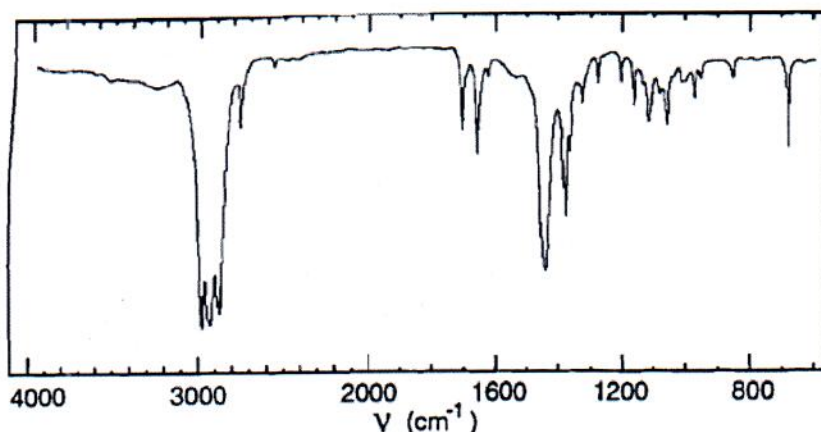
8. Выполните отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H (с указанием мультиплетности и химических сдвигов) и основных характеристических полос поглощения в ИК спектре:



9. Выполните отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H (с указанием мультиплетности и химических сдвигов) и основных характеристичных полос поглощения в ИК спектре:



10. Выполните отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H (с указанием мультиплетности и химических сдвигов) и основных характеристичных полос поглощения в ИК спектре:



Перечень вопросов

1. ИК-спектроскопия. Частота и интенсивность поглощения в колебательных спектрах двухатомных молекул, основные колебания многоатомных молекул.
2. Взаимосвязь инфракрасных спектров и структуры органических молекул: валентные и деформационные колебания, характеристичность колебаний и ее физические причины, факторы, вызывающие сдвиг полос поглощения и изменение их интенсивности.
3. Характеристическое поглощение важнейших структурных фрагментов и функциональных групп органических соединений.
4. УФ-спектроскопия. Электронные состояния молекул, классификация электронных переходов в молекулах.
5. Взаимосвязь электронных спектров и структуры органических молекул: хромофоры и ауксохромы, сопряжение хромофоров, неспецифическое и специфическое влияние растворителей, батохромный и гипсохромный сдвиги, классификация полос поглощения в электронных спектрах.
6. Избирательное поглощение важнейших ауксохромных и хромофорных групп: насыщенные гетероатомные ауксохромы, карбонильный хромофор, диеновый хромофор, правила Вудворда-Физера.
7. Масс-спектрометрия. Принцип работы масс-спектрометра, методы ионизации, разделения и регистрации ионов, типы регистрируемых ионов. Tandemная масс-спектрометрия.
8. Определение молекулярной брутто-формулы по масс-спектру: метод точного измерения масс молекулярных ионов, метод измерения интенсивностей пиков ионов, изотопных молекулярному иону.
9. Качественные теории масс-спектрометрии органических соединений: теория локализации заряда, теория устойчивости продуктов фрагментации. Масс-спектрометрические правила: азотное, "четно-электронное", затрудненный разрыв связей, прилежащих к ненасыщенным системам.
10. Основные типы реакций распада органических соединений под электронным ударом: простой разрыв связей, перегруппировочные процессы.
11. Химическая ионизация. Основные типы ионно-молекулярных реакций при различных условиях ионизации.
12. Физические основы метода ЯМР. Магнитные свойства ядер, основное уравнение ядерного магнитного резонанса, взаимодействия магнитных моментов ядер (тонкая и сверхтонкая структура сигналов ядер).
13. Химический сдвиг, шкала химических сдвигов протонов, их характеристичность, закономерности в изменении значений химических сдвигов
14. Константы спин-спинового взаимодействия, основные типы КССВ, влияние различных факторов на их величину.
15. Химическая и магнитная эквивалентность ядер, номенклатура ядерных систем, A_2 , AX и AB системы, спектры первого и второго порядка, основные правила анализа спектров первого порядка, расшифровка простейших спектров второго порядка, приемы упрощения сложных спектров
16. Шкала химических сдвигов ядер ^{13}C , их характеристичность, закономерности в изменении значений химических сдвигов, константы спин-спинового взаимодействия J_{C-H} , полное и частичное подавление спин-спинового взаимодействия ядер ^{13}C и протонов, DEPT, APT.
17. Понятие о спектроскопии ядерного магнитного резонанса динамических систем (равновесные процессы).

18. Методы регистрации спектров ЯМР, влияние условий (температура, растворитель), сдвигающие реагенты.

Основная учебная литература

1. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М. «Бином», 2012.
2. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М. «Мир», 2006.
3. Воловенко Ю.М., Карцев В.Г., Комаров И.В., Туров А.В., Хиля В.П. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков. М. «МБФНП», 2011.

Дополнительная учебная литература

1. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М. «Бином», 2003.