

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»  
Хіміко-технологічний факультет  
Кафедра органічної хімії і технології органічних речовин

“Затверджую”  
Декан ХТФ НТУУ “КПІ”

\_\_\_\_\_ І.М.Астрелін

“ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2014 р.

## ПРОГРАМА

фахових вступних випробувань за напрямом  
освітньо-професійної підготовки спеціалістів, магістрів  
7.05130102, 8.05130102 “ Хімічні технології  
органічних речовин ”

Програму рекомендовано  
кафедрою ОХ і ТОР,  
протокол № 4  
від 19 січня 2014 р.  
Завідувач кафедри ОХ та ТОР

\_\_\_\_\_ А.А.Фокін

Київ, 2014 р

## ВСТУП

Програма вступного іспиту за напрямом підготовки спеціалістів та магістрів базується на дисциплінах учбового плану та робочого учбового плану підготовки бакалаврів за напрямом підготовки «Хімічна технологія».

В основі програми лежить комплекс запитань з основних учбових дисциплін, що повністю відповідають вимогам професійної підготовки.

Програма вміщує наступні розділи:

1. Хімія і технологія органічних речовин.
2. Стереохімія органічних сполук.
3. Теорія хіміко-технологічних процесів.
4. Спектральні методи дослідження органічних сполук.

## 1. ЗМІСТ ПРОГРАМИ

### *Хімія і технологія органічних речовин*

**Тема 1.** Первинна переробка нафти і газу.

1. Вступ. Природні та супутні гази. Осушка газів та їх очистка. Відбензинювання супутніх газів. Стабілізація газового бензину та вилучення індивідуальних вуглеводнів. Газофракціонуючі установки.
2. Переробка нафти. Електрообессолуючі установки. Перегонка нафти на АВТ.
3. Процеси депарафінізації (депарафінація в розчинниках, карбамідна депарафінація, установки «Парекс» і «АПВ»).

**Тема 2.** Вторинні процеси переробки нафти та газу.

4. Каталітичний риформінг. Технологія платформінга.
5. Гідрокрекінг. Термічний крекінг (вісбрекінг, коксування, піроліз). Добування олефінів. Технологія процесів піролізу (трубчаті печі, термоконтактний засіб, окислювальний піроліз, регенеративний піроліз).
6. Каталітичний піроліз в псевдозрідженому шарі. Вилучення олефінів із газів піролізу (сушка, очистка від ацетилену, низькотемпературна ректифікація, абсорбційно-ректифікаційний метод).

**Тема 3.** Олігомерізація олефінів.

7. Процеси олігомерізації олефінів. Олігомерізація при кислотному каталізі. Низькотемпературна ізомеризація парафінів. Виробництво циклогексану. Алюмоорганічний синтез. Виробництво триетілалюмінію.

Олігомеризація етилену в присутності триетилалюмію. Технологія фірми "Gulf oil".

8. Виробництво спиртів методом алюмінійорганічного синтезу. Алкілування парафінів.

**Тема 4.** Виробництво ацетилену.

9. Ацетилен. Карбідний засіб добування ацетилену. Виробництво ацетилену піролізом метану (електокрекінг, регенеративний піроліз, окислювальний піроліз). Вилучення ацетилену з газів піролізу.

**Тема 5.** Синтез-газ.

10. Окис вуглецю і синтез-газ. Одержання синтез-газу конверсією з водяним паром. Окисна конверсія. Конверсія під тиском. Високотемпературна конверсія. Одержання концентрованого окису вуглецю.

11. Синтез Фішера-Тропша. Одержання нижчих олефінів. Виробництво метанолу.

12. Оксосинтез. Каталізатори оксосинтезу. Варіанти технології оксосинтезу. Одержання карбонових кислот. Процеси карбонілювання, що каталізують кислотами або основами.

**Тема 6.** Переробка вугілля.

13. Переробка вугілля (газифікація, гідрогенізація, коксування). Технологія коксування вугілля. Коксові батареї. Вловлювання летучих продуктів коксування.

14. Переробка кам'яновугільної смоли. Трубочата установка фірми "Вільтон". Переробка фенольної, нафталінової, поглинальної та антраценової фракцій. Сфери застосування продуктів коксохімії.

**Тема 7.** Процеси галогенування.

15. Процеси галогенування. Галогенуючі агенти і засоби їх отримання в промисловості. Радикально-цепне хлорування. Засоби ініціювання, каталізатори та інгібітори процесу.

16. Технологія рідкофазного хлорування. Продути, що одержують в промисловості. Адитивне хлорування бензолу. Утилізація відходів виробництва.

17. Термічне хлорування в газовій фазі. Продути, що одержують в промисловості. Технологія хлорування метану.

18. Хлорування олефінів. Порівняльна характеристика технологій виробництва хлорвінілу. Алільне хлорування. Виробництво хлористого алілу. Хлорування алкілароматичних сполук.

19. Іонно-каталітичне хлорування. Виробництво 1,2-дихлоретану. Варіанти одержання вініліденхлориду. Гідрохлорування. Газофазний та рідкофазний процеси. Окислювальне хлорування. Засоби утилізації відходів виробництва.

**Теоретичні питання**  
**з курсу «Хімія і технологія органічних речовин»**

1. Хімічний склад нафти. Переробка нафти на установках ЭЛОУ-АВТ.
2. Депарафінізація: мета й методи ведення процесу.
3. Процеси, що протікають при каталітичному ріформінгу. Каталізатори процесу.
4. Термічний крекінг - способи організації процесу. Механізми реакцій, що протікають при термічному крекінгу.
5. Вісбрекінг, коксування, піроліз. Вибір умов ведення процесів.
6. Технологія каталітичного крекінгу. Порівняльна характеристика термічних і каталітичних процесів.
7. Олефіни термічного й каталітичного крекінгу - їх виділення з реакційних газів.
8. Технологія коксування вугілля. Продукти коксування.
9. Переробка кам'яновугільної смоли. Трубчаста установка фірми «Вільтон».
10. Промислові методи одержання синтезу-газу. Їхня порівняльна характеристика.
11. Виробництво вуглеводнів на основі синтезу-газу. Процес Фішера-Тропша.
12. Виробництво метанолу. Переваги й недоліки реакційних вузлів різних конструкцій.
13. Процеси гідроформілювання. Механізми реакцій. Основні й побічні продукти процесу.
14. Промислові методи виробництва ацетилену.
15. Радикально-ланцюгове галогенування. Реакційна здатність і селективність процесів. Методи ініціювання реакції. Інгібітори й каталізатори процесів.
16. Радикальне хлорування бензолу. Технологія процесу й методи утилізації відходів виробництва.
17. Термічне хлорування в газовій фазі. Переваги й недоліки процесів. Хлорування метану.
18. Хлористий вініл. Різні технології його одержання і їхня порівняльна характеристика.
19. Алільне хлорування. Технологія виробництва, продукти й області їхнього застосування.
20. Іонно-каталітичне хлорування. Особливості процесів на прикладі технології хлорування етилену.

**Стереохімія органічних сполук**

**І. Теоретичні питання.**

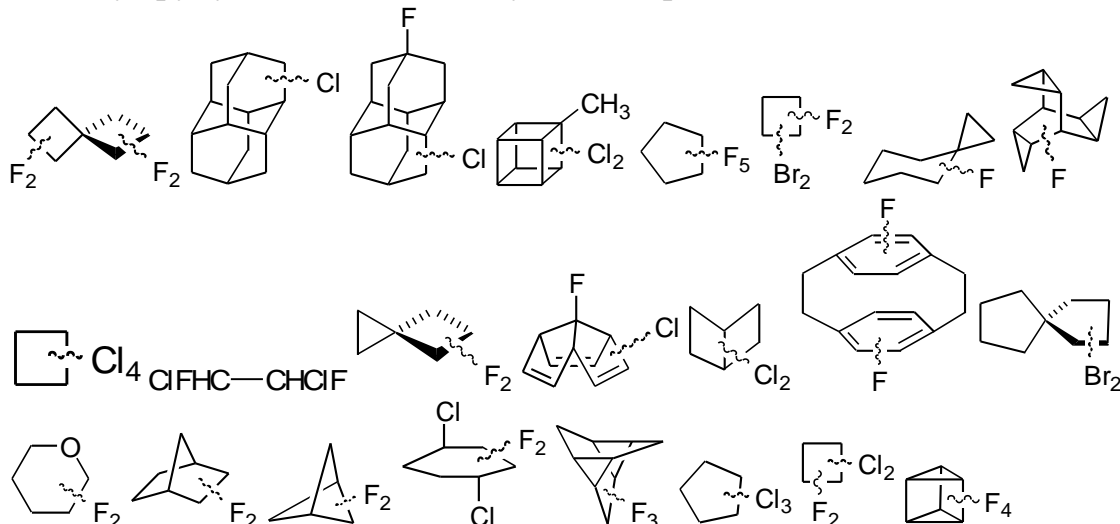
1. Принципи диференціації молекул. Класифікація стереоізомерів.

- Номенклатура стереоізомерів.
2. Топні відносини груп у молекулах. Діастереотопні і енантіотопні групи. Діастереотопні сторони в молекулах: зв'язок із симетрією молекул. Прохиральність.
  3. Симетрія та хіральність. Елементи хіральності.
  4. Елементи симетрії. Точечні групи.
  5. Чотирьохкоординовані центри хіральності. Хіральний атом вуглецю. Основні проблеми. Правила Чугаєва. Конфігураційна стабільність.
  6. Хіральний атом кремнію. Синтез оптично активних сполук кремнію (метод Соммера). Стереохімія реакції нуклеофільного заміщення у атома кремнію. Концепція псевдообертання. Стереохімічні правила.
  7. Чотирьохкоординовані похідні азоту. Хіральні солі амонію.
  8. Хіральні сполуки чотирьохкоординованого фосфору і методи їх одержання.
  9. Трьохкоординовані центри хіральності. Хіральні атоми азоту. Пірамідальна інверсія. Фактори, що впливають на швидкість інверсії. Конфігураційно стійкі аміни. Енергетично нерівноцінні інвертомери і їх поводження в хімічних реакціях.
  10. Пірамідальна інверсія фосфінів.
  11. Пірамідальна інверсія сульфонієвих солей.
  12. Пірамідальна інверсія сульфоксидів. Фактори, що впливають на рацемізацію сульфоксидів.
  13. Енантіомерія з аксіальною хіральністю. Хіральні алени, алкіліденциклогексани, спірани. Номенклатура.
  14. Рацемізація і епімеризація. Атропізомерія. Фактори, що впливають на стійкість і рацемізацію хіральних дифенілів. Енергетична діаграма.
  15. Конформаційні рівноваги в циклічних системах. Інверсія кільця. Загальні питання. Гомо-, енантіо- і діастереомеризуючі перетворення.
  16. Інверсія кільця в шестичлених циклічних системах. Інверсія заміщених циклогексанів. Інверсія монодейтерованого циклогексану. Загальний енергетичний профіль конформаційних перетворень молекули циклогексану.
  17. Теоретичні основи оптичної активності. Питоме та молекулярне обертання.
  18. Механізми виникнення обертальної сили.
  19. Вимірювання оптичної активності.
  20. Оптично активні хромофори.
  21. Дисперсія оптичного обертання (ДОО). Плавні криві ДОО.
  22. Криві ДОО з ефектом Коттона.
  23. Правило октантів для насичених кетонів (на прикладі циклогексанону).
  24. Галокетонне правило.
  25. Аналіз обертальної сили згідно з правилом октантів.
  26. Круговий дихроїзм (КД). Різнісне циркулярно-дихроїчне поглинання та молекулярна еліптичність.
  27. Ізольована дихроїчна смуга КД та її параметри.

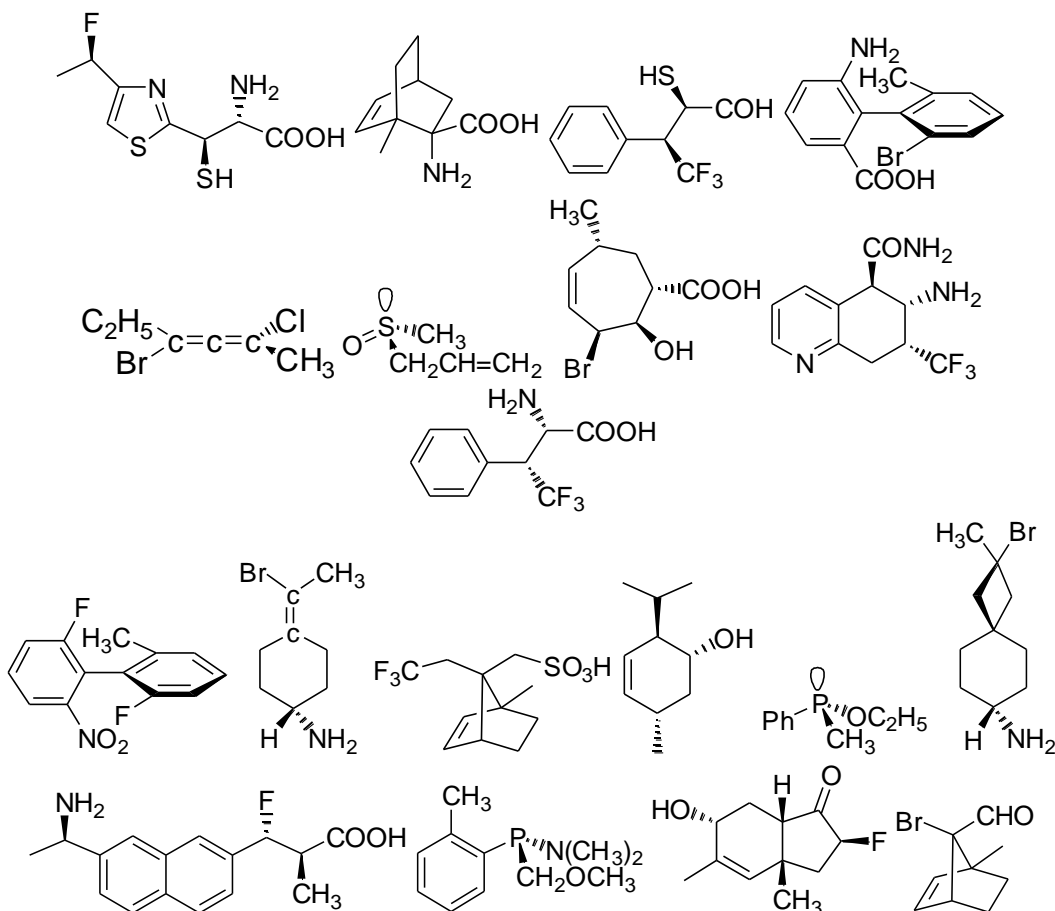
28. Порівняння методів КД та ДОО.

**II. Практичні завдання.**

1. Для даної нижче структури навести всі можливі стереоізомери. Вказати точечну групу та наявність/відсутність хіральності:



2. Визначити абсолютну конфігурацію асиметричних атомів вуглецю в наступних молекулах:

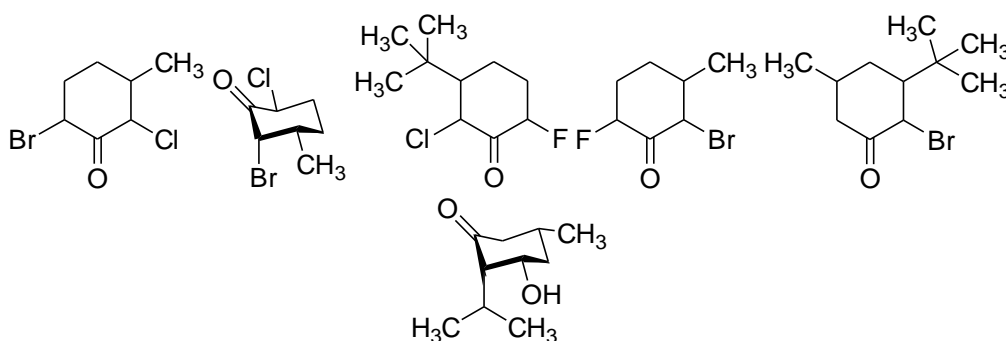


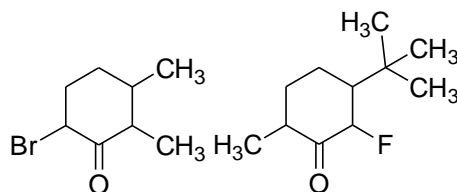
3. Напишіть структурні формули для наступних сполук:  
*R*-1,3-дибром-3-втор-бутилпропадієн-1,2;

*S*-2-(4-аміноциклогексиліден)бутанова кислота  
*R*-6-йод-6'-етилдифеніл-2,2'-дикарбонова кислота  
*S*-2-фтор-4-метоксигексадієн-2,3  
*R*-1,3-дибром-3-метилпропадієн-1,2;  
*R*-2-(4-метоксициклогексиліден)пропанова кислота  
*S*-дибромдифенова кислота  
*S*-2,3-гексадієн  
*R*-2,3-пентадієн;  
*R*-1,3-дифенілален;  
*R*-динітродифенова кислота  
*S*-2-(4-метилциклогексиліден)пропанова кислота.  
(1*R*,2*R*,3*S*)-1,2-дихлор-3-етилциклогексан;  
(1*R*,2*R*)-1-хлор-1-трифторметил-2-метилциклобутан  
(3*E*,6*E*)-октатриєн-1,3,6;  
*E*-2-бромпентен-2.  
*R*-1-метилсульфінілбензол;  
*S*-бутил(метил)фенілсульфоній тетрафторборат;  
*R*-3-метилсульфініл-1-пропен;  
*R*-метил(феніл)пропилфосфін.

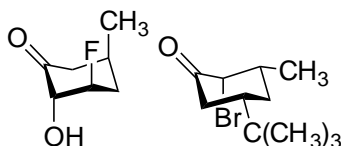
4. Чи можна розділити на енантіомери наступні сполуки:  
 дифеніл 2,2'-дикарбонова кислота;  
 6,6'-дибромдифеніл-2,2'-дикарбонова кислота;  
 2,2'-дйоддифеніл-4-карбонова кислота;  
 2,2',6,6'-тетраметилдифеніл-3,3'-дикарбонова кислота;  
 2,2',6,6'-тетраметилдифеніл-4,4'-дикарбонова кислота.  
 Для можливих енантіомерів вкажіть їх абсолютну конфігурацію.

5. Для даної нижче структури навести всі можливі конформери, зобразити їх в октантних площинах, для найбільш стійкої конформації визначити знак ефекту Коттона та визначити абсолютну конфігурацію всіх асиметричних центрів:





6. Наведену нижче структуру зобразити в октантній площині, розрахувати амплітуду та визначити знак ефекту Коттона. Визначити абсолютну конфігурацію усіх асиметричних центрів, а також навести структури усіх можливих конформерів:



7. Розмістіть замісники у циклогексаноновому кільці так, щоб амплітуда ефекту Коттона була максимальною. Для знайденої структури визначити знак ефекту Коттона, та абсолютну конфігурацію всіх асиметричних центрів, а також навести структури усіх можливих конформерів:



## *Теорія хіміко-технологічних процесів*

### *I. Теоретичні питання.*

1. Основні типи реакцій нуклеофільного заміщення в відповідності від типу субстрату і нуклеофілу. Механізм прямого заміщення. Експериментальні докази реалізації механізму  $S_N2$ . Іонізаційний механізм. Роль розчинника. Схема Уінстейна та її експериментальні докази. Об'єднаний механізм іонних пар  $S_N1$ .
2. Перегрупування карбокатионів. Неопентильне перегрупування та перегрупування Вагнера-Мейєрвейна. Фактори, які впливають на легкість реакції. Перегрупування Дем'янова і Тіффено (реакції аліфатичних амінів під дією азотистої кислоти). Скелетні перегрупування карбокатионів які містять гидроксильну групу в  $\alpha$ -положенні. Дієнон-фенольне перегрупування.
3. Участь  $\pi$ - і  $\sigma$ -зв'язків в анхімерному сприянні реакції нуклеофільного заміщення. Некласичні карбокатиони. Проблема норборнільного карбокатиону.
4. Анхімерне сприяння сусідніх груп в реакціях нуклеофільного заміщення. Перегрупування Фаворського (перегрупування  $\alpha$ -галогенкетонів в присутності основ). Схема механізму  $S_N1$ .



5. Скелетні перегрупування карбенів. Перегрупування Вольфа, синтез Арндта-Ейстерта. Гомологізація альдегідів і кетонів.
6. Перегрупування за участю нитренів. Перегрупування Гофмана, Курциуса, Лоссена та Шмідта. Перегрупування Бекмана та Вагнера-Мейєрвейна.
7. Схема механізму елімінування E1cB. Орієнтація C=C зв'язку. Правило Бредта. Правила Зайцева і Гофмана. Фактори, які впливають на легкість елімінування.
8. Реакції фрагментації. Основні типи механізмів за Гробом. Франгомерний ефект. Фрагментація похідних адамантану.
9. Термічне (піролітичне) елімінування. Шестицентровий механізм. Реакція Чугаєва (піроліз ксантогенатів). Одержання ксантогенатів, механізм, стереохімія реакції. П'ятицентровий механізм. Реакція Коупа та її особливості. Стереохімія реакції на прикладі похідних циклогексану.
10. Реакції електрофільного приєднання до C=C зв'язку. Загальна схема механізму. Стереохімія реакції. Циклічний іон бромонію та експериментальні докази його існування. Схема бромовання норборнену.
11. Реакція Сімонса-Сміта. Схема механізму, стереохімія і препаративні аспекти. Реакції гідроксимеркурування. Схема механізму і стереохімія на прикладі похідних циклогексену.
12. Епоксидування олефінів надкислотами. Схема механізму. Стереохімія. Особливості епоксидування  $\alpha,\beta$ -ненасичених кетонів. Епоксидування олефінів в відсутності кислого середовища.
13. Нуклеофільне приєднання до карбонільної групи. Приєднання синільної кислоти, азотистих основ та спиртів.
14. Альдольна конденсація. Кислотний та лужний каталіз. Анелювання за Робінсоном. Конденсація Дарзана. Конденсації Кляйзена і Дікмана.
15. Концепція ароматичності. Анулени. Ароматичність в заряджених циклах. Конденсовані ароматичні системи. Гомоароматичність.
16. Схема механізму ароматичного електрофільного заміщення. Зв'язок між структурою та реакційною здатністю. Нітрування. Галогенування. Алкілювання та ацилювання за Фріделем-Крафтцем та споріднені реакції.
17. Електрофільне заміщення інших груп, крім водню. *Inco*-атака.

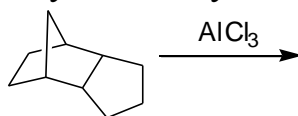
18. Стійкі вільні радикали. Структура та просторова будова радикальних інтермедіатів. Кінетичні особливості ланцюгових реакцій.

19. Реакції вільно-радикального заміщення. Галогенування, окиснення, заміщення за участю арильних радикалів. Внутрішньомолекулярні вільно-радикальні реакції. Реакція Гофмана-Лефлера. Реакції фрагментації радикалів.

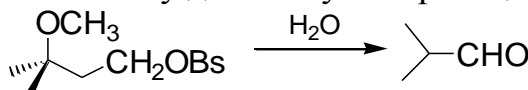
20. Реакції вільно-радикального приєднання. Приєднання галогеноводнів, галогенматанів, меркаптанів та інших вуглеводневих радикалів.

## II. Практичні завдання

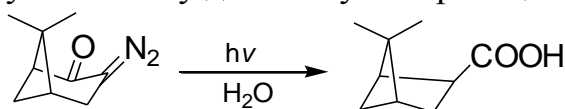
1. Запропонуйте схему механізму для наступної реакції:



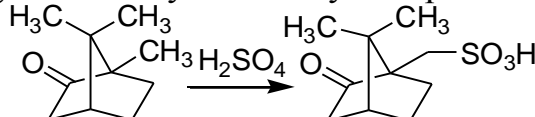
2. Запропонуйте схему механізму для наступної реакції:



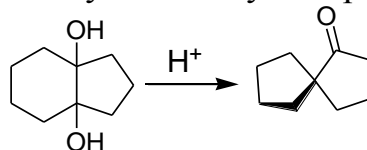
3. Запропонуйте схему механізму для наступної реакції:



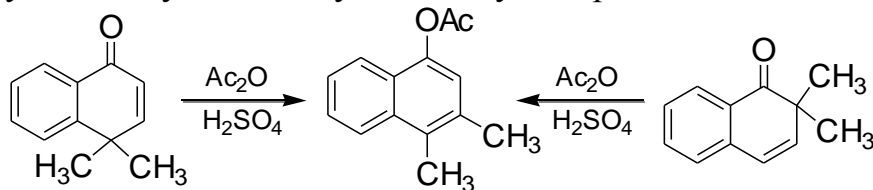
4. Запропонуйте схему механізму для наступної реакції:



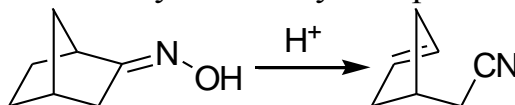
5. Запропонуйте схему механізму для наступної реакції:



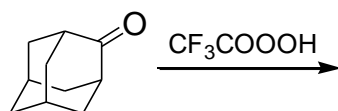
6. Запропонуйте схему механізму для наступної реакції:



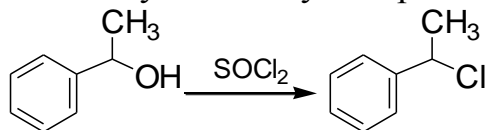
7. Запропонуйте схему механізму для наступної реакції:



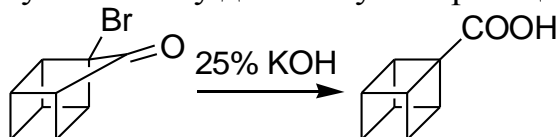
8. Запропонуйте схему механізму для наступної реакції:



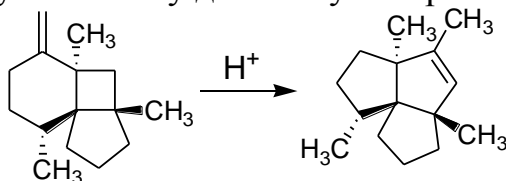
9. Запропонуйте схему механізму для наступної реакції:



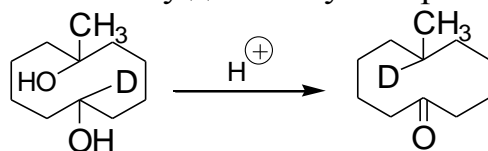
10. Запропонуйте схему механізму для наступної реакції:



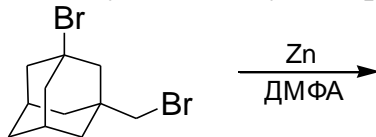
11. Запропонуйте схему механізму для наступної реакції:



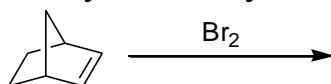
12. Запропонуйте схему механізму для наступної реакції:



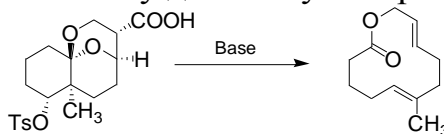
13. Запропонуйте схему механізму для наступної реакції:



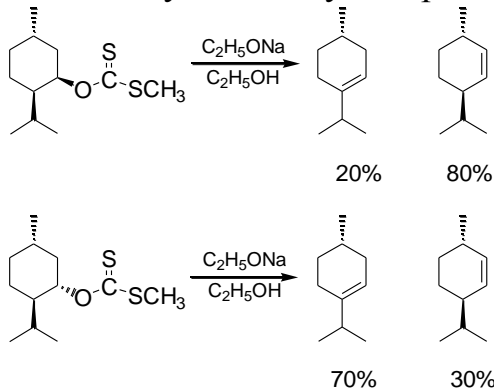
14. Запропонуйте схему механізму для наступної реакції:



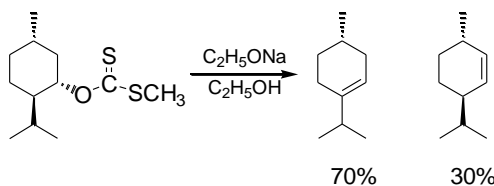
15. Запропонуйте схему механізму для наступної реакції:

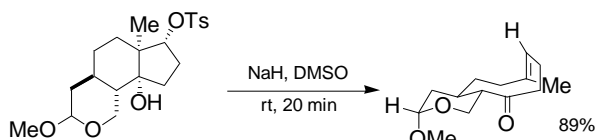


16. Запропонуйте схему механізму для наступної реакції:

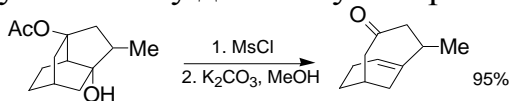


17. Запропонуйте схему механізму для наступної реакції:

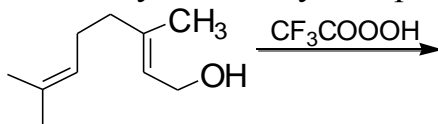




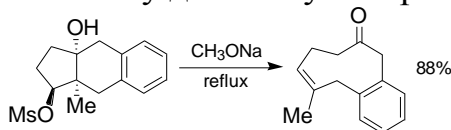
18. Запропонуйте схему механізму для наступної реакції:



19. Запропонуйте схему механізму для наступної реакції:



20. Запропонуйте схему механізму для наступної реакції:



## Спектральні методи дослідження органічних сполук

### I. Програма

1. Спектр електромагнітних коливань. Типи спектральних досліджень і відповідні їм діапазони електромагнітних хвиль. Електронні спектри поглинання. Закони поглинання світла. Структура молекулярних орбіталей та типи електронних переходів в молекулі.
2. Блок – схема спектрометра для вимірювання УФ та видимих спектрів. Основні хромофори. Термінологія, пов'язана з смугами поглинання. Поглинання випромінювання алканами, алкенами та дієнами, насиченими сполуками, що містять гетероатоми.
3. Поглинання випромінювання карбонільними сполуками. Правила Вудворда-Фізера. Спектри ароматичних сполук. Застосування електронної спектроскопії: кількісний аналіз сумішей, встановлення будови сполук, визначення молекулярної маси сполуки
4. Коливальна спектроскопія. Інфрачервона спектроскопія, основні поняття. Типи коливань. Фактори, що визначають кількість, положення та інтенсивність смуг поглинання в ІЧ спектрі. Блок-схема ІЧ спектрометра. Техніка вимірювання спектрів.
5. ІЧ спектри алканів, алкенів, алкінів, аренів, гідроксилвмісних сполук, вплив водневого зв'язку на параметри спектра.
6. ІЧ спектри карбонільних сполук, карбонових кислот та їх похідних, азот- та сірковмісних речовин. Вплив супряження на параметри спектра. Застосування ІЧ спектроскопії. Спектроскопія комбінаційного

- розсіяння світла (КРС). Фізичні основи, апаратурне оформлення, особливості та можливості КРС-спектроскопії.
7. Ядерний магнітний резонанс. Магнітні властивості атомних ядер. Поведінка протона в магнітному полі. Розщеплення рівнів енергії. Макроскопічна намагніченість. Поглинання ядрами радіочастотного випромінювання. Спін-граткова та спін-спінова релаксація та їх вплив на параметри спектра ЯМР.
  8. Блок-схема спектрометра ЯМР безперервного опромінювання та техніка приготування зразка і вимірювання спектра. Оцінка якості спектра. Розчинники та стандарти в спектроскопії ЯМР.
  9. Хімічне зміщення. Механізми екранування магнітних ядер. Фактори, що впливають на величину хімічного зміщення протонів.
  10. Спін-спінове розщеплення сигналів поглинання. Хімічна та магнітна еквівалентність ядер. Спінові системи. Гомотопні, енантіотопні та діастереотопні протони. Спектри першого та вищих порядків. Фактори, що впливають на величину спін-спінового розщеплення в спектрах ЯМР.
  11. Вплив хімічного обміну та внутрішнього обертання на параметри спектрів ЯМР.
  12. Спін-спінова та спін-граткова релаксація в нев'язких рідинах та твердих тілах. Дипольна взаємодія. Ядерний ефект Оверхаузера. Використання часу спін-граткової релаксації  $T_1$  та ефекту Оверхаузера в структурних дослідженнях.
  13. Кореляція спектрів ЯМР зі структурою речовини. Спеціальна техніка ЯМР: подвійний резонанс, зміщуючі реагенти.. Спектроскопія ЯМР на ядрах  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$  та  $^{31}\text{P}$ .
  14. Векторна модель ЯМР. Одержання спектра ЯМР методом імпульсної спектроскопії з перетворенням Фур'є.
  15. Вимірювання часу спін-граткової релаксації  $T_1$ . Спінове ехо – вимірювання часу спін-спінової релаксації  $T_2$ . Поняття про двовимірну спектроскопію ЯМР: двовимірний J-спектр, COSY, NOESY, двовимірні гетероядерні  $\delta$ -спектри.
  16. Мас-спектрометрія. Фізичні основи мас-спектрометрії. Методи введення зразка в мас-спектрометр (балон напуску, пряме введення, введення із газо-рідинного та рідинного хроматографа). Методи іонізації молекул (електронним ударом, фотоіонізація, іонізація полем, лазерна десорбція, електроспрей-іонізація, бомбардування швидкими атомами та хімічна іонізація).
  17. Блок-схема мас-спектрометра електронного удару (система напуску, іонне джерело, прискорювач, електростатичний сепаратор, магнітний аналізатор, система реєстрації спектра). Типи іонів, що реєструються мас-спектрометром. Методи розділення іонів (одно- та подвійне фокусування, квадрупольні сепаратори, час-пролітні сепаратори. Роздільна здатність мас-спектрометра.
  18. Визначення бруто-формули за спектрами низької та високої роздільної

здатності. Особливості мас-спектрів різних класів органічних сполук (алкани, алкени, ароматичні вуглеводні, спирти, галогенопохідні вуглеводнів, етери, кетони).

19. Особливості мас-спектрів різних класів органічних сполук (естери, аміни, амідни). Азотне правило, парно-електронне правило. Закономірності появи молекулярних, фрагментних та перегрупованих іонів. Хроматомас-спектрометрія.

## *II. Теоретичні питання*

1. Типи та енергії електронних переходів та їх зв'язок з електронними спектрами поглинання органічних сполук.
2. Залежність електронних спектрів поглинання від будови органічної сполуки.
3. Коливальна спектроскопія. Типи коливань. Закон Гука і залежність частот коливань від типу зв'язку.
4. Фактори, що визначають кількість, інтенсивність та положення смуг поглинання в ІЧ спектрі.
5. ІЧ спектроскопія та спектроскопія комбінаційного розсіяння світла. Зазальні риси та відмінності.
6. Кількісний аналіз методами електронної та коливальної спектроскопії.
7. Мас-спектрометрія органічних сполук. Методи введення зразка, методи іонізації та методи розділення іонів.
8. Типи іонів, що фіксуються мас-спектрометрами електронного удару та хімічної іонізації.
9. Методи визначення бруто-формули органічної сполуки за мас-спектром.
10. Поведінка атома з ненульовим спіном в магнітному полі. Умови поглинання електромагнітної енергії ядром атома. Процеси релаксації.
11. Спін-спінова взаємодія в ЯМР спектроскопії. Спінові системи. Гомотопні, енантіотопні та діастереотопні ядра.
12. Повільний та швидкий обмін та їх вплив на параметри спектрів ЯМР. Поняття про шкалу часу в ЯМР.
13. Хімічний зсув. Механізми екранування магнітних ядер. Лантаноїдні реагенти зсуву.
14. Векторна модель ЯМР. Принцип одержання спектра за допомогою імпульсного спектрометра ЯМР.
15. Фактори, що визначають величину хімічного зсуву протонів в спектрах ЯМР органічних сполук.
16. Фактори, що визначають величину спін-спінового розщеплення в спектрах ЯМР органічних сполук.
17. Застосування часу спін-граткової релаксації  $T_1$  та ядерного ефекту Оверхаузера в структурних дослідженнях органічних сполук.
18. Параметри спектра ЯМР та їх використання для встановлення будови

- органічної сполуки.
19. Двовимірні спектри ЯМР: принцип побудови та використання в структурних дослідженнях органічних сполук (J-кореляційний, COSY, NOESY, гетероядерний COSY).
  20. Техніка вимірювання спектра ЯМР: підготовка зразка, розчинники та стандарти.

### III. Практичні завдання

1. В спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР кетона з бруто-формулою  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$  спостерігаються такі сигнали:  $\delta$  1,2 м.д. (синглет) та  $\delta$  2,1 м.д. (синглет) із співвідношенням інтенсивностей 3 : 1. Встановіть структуру речовини.
2. В спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР сполуки з бруто-формулою  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$  спостерігаються такі сигнали:  $\delta$  1,0 м.д. та  $\delta$  3,1 м.д. із співвідношенням інтенсивностей 1 : 1. Встановіть структуру речовини.
3. В інфрачервоному спектрі розчину спостерігаються смуги поглинання при 3450, 3370 та 1630  $\text{cm}^{-1}$ . Котрій із трьох сполук  $\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})\text{NHCH}_3$  чи  $\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})\text{NH}_2$  відповідає цей спектр?
4. В інфрачервоному спектрі сполуки з бруто-формулою  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$  спостерігаються смуги поглинання при 1690  $\text{cm}^{-1}$ , 1610  $\text{cm}^{-1}$ , 995  $\text{cm}^{-1}$ , 915  $\text{cm}^{-1}$ . Встановити структурну формулу.
5. В спектрі ЯМР речовини спостерігаються сигнали при  $\delta$  1,2 м.д. (3H, триплет), 2,0 м.д. (с., 3H), 4,1 м.д. (2H, квадруплет). Встановити структурну формулу.
6. В мас-спектрі речовини спостерігається молекулярний іон з  $m/z$  101, а в спектрі ЯМР два сигнали:  $\delta$  1,3 м.д. (триплет) та 3,3 м.д. (квадруплет) з співвідношенням інтенсивностей 3 : 2. Встановити структурну формулу.
7. Наступні молекули розмістити в порядку зростання довжини хвилі максимуму поглинання в УФ спектрі: *цис,цис*-1,4,7-нонatriєн; *транс*-1,3,8-нонatriєн; *транс,цис,транс*-2,4,6-нонatriєн.
8. Якому з наведених ненасичених спиртів належить УФ спектр з  $\lambda_{\text{max}}$  223 нм та  $\epsilon = 14000$ ?  
 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  (I);  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$  (II);  
 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$  (III);  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$  (IV);  
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{CH}$  (V).
9. Як відрізняється фрагментація молекулярного іона в мас-спектрі електронного удару 4-метилбензальдегіду і ацетофенону?
10. Як відрізняється фрагментація молекулярного іона в мас-спектрі електронного удару N-метил-N-н.пропіл-аніліну та N-метил-N-ізопропіл-аніліну?
11. Вкажіть кількість сигналів, їх відносну інтенсивність та мультиплетність в спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР 2-бром-2-метилбутану.

12. В спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР сполуки з брето-формулою  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{OSi}$  в сильному полі спостерігається два синглети однакової інтенсивності. Встановіть структуру речовини.
13. В спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР сполуки з бруто-формулою  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  спостерігаються такі сигнали: 1,05 м.д. (6H, дублет), 1,95 м.д. (1H, мультиплет), 3,35 м.д. (2H, дублет). Встановіть структуру речовини.
14. В спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР сполуки з бруто-формулою  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$  спостерігаються такі сигнали: 1,30 м.д. (9H, синглет), 7,28 м.д. (5H, синглет). Встановіть структуру речовини.
15. При окисненні ненасиченого вуглеводню  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  одержалт сполуку, в спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР якої спостерігається лише один сигнал – синглет при  $\delta$  2,10 м.д.. Встановити будову вуглеводню.
16. В спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР сполуки з бруто-формулою  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$  спостерігаються такі сигнали: 0,88 м.д. (6H, дублет), 1,86 м.д. (1H, мультиплет), 2,45 м.д. (2H, дублет) та 7,12 м.д. (5H, синглет).. Встановіть структуру речовини.

## 2. ЛІТЕРАТУРА

1. Э.Илиел, С.Вайлен, М. Дойл. Основы органической стереохимии. М. Бином, 2007.
2. Ш. Бакстон, С. Робертс, Введение в стереохимию органических соединений. М., «Мир», 2005.
3. В.М. Потапов. Стереохимия. М.»Химия», 1988.
4. В.О. Ковтуненко Загальна стереохімія. Київ, 2009.
5. М. Ногради. Стереохимия. М. «Мир», 1984.
6. Г. Джаффе, М. Орчин. Симметрия в химии. М. «Мир», 1967.
7. И.С. Дмитриев. Симметрия в мире молекул. Л. «Химия», 1976.
8. И. Харгиттаи, М. Харгиттаи. Симметрия глазами химика. М. «Мир», 1989.
9. Д. Шрайвер, П. Эткинс. Неорганическая химия. Т. 1. М. «Мир», 2004. Глава 4.
10. Р. Хохштрассер. Молекулярные аспекты симметрии. М. «Мир», 1968.
11. Р. Фларри. Группы симметрии. Теория и химические приложения. М. «Мир», 1983.
12. Р. Драго. Физические методы в химии. В 2-х т. Т.1. М.»Мир», 1981.
13. Д. Марч. Органическая химия. Т1-4. М. «Мир», 1989.
14. Ф. Кери, Р. Садберг. Углубленный курс органической химии. Т.1-2. М. «Химия». 1981.
15. П. Сайкс. Механизмы реакций в органической химии. М. «Химия». 1989.
16. Р. Маки, Д. Смит. Путеводитель по органическому синтезу. М. «Мир», 1985.
17. В. Смит, А. Бочков, Р. Кейпл. Органический синтез. Наука и искусство. М. «Мир», 2001.



18. E.J. Corey, X.-M. Cheng. The Logic of Chemical Synthesis. John Wiley&Sons, New York, 1989.
19. П. Ласло. Логика органического синтеза. Т.т 1-2. М. «Мир», 1998.
20. Т. Джилкрист. Химия гетероциклических соединений. М. «Мир», 1996.
21. R. Larock. Comprehensive Organic Transformations. A Guide to Functional Group Preparation. VCH, 1989.
22. Н. Hopf. Classics in Hydrocarbon Chemistry. Willey-VCH. 2000.
23. Дж. Коллмен, Л. Хигедас, Дж. Нортон, Р. Финке. Металлорганическая химия переходных металлов. Т.т.1-2, М. «Мир», 1989.
24. Joule J.A., Mills K., Heterocyclic Chemistry, A John Wiley & Sons, Ltd., Publ. 2010.
25. Quin L.D., Tyrell J.A., Fundamentals of Heterocyclic Chemistry: Importance in Nature and in the Synthesis of Pharmaceuticals. A John Wiley & Sons, Ltd., Publ. 2010.
26. Katritzky A.R., J. M. Lagowski J.M. Handbook of Heterocyclic Chemistry. Elsevier, 2010.
27. Дж. Джоуль, К. Миллс, Химия гетероциклических соединений. М. «Мир», 2004.
28. Джилкрист. Химия гетероциклических соединений. М. «Мир», 1996.
29. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М. «Мир», 2004.

Розробники програми:

Канд. хім. наук, доц.		Василькевич Б.В.
Канд. хім. наук, доц.		Кушко А.О.
Канд. хім. наук, ст.викл.		Клімко Ю.Є