

**Программа кандидатского экзамена по научной специальности
«2.6.10 – Технология органических веществ»**

1. Вопросы

1. Понятие о механизме реакции. Факторы, влияющие на энергетический барьер элементарного акта между реагирующими частицами: электронные и стерические.
2. Классификация реагентов. Нуклеофильные, электрофильные и радикальные реагенты. Их строение.
3. Классификация химических реакций. Нуклеофильные и электрофильные реагенты. Химические реакции как взаимодействия нуклеофильных и электрофильных частиц. Реакции замещения, присоединения, отщепления, молекулярные перегруппировки.
4. Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода. Общая характеристика механизмов S_N1 и S_N2 .
5. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре. Механизм реакций электрофильного замещения: π - и σ -комплексы. Методы генерации электрофильных частиц.
6. Ориентация входящей группы в реакциях электрофильного ароматического замещения. Влияние заместителей в ароматическом ядре на распределение электронной плотности: ориентанты первого и второго рода.
7. Нуклеофильное замещение в ароматическом ядре. Типы ароматических соединений, вступающих в процессы нуклеофильного замещения. Примеры нуклеофилов и реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ядре.
8. Механизмы реакций нуклеофильного замещения в ароматических соединениях: мономолекулярный, бимолекулярный (присоединение–отщепление), ариновый, ион-радикальный.
9. Реакции радикального замещения в предельных углеводородах. Структура и устойчивость радикалов. Радикальное галогенирование предельных углеводородов, Их гидроперекисное окисление. Радикальные реакции, протекающие по цепным механизмам.
10. Направление присоединения в реакциях нуклеофильного, электрофильного и радикального типа по кратным связям. Правило Марковникова и эффект Хараша.
11. Реакции отщепления (элиминирования). Общая характеристика. Бимолекулярное и мономолекулярное отщепление.
12. Введение атомов галогенов в молекулы органических соединений. Основные методы и их сравнительная оценка. Присоединение галогенводородов по кратным связям, механизм и региоспецифичность

реакций. Применение серо- и фосфорорганических галоидных соединений для введения галогенов в структуру органических соединений. Замена атома галогена на другие атомы и группы. Замена на гидроксильную группу, циан-группу и другие.

13. Введение сульфогруппы в алифатические и ароматические соединения. Сульфохлорирование. Сульфамиды, их получение и свойства. Сульфаниламидные препараты. Замена сульфогруппы на другие атомы и группы.
14. Введение нитрогруппы в алифатические и ароматические соединения. Реагенты, условия проведения реакции. Превращения нитрогруппы. Примеры использования реакции нитрования в синтезе биологически активных соединений.
15. Нитрозирование органических соединений. Реагенты и условия проведения реакции. Применение реакции нитрозирования, синтез пирамидона и анальгина. Нитрозирование по атому азота. Диазометан и диазопарафины.
16. Реакции окисления по атому углерода. Окисление метальных и метиленовых групп до первичных и вторичных спиртов, альдегидов и кетонов, карбоновых кислот. Наиболее распространенные реагенты, условия проведения реакций.
17. Реакции окисления и каталитического дегидрирования. Окисление кратных связей углерод-углерод. Реагенты для окисления двойных и тройных связей.
18. Расщепление гликолей. Окислительное расщепление вторичных спиртов и кетонов.
19. Типы реакций восстановления. Гидрирование. Катализаторы, их получение и свойства. Гидрогенолиз. Образование новых связей при гидрировании.
20. Реакции восстановления в результате передачи гидрид-иона. Нуклеофильные гидриды. Комплексные гидриды. Примеры восстановления.
21. Восстановление с помощью металлоорганических соединений. Реактивы Гриньяра. Восстановление под действием металлов (Na, Mg, Zn). Условия проведения реакций, механизм, стереохимия
22. Окислительно-восстановительные реакции. Условия проведения и механизм. Реакция Канниццаро-Тищенко.
23. Реакция Фриделя-Крафтса, условия проведения. Примеры использования в химии биологически активных соединений. Формилирование ароматических соединений.
24. Реакция Вильсмейера. Условия проведения, реагенты
25. Взаимодействие карбонильных соединений с C–N-кислотами. Получение аминокислот по Штреккеру.

- 26.Альдольно-кетоновая конденсация. Условия проведения.
- 27.Сложноэфирная Кляйзеневская конденсация.
- 28.Реакция Манниха. Реакция Виттига, реагенты, условия проведения, регио- и стереоспецифичность.
- 29.Реакция Дильса-Альдера.
- 30.Классификация перегруппировок. Реакции, протекающие при образовании заряда, не сопряженного с кратными связями. Миграция углеродного остатка от атома углерода к другому атому углерода. Перегруппировка Демьянова.
- 31.Образование положительного заряда на атоме углерода за счет поляризации двойной связи, отщепления галогена, гидроксила, диазогруппы. Положительный заряд на атоме азота, способы образования. Перегруппировка Бекмана.
- 32.Перегруппировка О-аллиловых эфиров фенолов в С-аллилпроизводные фенолов (перегруппировки Кляйзена). Образование орто- и пара-производных.
- 33.Принципы межфазного катализа. Межфазный катализ с использованием гетерофазных реагентов. Катализаторы межфазного переноса: краун-эфиры, линейные поданды, четвертичные аммонийный и фосфониевые соли.
- 34.Основные направления развития органического синтеза как отрасли. Экологическая характеристика отрасли и ее отдельных производств.
- 35.Проблемы, стоящие перед отраслью органического синтеза. Общие подходы к созданию безотходных энергосберегающих производств и перспективы развития последних.
- 36.Ключевые принципы, используемые при создании безотходных производств и их классификация.
- 37.Разработка методов получения продуктов из доступного и дешевого сырья. Разработка высокоэффективных процессов.
- 38.Применение «сопряженных» методов получения продуктов. Разработка технологий, позволяющих достигать высоких конверсий. Совмещение нескольких реакций, направленных на получение одного и того же целевого продукта.
- 39.Использование рециркуляции по компонентам и потокам. Применение совмещенных процессов. Полнота выделения продуктов из реакционной смеси.
- 40.Разработка процессов с низким энергопотреблением. Полнота использования энергии системы. Разработка технологии с минимальным расходом воды и использованием ее кругооборота. Полнота использования газовых потоков и очистка газовых выбросов.

41. Применение аппаратов и технологических линий большой единичной мощности. Применение непрерывных процессов. Полнота использования жидких и твердых отходов.
42. Понятие предельно эффективной технологии. Экономическое обоснование безотходной технологии.
43. Алгоритм разработки безотходного производства. Последовательность выбора оптимального варианта безотходной технологии.
44. Термодинамические закономерности химических и фазовых равновесий для реальных многокомпонентных систем.
45. Характеристические функции, химические потенциалы. Понятие активности и коэффициентов активности, методы их расчета и экспериментального определения для реальных газов и жидкостей (растворов).
46. Принципы расчета фазовых и химических равновесий для реальных многокомпонентных систем и сложных реакций. Закон действия масс. Стехиометрический анализ сложных реакций. Степень завершенности реакции.
47. Термодинамический анализ важнейших реакций органического синтеза (хлорирования, окисления, гидрирования и дегидрирования, гидратации и дегидратации, этерификации и гидролиза, карбонилирования и алкилирования и др.) и выбор условий их проведения.
48. Активные частицы (промежуточные соединения) в органическом синтезе. Ионы, радикалы, карбены, ион-радикалы, комплексы металлов, металлоорганические соединения.
49. Основы теории реакционной способности органических соединений. Связь кинетики с термодинамикой. Принцип Белла-Эванса-Поляни. Уравнения Бренстеда, Гаммета, Тафта, Поляни-Семенова.
50. Правила отбора элементарных стадий при выдвижении гипотез о механизме реакций. Гетеролитические и гомолитические механизмы.
51. Нуклеофильные и электрофильные реакции замещения, присоединения и отщепления в органическом синтезе. Кинетика и механизм этих реакций. Влияние среды.
52. Кислотный и основной катализ в гетеролитических реакциях. Протонные и апротонные кислоты. Промышленные катализаторы.
53. Механизм реакций и особенности кинетики процессов гидратации, дегидратации, алкилирования.
54. Механизм реакций и особенности кинетики процессов полимеризации, гидролиза, этерификации.
55. Механизм реакций и особенности кинетики процессов крекинга.
56. Радикально-цепные процессы в промышленном органическом синтезе. Механизм, инициаторы, катализаторы, ингибиторы. Кинетические модели реакций хлорирования, окисления, пиролиза и полимеризации.

57. Металлокомплексный катализ в промышленном органическом синтезе. Строение комплексов металлов. Природа и механизм основных стадий каталитических реакций с участием металлокомплексов.
58. Катализаторы и механизм реакции карбонилирования метанола.
59. Катализаторы и механизм реакции оксосинтеза.
60. Катализаторы и механизм процессов окисления олефинов кислородом и гидропероксидами.
61. Катализаторы и механизм процессов гидрирования и полимеризации, метатезиса олефинов.
62. Гетерогенный катализ в промышленном органическом синтезе. Катализ металлами, оксидами и полифункциональными катализаторами.
63. Механизм реакций гидрирования, окисления, окислительного аммонолиза, синтезов из CO и H_2 . Влияние процессов массообмена на кинетику гетерогенно-каталитических реакций.
64. Кинетика в условиях кинетической, внешне- и внутренидиффузионных областей. Гетерофазные процессы. Особенности кинетики в случае медленных и мгновенных химических реакций с учетом влияния диффузии.
65. Основное сырье для синтеза: попутные нефтяные газы, газоконденсаты, природный газ, фракции нефти.
66. Скелетная изомеризация парафиновых и олефиновых углеводородов. Низкотемпературная изомеризация.
67. Ароматизация парафиновых углеводородов.
68. Гидрокрекинг газойлевых и других фракций.
69. Риформинг как основа получения ароматических углеводородов и высокооктановых компонентов топлив.
70. Теоретические основы пиролиза. Продукты пиролиза низко- и высококипящего сырья.
71. Современные представления о промышленных процессах пиролиза. Соединения, образующиеся при пиролизе и их применение. Перспективное развитие пиролиза в РФ до 2030 г.
72. Дегидрирование изопентана, изобутана, метанола.
73. Синтезы газ-жидкость из метанола: этилена, пропилена, топлив.
74. Состояние и перспективы развития газохимии в мире и России.
75. Химия и технология производства малотоннажных продуктов для топлив, масел, эластомеров, пластмасс, в том числе, стабилизаторов, антиоксидантов. Их применение.
76. Синтез изопрена из изоамиленов, стирола дегидрированием этилбензола, дивинила из бутана.
77. Выделение и очистка мономеров из углеводородных фракций. Стабилизация и ингибирование полимеробразования при выделении мономеров.
78. Синтез изопрена из изобутана и метанола.
79. Синтез капролактама.

80. Синтезы стирола, изопрена, изобутилена через гидропероксиды и оксиды углеводородов.
81. Выделение изобутилена и синтезы на его основе.
82. Синтезы октадиена, циклододекатриена из бутадиена.
83. Подготовка растворителей для каталитической полимеризации дивинила, изопрена, стирола.
84. Синтез винилхлорида, дихлорэтана, хлористого аллила и др. хлорсодержащих соединений.
85. Синтезы хлоропрена.
86. Синтез формальдегида.
87. Синтез ацетальдегида.
88. Синтез метилвинилпиридина.
89. Основы газохимии и синтезы на основе природного газа.
90. Идеальные реакторы. Основные модели реальных реакторов. Классификация химических реакторов.
91. Выбор типов реакторов с учетом их производительности, селективности реакций, тепловых и кинетических характеристик процесса.
92. Характеристика конструкций, материальных потоков, теплового режима и выбор варианта технологического оформления реакционного узла для основных гомогенных, гетерогенно-каталитических и гетерофазных процессов промышленного органического синтеза.
93. Применение реакторов с псевдооживленным слоем контакта, секционированных аппаратов, оптимизация потоков в реакторах.
94. Реакторы с совмещением химического и разделительного процессов.
95. Научные основы типовых методов очистки сырья от вредных примесей и его осушки.
96. Особенности схем подготовки сырья на примере процессов хлорирования, окисления, гидрирования и др.
97. Научные основы разделения реальных многокомпонентных смесей методами ректификации, экстракции, экстрактивной и азеотропной ректификации, жидкостной экстракции, абсорбции, адсорбции, хемосорбции и др.
98. Вопросы выбора экстрагентов, экстрактивных и азеотропных агентов, сорбентов: характеристика их разделяющей способности.
99. Разделение полиазеотропных многокомпонентных гомогенных и расслаивающихся смесей.
100. Кинетика тепло- и массопереноса, моделирование разделительной аппаратуры, методы расчета.
101. Сравнительная оценка и выбор методов разделения многокомпонентных смесей, технологических схем разделения и аппаратуры для них. Оптимизация процессов разделения и технологических схем.

102. Понятие разделительного комплекса функционального действия. Типовые комплексы и схемы переработки и разделения продукта основного органического синтеза.
103. Сопоставление совмещенных и рециркуляционных вариантов оформления реакциомассообменных процессов. Общая стратегия исследования и разработки реакциомассообменных процессов.
104. Оценка влияния разделения на степень конверсии и селективность химического превращения.
105. Методы очистки сточных вод, отходящих газов в промышленности органического синтеза.
106. Основные концепции развития промышленности органического синтеза.
107. Пути экономии материальных, энергетических и людских ресурсов, снижение капитальных затрат. Решение задач по охране окружающей среды и технике безопасности.
108. Использование принципов создания безотходных технологий при разработке промышленных процессов органического синтеза.
109. Совмещение различных реакций с массообменными процессами, совмещение нескольких реакций, нескольких массообменных процессов и т. п. с целью проведения их в одном аппарате.
110. Историческое развитие, современное состояние и перспективы расширения сырьевой базы органического синтеза.

2 Учебно - методическое и информационное обеспечение

2.1. Литература

Основные источники информации

1. Лиакумович А.Г., Ахмедьянова Р.А., Котельников Г.Р. «Технология мономеров для синтетических каучуков общего назначения».-СПбг:ЦОП «Профессия», 2016.-224с.
2. Ахмедьянова Р.А., Рахматуллина А.П., Шайхутдинова Л.М. «Технологические процессы переработки и использования природного газа».-СПбг:ЦОП «Профессия», 2016.-368 с.
3. Ахмедьянова Р.А., Рахматуллина А.П., Юнусова Л.М. «Химическая технология переработки газового сырья».-Лабораторный практикум .-Казань: Издательство КНИТУ, 2015.-80 с.
4. Флид М.Р., Трегер Ю.А. Винилхлорид: химия и технология. В 2-х книгах.- М.: «Калвис», 2008.-944 с.
5. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов.-М.:ИД Альянс, 2011.-328 с.
6. А. П. Нечаев, В. М. Болотов. Органическая химия. -СПбг:ЦОП «Профессия», 2014.-765с.

Дополнительные источники информации

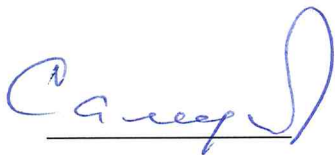
1. Сафин, Р.Г. Основы научных исследований. Организация и планирование эксперимента: учеб. пособие / Р.Г. Сафин, А.И. Иванов, Н.Ф. Тимербаев. – Казань: Издание КНИТУ, 2013. – 156 с.
2. Зиятдинов, Н.Н. Системный анализ химико-технологических процессов с использованием программы CHEMCAD [Учебники] : учеб.-метод. пособие / Казан. гос. технол. ун-т. — Казань, 2009. — 212 с. : ил., табл. — Библиогр.: с.179.
3. Брагинский О.Б. Нефтехимический комплекс мира. -М.:Akademia, 2009.- 800с.
4. Агабеков В.Е., Косяков В.К. Нефть и газ. Технологии продукты переработки-Ростов на Дону: Феникс, 2014-458 с.

2.2. Программное обеспечение и Интернет-ресурсы

1. Электронный каталог УНИЦ КНИТУ – режим доступа <http://ruslan.kstu.ru/>
2. Научная электронная библиотека (НЭБ) – режим доступа <http://elibrary.ru/>
4. ЭБС «Лань» – режим доступа <http://e.lanbook.com/>
5. ЭБС «КнигаФонд» – режим доступа <http://www.knigafund.ru/>
6. ЭБС «Библиотех» – режим доступа <https://knitu.bibliotech.ru/>
8. ЭБС «IPRbook» – режим доступа <http://www.iprbookshop.ru/>
9. ЭБС «Znanium.com» – режим доступа <http://znanium.com/>

Разработчик программы:

Проф. каф. ТСК



Я.Д. Самуилов

Проф. каф. ТСК



Р.А.Ахмедьянова