

1 Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет)»

«УТВЕРЖДАЮ»

Первый проректор – проректор  
по научной работе

\_\_\_\_\_ А.В. Коржов

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2023г.

## ПРОГРАММА

вступительного испытания в аспирантуру по специальной дисциплине  
группа научной специальности 1.4 – Химические науки

по научным специальностям

1.4.4 – Физическая химия

1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

Челябинск

2023

**1.4.4. – Физическая химия**

**ПРОЦЕДУРА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКЗАМЕНА**

***Проведение испытания в очном формате***

В аудитории, где проводится экзамен, одновременно могут находиться не более 6 человек претендентов на поступление и члены экзаменационной комиссии.

Экзамен по специальной дисциплине принимается устно по билетам. В билете содержится 2 вопроса из разных разделов. Время на подготовку составляет 40 минут, после чего следует ответ в форме собеседования. Экзаменуемому могут быть заданы дополнительные вопросы по темам билета (не более 3 по каждому вопросу).

***Проведение испытания в дистанционном формате***

Проведение испытания в дистанционном формате проводится с использованием видеоконференции. Экзаменуемые могут входить в комнату видеоконференции по одному со своего компьютера или мобильного устройства, при входе они должны обязательно включить камеру и микрофон и оставаться в комнате видеоконференции на протяжении всей процедуры экзамена. Экзамен проводится в системе видеозаписи. Перед началом экзамена проводится инструктаж по ознакомлению с процедурой проведения экзамена. Обязательным элементом процедуры экзамена является идентификация экзаменуемого. Член экзаменационной комиссии произносит фамилию, имя, отчество экзаменуемого, который затем, смотря в веб-камеру, отчетливо произносит свои фамилию, имя, отчество, демонстрируя в развернутом виде на странице с фотографией документ, удостоверяющий личность, и с помощью веб-камеры показывает помещение и свое рабочее место. На протяжении всего экзамена веб-камера должна хорошо показывать экзаменуемого и его рабочее место.

Экзамен по специальной дисциплине проводится в форме устного собеседования. Экзаменуемому задают вопросы (не более 5) из разных разделов, которые не требуют длительной подготовки.

Результаты экзамена озвучиваются после прохождения процедуры собеседования всеми претендентами и обсуждения членами экзаменационной комиссии в день прохождения экзамена.

**2 СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ**

1. Основные положения классической теории химического строения. Структурная формула и граф молекулы. Изомерия. Конформации молекул. Связь строения и свойств молекул.
2. Потенциальные кривые и поверхности потенциальной энергии. Их общая структура и различные типы. Равновесные конфигурации молекул. Структурная изомерия. Оптические изомеры.
3. Колебания молекул. Нормальные колебания, амплитуды и частоты колебаний, частоты основных колебательных переходов.
4. Электронное строение атомов и молекул. Атомные и молекулярные орбитали. Электронные конфигурации и термы атомов. Электронная плотность. Гибридизация.
5. Представления о зарядах на атомах и порядках связей. Различные методы выделения атомов в молекулах.

6. Дипольный момент и поляризуемость молекул. Магнитный момент и магнитная восприимчивость. Эффекты Штарка и Зеемана. Магнитно-резонансные методы исследования строения молекул. Химический сдвиг.
7. Основные составляющие межмолекулярных взаимодействий. Молекулярные комплексы. Ван-дер-ваальсовы молекулы. Кластеры атомов и молекул. Водородная связь. Супермолекулы и супрамолекулярная химия.
8. Строение молекул простых и координационных неорганических соединений. Полиядерные комплексные соединения. Строение основных типов органических и элементоорганических соединений. Соединения включения. Полимеры и биополимеры.
9. Кристаллическая решетка и кристаллическая структура. Типы дефектов в реальных кристаллах. Кристаллы с неполной упорядоченностью. Доменные структуры.
10. Кристаллографические точечные группы симметрии, типы решеток, сингонии. Понятие о пространственных группах кристаллов. Индексы кристаллографических граней.
11. Атомные, ионные, молекулярные и другие типы кристаллов. Цепочечные, каркасные и слоистые структуры.
12. Аморфные вещества. Особенности строения полимерных фаз.
13. Металлы и полупроводники. Зонная структура энергетического спектра кристаллов.. Различные типы проводимости. Ширина запрещённой зоны.
14. Ассоциаты и кластеры в жидкостях. Структура воды и водных растворов.
15. Мицеллообразование и строение мицелл. Мезофазы. Пластические кристаллы. Жидкие кристаллы (нематики, смектики, холестерики и др.).
16. Особенности строения поверхности кристаллов и жидкостей, структура границы раздела конденсированных фаз. Молекулы и кластеры на поверхности. Структура адсорбционных слоев.
17. Изолированные и открытые системы, равновесные и неравновесные системы, термодинамические переменные, температура, интенсивные и экстенсивные переменные. Уравнения состояния.
18. Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость. Закон Гесса. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгофа.
19. Второй закон термодинамики. Энтропия и ее изменения в обратимых и необратимых процессах. Теорема Карно Клаузиуса. Различные шкалы температур.
20. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Уравнения Максвелла. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов.
21. Уравнение Гиббса Гельмгольца. Работа и теплота химического процесса. Химические потенциалы.
22. Химическое равновесие. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Изотерма Вант-Гоффа. Уравнения изобары и изохоры химической реакции.
23. Поступательная, вращательная, электронная и колебательная суммы по состояниям. Статистический расчет энтропии. Постулат Планка и абсолютная энтропия.
24. Основные положения термодинамики неравновесных процессов. Локальное равновесие. Флуктуации. Функция диссипации. Потоки и силы. Скорость производства энтропии.
25. Зависимость скорости производства энтропии от обобщенных потоков и сил. Соотношения взаимности Онсагера. Стационарное состояние системы и теорема Пригожина.
26. Различные типы растворов. Способы выражения состава растворов. Идеальные растворы, общее условие идеальности растворов. Давление насыщенного пара жидких растворов, закон Рауля.
27. Неидеальные растворы и их свойства. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение.
28. Изменение температуры замерзания растворов, криоскопия.

29. Осмотические явления. Обратный осмос. Мембранные процессы.
30. Гетерогенные системы. Понятия компонента, фазы, степени свободы. Правило фаз Гиббса.
31. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона Клаузиуса.
32. Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Равновесие жидкость пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса Коновалова. Азеотропные смеси.
33. Фазовые переходы второго рода.
34. Адсорбция. Адсорбент, адсорбат. Виды адсорбции. Структура поверхности и пористость адсорбента. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Динамический характер адсорбционного равновесия.
35. Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Лэнгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение БЭТ для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента.
36. Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, избыточные термодинамические функции поверхностного слоя. Изменение поверхностного натяжения на границе жидкость пар в зависимости от температуры. Связь свободной поверхностной энергии с теплотой сублимации (правило Стефана), модулем упругости и другими свойствами вещества.
37. Эффект Ребиндера: изменение прочности и пластичности твердых тел вследствие снижения их поверхностной энергии.
38. Капиллярные явления. Зависимость давления пара от кривизны поверхности жидкости. Капиллярная конденсация. Зависимость растворимости от кривизны поверхности растворяющихся частиц (закон Гиббса Оствальда Фрейндлиха).
39. Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие как основной процесс, определяющий устойчивость растворов электролитов. Коэффициенты активности в растворах электролитов. Средняя активность и средний коэффициент активности, их связь с активностью отдельных ионов. Основные положения теории Дебая Хюккеля. Потенциал ионной атмосферы.
40. Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи. Термодинамика гальванического элемента. Электродвижущая сила, ее выражение через энергию Гиббса реакции в элементе. Понятие электродного потенциала.
41. Электропроводность растворов электролитов; удельная и эквивалентная электропроводность. Электрофоретический и релаксационные эффекты.
42. Основные понятия химической кинетики. Простые и сложные реакции, молекулярность и скорость простой реакции. Основной постулат химической кинетики. Способы определения скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетические уравнения. Константа скорости и порядок реакции. Реакции переменного порядка.
43. Феноменологическая кинетика сложных химических реакций. Принцип независимости элементарных стадий. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций.
44. Цепные реакции. Кинетика неразветвленных и разветвленных цепных реакций. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях.
45. Реакции в потоке. Реакции идеального вытеснения и идеального смешения. Колебательные реакции.
46. Макрокинетика. Роль диффузии в кинетике гетерогенных реакций. Кинетика гетерогенных каталитических реакций. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области, области внешней и внутренней диффузии).
47. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы ее определения.

48. Элементарные акты химических реакций и физический смысл энергии активации. Термический и нетермические пути активации молекул. Обмен энергией (поступательной, вращательной и колебательной) при столкновениях молекул. Время релаксации в молекулярных системах.
49. Теория активных столкновений. Сечение химических реакций. Формула Траутца Льюиса. Расчет предэкспоненциального множителя по молекулярным постоянным. Стерический фактор.
50. Теория переходного состояния (активированного комплекса). Поверхность потенциальной энергии. Путь и координата реакции. Статистический расчет константы скорости. Энергия и энтропия активации. Использование молекулярных постоянных при расчете константы скорости.
51. Различные типы химических реакций. Мономолекулярные реакции в газах, схема Линдемана Христиансена. Бимолекулярные и тримолекулярные реакции, зависимость предэкспоненциального множителя от температуры.
52. Реакции в растворах, влияние растворителя и заряда реагирующих частиц.
53. Фотохимические и радиационно-химические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Эксимеры и эксиплексы. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон Эйнштейна Штарка.
54. Электрохимические реакции. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя. Теория Гуи Чапмена Грэма.
55. Химические источники тока, их виды. Электрохимическая коррозия. Методы защиты от коррозии.
56. Классификация каталитических реакций и катализаторов. Теория промежуточных соединений в катализе, принцип энергетического соответствия.
57. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Специфический и общий основной катализ. Нуклеофильный и электрофильный катализ.
58. Катализ металлокомплексными соединениями. Гомогенные реакции гидрирования, их кинетика и механизмы.
59. Ферментативный катализ. Адсорбционные и каталитические центры ферментов. Активность и субстратная селективность ферментов. Коферменты. Механизмы ферментативного катализа.
60. Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Удельная и атомная активность. Селективность катализаторов.
61. Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций. Неоднородность поверхности катализаторов, нанесенные катализаторы. Энергия активации гетерогенных каталитических реакций.
62. Современные представления о функционировании гетерогенных катализаторов.
63. Основные промышленные каталитические процессы.

а) основная литература

1. Вилков Л. В., Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии. М.: Изд-во МГУ. Ч. 1: 1987. Ч. 2: 1989.
2. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
3. Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, Изд-во МГУ, 2001.
4. Фларри Р. Квантовая химия. М.: Мир, 1985.
5. Полтораки О. М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991.
6. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002.
7. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высш. шк., 1982.

8. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. шк., 1983.
9. Денисов Е. Т., Саркисов О. М., Лихтенштейн Г. И. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000.
10. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984.

б) дополнительная литература

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. М.: Мир, 2001.
2. Цирельсон В. Г., Зоркий П. М. Распределение электронной плотности в кристаллах органических соединений // Итоги науки и техники. Кристаллохимия. М.: ВИНТИ, 1986.
3. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Квантовая химия органических соединений. 4. Механизмы реакций. М.: Химия, 1986.
5. Агеев Е. П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. М.: Изд-во МГУ, 1999.
6. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
7. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М.: Химия, 2001.
8. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978.
9. Дуров В. А., Агеев Е. П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во МГУ, 1987.
10. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов М.: Мир, 1967.
11. Эткинс Н. Физическая химия. Т. 1, 2. М.: Мир, 1980.
12. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985.

в) программное обеспечение и интернет-ресурсы

1. Российская Государственная библиотека: <http://www.rsl.ru/>
2. Российская национальная библиотека: <http://www.nlr.ru/>
3. Болвако А.К., Дудчик Г.П. - Применение электронных таблиц при изучении физической химии // Труды БГТУ. №8. Учебно-методическая работа - 2014г. №8(172) <https://e.lanbook.com/reader/journalArticle/198491/#1>
4. Формальная кинетика: Учебно-методическое пособие по курсу «Физическая химия» для студентов химического факультета ТГУ, обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 – Химия и специальности 04.05.01 – Фундаментальная и прикладная химия: <https://e.lanbook.com/book/112896>
5. Кумыков, Р.М. Физическая и коллоидная химия : учебное пособие / Р.М. Кумыков, А.Б. Иттиев. – Санкт-Петербург : Лань, 2019. — 236 с. — ISBN 978-5-8114-3519-7. – Текст : электронный // Электронно-библиотечная система «Лань»: — : <https://e.lanbook.com/book/116357>
6. Свиридов, В.В. Физическая химия : учебное пособие / В.В. Свиридов, А.В. Свиридов. — Санкт-Петербург : Лань, 2016. — 600 с. // Электронно-библиотечная система «Лань»: <https://e.lanbook.com>
7. Бокштейн, Б.С. Физическая химия: термодинамика и кинетика : учебное пособие / Б.С. Бокштейн, М.И. Менделев, Ю.В. Похвиснев. — Москва : МИСИС, 2012. — 258 с. // Электронно-библиотечная система «Лань»: <https://e.lanbook.com>
8. Типовые расчеты по физической и коллоидной химии : учебное пособие / А.Н. Васюкова, О.П. Задачаина, Н.В. Насонова, Л.И. Перепёлкина. — Санкт-Петербург : Лань, 2014. — 144 с.: <https://e.lanbook.com/book/45679>
9. Морачевский, А.Г. Физическая химия. Поверхностные явления и дисперсные системы : учебное пособие / А.Г. Морачевский. — 2-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2015. — 160 с.: <https://e.lanbook.com/book/64335>
10. Максимов, А.И. Введение в нелинейную физическую химию : учебное пособие / А.И. Максимов. — Иваново : ИГХТУ, 2010. — 174 с.: <https://e.lanbook.com/book/4513>

Составитель:

Зав. кафедрой экологии и химической технологии  
д.х.н., проф.

\_\_\_\_\_ В.В. Авдин

## **ПРОГРАММА**

Вступительного испытания в аспирантуру по научной специальности

### ***1.4.8 – Химия элементоорганических соединений***

#### **1. ПРОЦЕДУРА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКЗАМЕНА**

### ***Проведение испытания в очном формате***

В аудитории, где проводится экзамен, одновременно могут находиться не более 6 человек претендентов на поступление и члены экзаменационной комиссии.

Экзамен по специальной дисциплине принимается устно по билетам. В билете содержится 2 вопроса из разных разделов. Время на подготовку составляет 40 минут, после чего следует ответ в форме собеседования. Экзаменуемому могут быть заданы дополнительные вопросы по темам билета (не более 3 по каждому вопросу).

### ***Проведение испытания в дистанционном формате***

Проведение испытания в дистанционном формате проводится с использованием видеоконференции. Экзаменуемые могут входить в комнату видеоконференции по одному со своего компьютера или мобильного устройства, при входе они должны обязательно включить камеру и микрофон и оставаться в комнате видеоконференции на протяжении всей процедуры экзамена. Экзамен проводится в системе видеозаписи. Перед началом экзамена проводится инструктаж по ознакомлению с процедурой проведения экзамена. Обязательным элементом процедуры экзамена является идентификация экзаменуемого. Член экзаменационной комиссии произносит фамилию, имя, отчество экзаменуемого, который затем, смотря в веб-камеру, отчетливо произносит свои фамилию, имя, отчество, демонстрируя в развернутом виде на странице с фотографией документ, удостоверяющий личность, и с помощью веб-камеры показывает помещение и свое рабочее место. На протяжении всего экзамена веб-камера должна хорошо показывать экзаменуемого и его рабочее место.

Экзамен по специальной дисциплине проводится в форме устного собеседования. Экзаменуемому задают вопросы (не более 5) из разных разделов, которые не требуют длительной подготовки.

Результаты экзамена озвучиваются после прохождения процедуры собеседования всеми претендентами и обсуждения членами экзаменационной комиссии в день прохождения экзамена.

## **2 СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ**

Программа вступительного испытания сформирована на основе ФГОС ВО магистратуры и/или специалитета по соответствующим направлениям/специальностям.

Содержание программы включает 5 разделов.

**1 раздел.** Введение в химию элементоорганических соединений: определение элементоорганического соединения, краткая характеристика природы связи элемент – углерод, классификация и номенклатура элементоорганических соединений, историческая справка, этапы развития и становления химии элементоорганических соединений, применение в различных областях деятельности, развитие химии элементоорганических соединений в России, вклад российских ученых в химию элементоорганических соединений.

**2 раздел.** Органические соединения непереходных элементов: природа связи элемент – углерод, энергия, полярность и реакционная способность связи элемент-углерод в органических соединениях непереходных элементов, термодинамические и кинетические факторы устойчивости соединений, общие методы синтеза, органические соединения 1 (щелочные металлы), 2 (щелочноземельные металлы), 12 (цинк, кадмий, ртуть), 13 (подгруппа бора), 14 (подгруппа углерода), 15 (подгруппа азота) групп.

Для успешного освоения раздела необходимо изучить теоретический материал, касающийся методов синтеза, строения и свойств органических соединений элементов той или иной группы. Следует обратить внимание на общую характеристику органических соединений элементов группы (сходства и различия, чем они обусловлены), природу связи



металл–углерод, устойчивость соединений к действию кислорода и воды, методы синтеза, особенности строения, химические свойства, применение в органическом и элементоорганическом синтезе, другие области применения.

При изучении теоретического материала по химии элементов 12 группы, которые традиционно рассматриваются в разделе вместе с соединениями непереходных элементов из-за близости свойств, обусловленных строением  $d$ -подуровня, важными являются следующие вопросы: сравнительная характеристика органических соединений цинка, ртути и кадмия; сходство и различие цинкорганических соединений с магнийорганическими соединениями; историческая роль цинкорганических соединений и применение в органическом синтезе (именные реакции); особенности химии ртутьорганических соединений (реакции меркурирования); применение кадмийорганических соединений. Особое внимание при изучении свойств соединений 12 группы необходимо обратить на их токсичность и правила безопасной работы с ними.

Как правило, содержание заданий связано с написанием уравнений (или схем) химических реакций, отражающих методы синтеза или химические свойства соединений. Для составления уравнений (схем) необходимо четко представлять роль каждого реагента, принимающего участие в химическом превращении, тип реагирующих частиц, тип химической реакции. Необходимо знать условия, в которых химическое превращение осуществляется, возможность протекания побочных реакций, требования техники безопасности.

**3 раздел.** Органические соединения переходных металлов: природа связи металл – углерод, термодинамические и кинетические факторы устойчивости, правило 18 электронов, органические соединения металлов 11 группы (медь, серебро, золото), карбонилы металлов, комплексы с  $\sigma$ -связью металл – углерод, комплексы металлов с алкенами и алкинами, комплексы металлов с  $\eta^4$ -,  $\eta^5$ -,  $\eta^6$ -лигандами.

Раздел посвящен органическим соединениям переходных металлов, которые изучаются не по группам Периодической системы, а согласно природе лигандов при атоме металла – от простых к более сложным.

Химия органических соединений переходных металлов сложна, что, в частности, обусловлено их разнообразием. Причины заключаются в расширении возможностей для образования связей переходный металл–углерод (наличие частично заполненных валентных  $ns$ ,  $np$ ,  $(n-1)d$ -орбиталей), в способности переходных металлов образовывать кратные связи металл–металл, в легкости изменения координационного числа металла и его координационной сферы.

Начинается раздел изучением органических соединений Cu, Ag, Au (11 группа), которые немногочисленны, и по своим свойствам занимают промежуточное положение между соединениями непереходных элементов и переходных металлов. Важно знать факторы, повышающие устойчивость этих соединений, особенности их строения, обусловленные способностью к ассоциации, применение в органическом синтезе.

Основой для описания пространственного и электронного строения органических соединений переходных металлов являются правило 18-ти электронов (18 ВЭ) и концепция  $\sigma$ -донорной/ $\pi$ -акцепторной связи.

Правило (18 ВЭ) основано на **формальном** представлении о локализованных валентных связях металл–лиганд. Оно утверждает, что термодинамически стабильные комплексы образуются в том случае, если сумма валентных электронов атома металла и электронов, предоставляемых лигандами, равна 18, поскольку таким образом металл дополняет свою электронную конфигурацию до закрытой оболочки инертного газа. При использовании правила необходимо учитывать следующие условия: 1) формальное разделение электронов внутри молекулы необходимо провести таким образом, чтобы суммарный заряд комплекса остался неизменным; 2) связь М–М добавляет один электрон в оболочку каждого атома металла (помните, что это условие **формальное**, «лишних» электронов в системе не

появляется, на основании подсчета электронов не следует также делать вывод о наличии реальной связи металл–металл); 3) электронная пара мостикового лиганда предоставляет один электрон каждому связанному атому металла. Правило (18 ВЭ) позволяет предсказать стабильность, состав и строение комплексов переходного металла с определенным набором лигандов. Однако оно не подходит для органических соединений лантаноидов и актиноидов (*f*-элементов).

Для органических комплексов некоторых элементов (например, для металлов с конфигурациями  $d^8$  и  $d^{10}$ ) наблюдается отклонение от правила 18 ВЭ и устойчивыми являются конфигурации с 16 и даже 14 электронами, что можно объяснить увеличением разности энергии между  $(n-1)d$ -,  $ns$ ,  $np$ -орбиталями с увеличением атомного номера в конце переходного ряда. Возрастание атомного номера (заряда ядра) сопровождается стабилизацией (снижением энергии) орбиталей. Для  $(n-1)d$ -орбиталей это снижение более заметно, поскольку  $d$ -электроны слабее отталкиваются друг от друга и меньше экранируют заряд. Другими словами, более диффузная природа  $d$ -орбиталей и, следовательно, меньшая вероятность нахождения электронов вблизи ядра приводят к тому, что при заданном атомном номере  $d$ -электроны хуже экранируют заряд ядра по сравнению с  $s$ - и  $p$ -электронами.

Как уже упоминалось выше, химию комплексов переходных металлов классифицируют по типу лигандов.

В органических соединениях переходных металлов энергия  $\sigma$ -связи металл–лиганд лежит в пределах 120–350 кДж/моль, что соизмеримо с энергией аналогичных связей в соединениях непереходных металлов. Поэтому принято считать, что трудность получения алкильных производных переходных металлов связана не с низкой термодинамической стабильностью, а с высокой кинетической лабильностью. Поэтому эффективная стратегия синтеза таких соединений основана на предотвращении возможных путей распада.

Ключевым моментом для понимания химии комплексов переходных металлов с  $\pi$ -лигандами является четкое представление о природе связи металл – лиганд, для описания которой используют метод молекулярных орбиталей. Полезно вспомнить метод молекулярных орбиталей Хюккеля и его применение для составления энергетических диаграмм молекулярных орбиталей непределенных линейных и циклических полиенов (курс Введение в квантовую химию), поскольку именно эти соединения выступают в качестве  $\pi$ -лигандов в комплексах.

**4 раздел.** Металлоорганический катализ. Некоторые фундаментальные принципы катализа. Комплексы переходных металлов в катализе и основные причины их использования, связанные с особенностью электронного строения атомов переходных металлов и их размерами, а также с разнообразием лигандов. Гомогенный и гетерогенный катализ. Каталитический цикл и правило «16 и 18 электронов». Металлоорганический катализ в промышленности: основные значимые процессы синтеза органических соединений.

При подготовке необходимо обратить внимание, каким образом реализуются фундаментальные принципы металлоорганического катализа в рассматриваемых процессах: изменяется ли степень окисления металла в комплексе-катализаторе, его координационное число, действует ли правило 18-электронов, какие лиганды являются участвующими, а какие нет.

**5 раздел.** Физические методы исследования структуры и электронного строения ЭОС. Физические основы методов. Принципы работы приборов. Возможности и ограничения методов.

### 3 ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЕ ВОПРОСЫ

#### Раздел 1

1. Элементорганические соединения, определение, классификация, номенклатура. Природа связи элемент–углерод.

2. Общая характеристика реакционной способности связи элемент–углерод. Понятие о термодинамическом и кинетическом факторах стабильности ЭОС.
3. Этапы развития химии элементоорганических соединений. Химия элементоорганических соединений в России.

## **Раздел 2**

4. Общие методы синтеза ЭОС непереходных элементов.
5. Литийорганические соединения, связь литий–углерод, структура молекул, способы получения, роль растворителя.
6. Химические свойства литийорганических соединений. Использование литийорганических соединений в синтезе органических и элементоорганических соединений. Правила безопасной работы с литийорганическими соединениями.
7. Способы получения, строение и реакционная способность натрий- и калийорганических соединений.
8. Магнийорганические соединения. Типы магнийорганических соединений. Методы синтеза магнийорганических соединений. Реактив Гриньяра. Равновесие Шленка.
9. Реакции магнийорганических соединений. Использование магнийорганических соединений в органическом синтезе.
10. Строение, способы получения и реакционная способность бериллийорганических соединений.
11. Цинкорганические соединения. Методы синтеза, реакционная способность. Именные реакции. Историческая роль цинкорганических соединений в развитии органической и элементоорганической химии.
12. Синтез, строение и реакционная способность кадмийорганических соединений, значение в органическом синтезе.
13. Синтез, строение и физические свойства ртутьорганических соединений, реакционная способность ртутьорганических соединений. Токсические свойства. Биологическое метилирование.
14. Методы синтеза триалкилборанов, алкилборгалогенидов, гидридов бора. Строение и свойства борорганических соединений. Реакционная способность борорганических соединений. Роль в синтезе органических соединений (реакции гидроборирования).
15. Методы синтеза алюминийорганических соединений: лабораторные и промышленные. Метод Циглера. Строение алюминийорганических соединений. Химические свойства алюминийорганических соединений. Реакции гидроалюминирования и карбоалюминирования, пути использования. Применение алюминийорганических соединений в синтезе ЭОС и в промышленности.
16. Методы получения, свойства и реакции галлий- и индийорганических соединений: сходство и различия.
17. Методы получения, свойства и реакции таллийорганических соединений, особенности. Роль в органическом синтезе.
18. Разнообразие кремнийорганических соединений. Силаны: сходства и отличия от углеводов. Тетраалкил(арил)производные кремния. Синтез и химические свойства. Органосилилгалогениды. Применение кремнийорганических соединений.
19. Методы получения германийорганических и оловоорганических соединений. Химические свойства. Соединения со связью металл–металл. Свинецорганические соединения.
20. Общая характеристика органических соединений элементов 15 группы. Методы получения соединений сурьмы(III, V) и висмута(III, V). Строение молекул. Термостабильность. Химические свойства органических соединений сурьмы(III, V) и висмута(III, V). Применение органических соединений сурьмы и висмута.

## **Раздел 3**

21. Медь-, серебро- и золотоорганические соединения. Общая характеристика, особенности строения, способы получения, значение в органическом синтезе.

22. Особенности химической связи в органических соединениях переходных металлов, примеры. Прочность связи М–С. Термодинамический и кинетический аспекты стабильности. Правило 18 электронов (правило Сиджвика).
23. Соединения МОС с одноэлектронными лигандами ( $\eta^1$ - или  $\sigma$ -донорными). Факторы, влияющие на стабильность  $\sigma$ -связи М–С. Методы синтеза органических соединений переходных металлов с одноэлектронными лигандами. Химические свойства комплексов.
24. Олефиновые комплексы переходных металлов (комплексы с  $\eta^2$ -лигандами). Природа связи металл–алкен и металл–алкин. Факторы устойчивости комплексов. Методы их синтеза.
25. Методы синтеза органических соединений переходных металлов с  $\eta^3$ - и  $\eta^4$ -лигандами. Устойчивость комплексов. Особенности строения и химические свойства циклобутadiеновых комплексов.
26. Органические соединения комплексов переходных металлов с  $\eta^5$ -лигандами. Металлоцены и правило 18-ти электронов. Методы синтеза органических соединений переходных металлов с  $\eta^5$ -лигандами. Особенности химического поведения металлоценов с избытком и недостатком электронов.
27. Ареновые комплексы металлов. Методы синтеза органических соединений переходных металлов с  $\eta^6$ -лигандами. Химические свойства ареновых комплексов, отличие от металлоценов.
28. Карбонилы переходных металлов и правило 18-ти электронов. Разнообразие строения, способы получения, реакционная способность, применение.

#### **Раздел 4**

29. Фундаментальные принципы металлоорганического катализа.
30. Органические соединения переходных металлов как катализаторы в органическом синтезе на примере реакций образования связей углерод–углерод.
31. Органические соединения переходных металлов как катализаторы в органическом синтезе на примере реакций метатезиса алкенов и алкинов.

#### **Раздел 5**

32. ЯМР-спектроскопии (импульсная ЯМР-фурье спектроскопия, динамический ЯМР) в исследовании строения и реакционной способности ЭОС. Физические и теоретические основы метода. Понятие об основных ЯМР-параметрах: химическом сдвиге, константах спин-спинового взаимодействия, временах релаксации. Области применения в химии ЭОС: изучение строения и динамики молекул, определение примесей.
33. Масс-спектрометрия. Физические и теоретические основы метода. Области применения в химии ЭОС: установление состава и строения молекул, качественный и количественный анализ смесей (хромато-масс-спектрометрия), определение микропримесей, изотопный анализ, измерение термодинамических параметров (энергии ионизации молекул, энергии появления ионов, энергии диссоциации связей), изучение ионно-молекулярных реакций, газофазная кислотность и основность молекул.
34. Метод рентгеноструктурного анализа (РСА). Физические и теоретические основы метода. Области применения в химии ЭОС: установление строения молекул и кристаллов, исследование природы химических связей.
35. Фото- (ФЭС) и рентгенофотоэлектронная (ЭСХА) спектроскопии. Физические и теоретические основы методов. Применение в химии ЭОС: изучение электронного строения молекул, измерение энергий ионизации.
36. Оптическая спектроскопия (ИК, УФ, КР). Физические и теоретические основы методов. Применение в химии ЭОС: установление строения молекул, изучение динамики молекул, измерение концентрации. Применение симметрии при интерпретации экспериментальных спектров.
37. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Физические и теоретические основы методов. Применение в химии ЭОС: установление строения радикалов, изучение динамики молекул и механизмов радикальных реакций.

#### 4 КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ОТВЕТОВ

Экзамен по специальной дисциплине оценивается по 100-балльной шкале. Минимальное количество баллов, подтверждающее успешное прохождение каждой части вступительного испытания, устанавливается равным 50 баллам.

##### Шкала оценивания экзамена по специальной дисциплине

Баллы	Уровень подготовленности, характеризуемый оценкой
1-19	Нет понимания предмета. Отсутствие правильной формулировки ответа на вопрос даже с помощью преподавателя. Ответ с большим количеством грубых ошибок.
20-49	Ответ с 2-мя и более грубыми ошибками, много неточностей, знания несистематические. Отсутствие правильной формулировки ответа на вопрос даже с помощью преподавателя.
50-69	В целом положительный ответ с 3-4 незначительными ошибками. Умение с помощью преподавателя схематично, но правильно сформулировать ответ на поставленный вопрос, но нет свободного владения информацией, глубины знаний.
70-84	В целом хороший ответ с несколькими незначительными ошибками, умение сопоставить теоретические знания. Умение правильно сформулировать ответ на поставленный вопрос. Владение информацией как минимум из одного источника основной литературы. Уверенные знания, с некоторыми неточностями.
85-100	Полный развернутый ответ, демонстрирующий системные знания, умение сопоставить теоретические знания, свободное владение информацией из нескольких источников основной и дополнительной литературы. Иллюстрация ответа дополнительными примерами из собственных наблюдений и дополнительных источников информации.

#### 5 ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Эльшенбройх, К. Металлорганическая химия / пер. с нем. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 746 с.
2. Общая органическая химия/ под ред. Д. Бартона. Т. 6-7. М.: химия, 1984.
3. Методы элементоорганической химии/ под ред. А.Н. Несмеянова, К.А. Кочешкова. М.: Наука, 1973.
4. Грин, М. Металлоорганические соединения переходных металлов / М. Грин. М.: Мир, 1972. 520 с.
5. Гринвуд, Н. Химия элементов / Н. Гринвуд, А. Эрншо. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 720 с.
6. Химия элементоорганических соединений / под ред. Р.А. Черкасова. Казань: Изд-во Казанского ун-та. 1992. 130 с.
7. Шарутин, В.В. Именные реакции в химии элементоорганических соединений: справочник / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2011. 472 с.
8. Соколов М.Н., Самсоненко Д.Г. Координационная химия: учебное пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2011. Ч. II: Металлоорганические соединения, катализ с участием комплексов переходных металлов, кластерные соединения. 194 с.
9. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Часть 4. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2004.
10. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. Гл. 28-31. М.: Мир, 1979.

#### 6 ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Хьюи Ж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987.
2. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. М.: Высш.шк., 1979.
3. Белецкая И.П., Реутов О.А, Соколов В.И. Механизмы реакций металлоорганических соединений. М.: Химия, 1972.
4. Драго Р. Физические методы в химии. Т.1,2. М.: Мир, 1981.
5. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984.
6. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972.
7. Шульпин Г.Б. Органические реакции, катализируемые комплексами металлов. М.: Наука, 1988.
8. Металлоорганическая химия переходных металлов / Дж. Колмен, Л. Хегедас, Дж. Нортон, Р. Финке. М.: Мир, 1989.
9. Бухаров, С.В. Технология тонкого органического синтеза. Ч. III. Элементоорганические соединения. [Электронный ресурс] / С.В. Бухаров, И.З. Илалдинов, Г.Ю. Климентова, Г.Н. Нугуманова. Казань : КНИТУ, 2006. 72 с.
10. Цудзи Д. Органические синтезы с участием комплексов переходных металлов. М.: Химия, 1979.

## 7 ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ И ИНТЕРНЕТ-РЕСУРСЫ

1. Российская Государственная библиотека URL: <http://www.rsl.ru/>
2. Российская национальная библиотека URL: <http://www.nlr.ru/>
4. Органическая химия [Электронный ресурс] : в 4 ч. Ч. 4 / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 547 с. <http://znanium.com/catalog.php?bookinfo=541050#none>
5. Смит, В.А. Основы современного органического синтеза [Электронный ресурс] : учебное пособие / В. А. Смит, А. Д. Дильман. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 753 с. <http://znanium.com/catalog.php?bookinfo=541053#none>
6. Титце, Л. Domino-реакции в органическом синтезе. [Электронный ресурс] /Л. Титце, Г. Браше, К. Герице. – Электрон. дан. – М.: Издательство "Лаборатория знаний", 2015. – 674с. – Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/66355>
7. Слизов, Ю.Г. Реакции окисления в органическом синтезе. Учебно-методическое пособие. [Электронный ресурс] / Ю.Г. Слизов, Т.Т. Куряева, В.В. Хасанов. – Электрон. дан. – Томск: ТГУ, 2013. – 40с. – Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/44998>
8. Реакции диазотирования азосочетания в органическом синтезе: Учебно-методическое пособие. [Электронный ресурс] – Электрон. дан. – Томск: ТГУ, 2016. – 24с. – Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/74562>
9. Юровская, М.А. Химия ароматических гетероциклических соединений. [Электронный ресурс] – Электрон. дан. – М.: Издательство "Лаборатория знаний", 2015. – 211с. – Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/66368>
10. Применение ИК и ПМР спектроскопии при изучении строения органических молекул. [Электронный ресурс] – Электрон. дан. – Томск: ТГУ, 2016. – 60с. – Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/80246>
11. Биометаллоорганическая химия [Электронный ресурс] / Ж. Жауэн М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — 505 с. <http://znanium.com/catalog.php?bookinfo=541203>

## РАЗРАБОТЧИК

Заведующий кафедрой теоретической и  
прикладной химии

\_\_\_\_\_/О.К. Шарутина /



