

УТВЕРЖДАЮ

Проректор

_____ С.Ю. Рощин

Одобрено на заседании
Академического совета
Аспирантской школы по химии

Согласовано

Академический директор

Аспирантской школы по химии
_____ А.Б. Ярославцев

**Программа вступительного испытания по специальности основной образовательной
программы высшего образования – программы подготовки научных и научно-
педагогических кадров в аспирантуре
Фундаментальные основы химии и наук о материалах**

Научные специальности:

1.4.7. Высокмолекулярные соединения

1.4.8. Элементоорганические соединения

1.4.15. Химия твердого тела

1. Область применения и нормативные ссылки

Программа вступительного испытания сформирована на основе федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования по программам специалитета или магистратуры.

2. Структура вступительного экзамена

Вступительное испытание основной образовательной программы высшего образования – программы подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре по образовательной программе Химия твердого тела состоит из двух частей: оценки индивидуальных достижений (конкурс портфолио) и оценки знаний по научной специальности будущей научно-исследовательской работы (диссертации) абитуриента.

2.1. Оценка индивидуальных достижений. Структура портфолио

Общая сумма баллов не может превышать 50 баллов. Баллы назначаются в соответствии с таблицей при предоставлении подтверждающих документов.

Для участия в конкурсе индивидуальных достижений (портфолио) абитуриент может предоставить следующие документы:

1. Резюме (CV), включающее список публикаций, сведения об участии в конференциях, школах, исследовательских проектах, научных грантах, опыте работы и т.д. Резюме может быть составлено на русском или английском языке по желанию абитуриента.

2. Описание исследовательского проекта (не более пяти страниц), который поступающий предполагает реализовать во время обучения в аспирантуре. Описание проекта должно содержать краткое введение в область предполагаемого исследования; обоснование его цели, значимости, описание задач, которыми поступающий предполагает заниматься в аспирантуре, и методов их решения.

3. Копия документа об образовании с перечнем пройденных дисциплин и оценок по этим дисциплинам. Если абитуриент еще не получил диплом специалиста или магистра, необходимо приложить официальную копию полного списка уже пройденных дисциплин с оценками.

4. Рекомендательное письмо от потенциального научного руководителя планируемого диссертационного исследования, в котором отражено его согласие выступить научным руководителем абитуриента в аспирантуре.

5. Собственные научные публикации.

6. Опыт участия в российских и международных конференциях с указанием информации о конференции и темы доклада, если таковые имеются (список конференций в виде файла PDF со ссылками на сайты конференций).

2.2. Критерии оценки портфолио (максимум 50 баллов)

Доклады на молодежных, международных или внутренних конференциях	не более 5 баллов
Устный доклад на молодежной конференции	3 балла
Призовое место за устный доклад на молодежной конференции-конкурсе	5 баллов
Доклад на международной или внутренней конференции	5 баллов

Описание исследовательского проекта (оценивается соответствие направленности проекта, актуальность и научное содержание проекта)	не более 15 баллов
Рекомендательное письмо от потенциального научного руководителя с согласием на руководство в аспирантуре. Потенциальный научный руководитель должен быть согласован с академическим директором АШ по химии.	не более 15 баллов
Публикации в журналах, индексируемых Web of Science или Scopus	не более 15 баллов
Наличие 2-х и более публикаций в журнале не ниже 2-го квартиля по WoS или Scopus	15 баллов
Наличие публикации в журнале не ниже 2-го квартиля по WoS или Scopus	12 баллов
Наличие публикации в другом журнале, цитируемом WoS или Scopus	9 баллов

Минимальный балл (неудовлетворительная оценка) за портфолио – до 14 баллов включительно. Для участия в конкурсе по итогам оценки индивидуальных достижений необходимо набрать суммарно не менее 15 баллов.

2.3. Структура и процедура проведения оценки знаний по научной специальности

Абитуриент выбирает для подготовки к собеседованию блок вопросов, соответствующий научной специальности будущей научно-исследовательской работы (диссертации) из представленной ниже программы собеседования: 1.4.7. Высокмолекулярные соединения, 1.4.8. Элементоорганические соединения и 1.4.15. Химия твердого тела. Оценка знаний абитуриента проводится в форме устного ответа на вопросы экзаменационной комиссии и собеседования по вопросам обоснования темы кандидатской диссертации.

В ходе ответа на вопросы экзаменационной комиссии поступающему могут быть заданы вопросы из всех разделов блока программы по соответствующей направленности. Оценивается уровень знаний абитуриента и его готовность к анализу и обсуждению литературных данных.

В ходе собеседования абитуриента могут спросить о предшествующей исследовательской работе, например, магистерском исследовании или квалификационной работе специалиста, а также о планируемом диссертационном исследовании. Оценивается степень проработки и осознанность планируемого исследования.

Оценка уровня знаний (баллы):

Итоговая оценка выставляется по 50-балльной шкале. Выставляется усреднённая оценка по ответам на все вопросы экзаменационной комиссии по направленности, указанной в заявлении о

поступлении в аспирантуру и соответствующей научной специальности будущей научно исследовательской работы (диссертации) абитуриента.

Минимальное количество баллов, необходимое для участия в конкурсе по итогам оценки знаний по направленности, соответствующей научной специальности будущей научно-исследовательской работы (диссертации), – 15 баллов.

Критерии оценивания

Критерии оценивания	Баллы
Ответ полный, без замечаний, продемонстрированы полные знания	45-50
Ответ полный, с незначительными замечаниями	29-44
Ответ неполный, существенные замечания	15-29
Ответ на поставленный вопрос не дан или несодержателен	0-14

3. Содержание

Блок 1. 1.4.7. Высокмолекулярные соединения

Раздел 1. Химическая термодинамика

Термодинамические параметры. Теплота и работа. Первое начало термодинамики. Уравнения состояния. Системы: открытые и изолированные. Обратимые и необратимые процессы. Энтальпия и внутренняя энергия. Процессы при постоянном объеме и давлении. Энтропия и второе начало термодинамики. Термодинамические потенциалы и характеристические функции. Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса. Направление самопроизвольного процесса и условия равновесия.

Гомогенные и гетерогенные системы. Парциальные молярные величины компонентов. Химические потенциалы. Уравнения Гиббса-Дюгема. Правило фаз Гиббса.

Изохорная и изобарная теплоемкости. Температурная зависимость термодинамических свойств вещества. Третье начало термодинамики и абсолютные значения энтропии веществ. Тепловые эффекты реакций. Энтальпии образования химических соединений. Стандартные состояния. Закон Гесса. Определение теплоты реакции из теплот сгорания. Расчет энтальпии реакций из термодинамических свойств веществ. Закон Кирхгофа. Фазовое равновесие в однокомпонентной системе, уравнение Клаузиуса–Клапейрона. Константа равновесия. Температурная зависимость константы равновесия. Принцип Ле Шателье.

Идеальные растворы. Предельно разбавленные растворы. Равновесие жидкость — пар: законы Рауля и Генри. Неидеальный раствор, активность. Осмотическое давление. Обратный осмос. Азеотропия. Эвтектика. Концентрация ионов водорода (pH).

Раздел 2. Поверхностные явления. Адсорбция

Поверхность раздела фаз. Адсорбция. Удельная поверхность адсорбента. Изотермы адсорбции газов. Константы адсорбционного равновесия. Уравнение Генри. Локализованная адсорбция и уравнение Лэнгмюра для одного и нескольких газов на однородной поверхности. Изотерма полимолекулярной адсорбции.

Поверхностное натяжение. Понятие о ПАВ. Уравнение БЭТ и определение удельной

поверхности. Пористые адсорбенты. Адсорбция из растворов. Газовая хроматография. Ее физико-химические основы. Обращенная газовая хроматография.

Раздел 3. Химическая кинетика и катализ

Механизм химической реакции. Скорость химической реакции. Простые реакции. Порядок и молекулярность реакции. Методы определения порядка реакции и кинетических констант из экспериментальных данных. Константа скорости химической реакции (размерности). Уравнение Аррениуса. Предэкспоненциальный множитель и энергия активации. Физический смысл параметров уравнения Аррениуса.

Сложные реакции: обратимые, параллельные и последовательные. Метод стационарных концентраций и квазиравновесное приближение. Лимитирующая стадия. Реакторы полного перемешивания и идеального вытеснения.

Теория столкновений. Фактор двойных столкновений, стерический фактор. Теория активированного комплекса. Поверхность потенциальной энергии, координата реакции и переходное состояние.

Кинетика реакций в жидкой фазе. Клеточный эффект. Гетерогенные процессы. Фотохимические реакции. Квантовый выход.

Цепные реакции. Механизмы инициирования и обрыва. Неразветвленные цепные реакции. Длина цепи. Разветвленные цепные реакции. Нижний и верхний пределы самовоспламенения.

Понятие катализа и катализатора. Катализ и химическое равновесие. Классификация каталитических процессов. Каталитические яды. Каталитическая активность и избирательность.

Гомогенный катализ. Катализ кислотами и основаниями. Правило Бренстеда. Общий и специфический кислотно-основной катализ. Катализ кислотами Льюиса. Катализ комплексными соединениями металлов. Понятие о координационной активации молекул. Катализ ферментами. Схема Михаэлиса–Ментен.

Гетерогенный катализ. Удельная и атомная активность. Правило Борескова. Роль адсорбции в гетерогенном катализе. Физическая адсорбция и хемосорбция. Неоднородность поверхности катализаторов. Энергия активации гетерогенно-каталитических реакций. Дезактивация катализаторов.

Металлические, оксидные и цеолитные катализаторы. Скелетные катализаторы. Нанесенные катализаторы и способы их получения. Мембранные катализаторы.

Области протекания гетерогенно-каталитических реакций: внешнедиффузионная, внутридиффузионная и кинетическая.

Стадии гетерогенно-каталитических реакций. Кинетика реакций в условиях адсорбционного равновесия. Модели Или–Ридила и Лэнгмюра–Хиншельвуда.

Исследование кинетики гетерогенно-каталитических реакций в статических, проточных и проточно-циркуляционных (безградиентных) реакторах.

Основные каталитические процессы нефтехимии и нефтепереработки. Каталитические процессы в природе. Понятие о ферментативном катализе.

Раздел 4. Строение вещества

Атом водорода. Волновая функция и ее свойства. Атомные орбитали. Квантовые числа и их физический смысл.

Многоэлектронные атомы. Принцип Паули. Потенциал ионизации. Средство к электрону. Молекулярные орбитали. Длина связи. Энергия связи. σ - и π -связи. Кратность (порядок) связи. Гибридизация. Геометрическое строение молекул с точки зрения

гибридизации. Ароматичность. Сопряженные кратные связи.

Диполь. Дипольный момент связи. Электроотрицательность атомов. Факторы, влияющие на дипольный момент молекулы. Поляризуемость молекул. Диэлектрическая постоянная. Магнитный момент частиц. Парамагнетизм и диамагнетизм.

Ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы атомов. Модели молекул. Водородная связь. Взаимодействие ионов.

Газы, жидкости, твердые тела и кристаллы. Простейшие ионные, атомные и металлические решетки. Электронная структура кристаллов.

Параметры, определяющие геометрическую конфигурацию молекул. Равновесная геометрическая конфигурация ядер молекулы. Гармонический и ангармонический осциллятор. Электромагнитное излучение и вещество. Современные физико-химические исследования строения молекул (колебательная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, рентгеноструктурный анализ, электронография, ЭПР).

Поворотная изомерия и внутреннее вращение в молекулах (на примере этана, бутана, циклогексана). Заторможенное внутреннее вращение в молекулах. Конформация. Методы исследования поворотной изомерии.

Энергетическая шкала длин волн. Вращательные, колебательные и электронные энергетические уровни молекул. Потенциальная энергия двухатомных молекул. Функция Морзе. Предел диссоциации. Принцип Франка-Кондона. Электронная и колебательная спектроскопия. Определение энергии из спектров молекул.

Рекомендуемая литература

Основная литература.

1. Химическая энциклопедия, т. 1 -5.
2. Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1990
3. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. кн. 1 и 2. М.: Химия, 1973.
4. Мелвин-Хьюз Э.А., Физическая химия, кн. 1 и 2, М.: Изд. ИЛ, 1962.
5. Эткинс П. Физическая химия. тт. 1 и 2, М.: "Мир", 1980.

Дополнительная литература.

1. Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991.
2. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975.
3. Хачкурузов Г.А. Основы общей и химической термодинамики. М.: Высш. шк., 1979.
4. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984.
5. Бенсон С. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1964.
6. Накамура А., Цуцуи М. Принципы и применение гомогенного катализа. М.: Мир, 1983.
7. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983.
8. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980.
9. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986.
10. Крылов О.В. Гетерогенный катализ, чч. I – IV, Новосибирск: НГУ, 2002.
11. Ридил Э. Развитие представлений в области катализа. М.: Мир, 1971.
12. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. М.: Мир, 1969.
13. Полтораки О.М. Лекции по теории гетерогенного катализа. М.: Изд-во МГУ, 1968.
14. Полтораки О.М., Чухрай Е.С. Физико-химические основы ферментативного катализа. М.: Высш. шк., 1971.

15. Березин И.В., Мартинек К. Основы физической химии ферментативного катализа. М.: Высш. шк., 1977.
16. Трепвел Б. Хемосорбция. М.: ИЛ, 1958.
17. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979.
18. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983.
19. Розовский А.Я. Катализатор и реакционная среда. М.: Наука, 1988.
20. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир, 1984.
21. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2004
22. Маррелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности. М.: Мир, 1968.
23. Маррелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. М.: Мир, 1980.
24. Грей Г. Электроны и химическая связь. М.: Мир, 1967.
25. Стретвизор Э. Теория молекулярных орбиталей для химиков-органиков. М.: Мир, 1965.
26. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. М.: Высш. шк., 1977.
27. Картмелл Э., Фоулс Г.В.А. Валентность и строение молекул. М.: Химия, 1979.
28. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, "Изд. АСТ", 2009.
29. Драго Р. Физические методы в химии. Тт. 1 и 2. М.: Мир, 1981.
30. Л.А.Грибов, С.П.Муштакова Квантовая химия М.: Гардарики 1999

ПРИМЕР ЭКЗАМЕНАЦИОННОГО БИЛЕТА (ЗАДАНИЙ УСТНОГО ЭКЗАМЕНА)

- Вопрос 1. Поверхностное натяжение. Понятие о ПАВ.
 Вопрос 2. Кинетика реакций в жидкой фазе.

Блок 2. 1.4.8. Элементоорганические соединения

Раздел 1. Введение

1.1. Состав и строение органических соединений. Структурные формулы. Гомология. Изомерия. Принципы рациональной и заместительной номенклатуры ИЮПАК.

1.2. Типы химических связей в органических соединениях. Физические характеристики связей: энергия, длина, полярность, поляризуемость. Понятие о конфигурации и конформациях.

1.3. Электронные (индуктивный и мезомерный) и пространственные эффекты в органических молекулах. Понятие о промежуточных частицах, переходном состоянии и механизме реакций; представление об энергетическом профиле реакции. Кинетический и термодинамический контроль.

1.4. Основы метода молекулярных орбиталей (МО) для органических молекул, содержащих π -связи. Молекулярные π -орбитали этилена, 1,3-бутадиена, бензола, аллил-радикала, -катиона и -аниона. Принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО).

1.5. Физические методы исследования в органической химии. Инфракрасная

спектроскопия: природа ИК-спектров, способы их изображения, характеристические частоты поглощения. Спектры протонного магнитного резонанса: природа, основные характеристики (химический сдвиг, интенсивность, мультиплетность); спектры ЯМР органических соединений. Массспектрометрия: основные принципы, молекулярный ион, изотопный состав ионов, основные пути фрагментации важнейших классов органических соединений.

Раздел 2. Алканы

2.1. Природа C–C и C–H связей (sp^3 -гибридное состояние углерода). Понятие о конформациях и конформерах алканов.

2.2. Проекционные формулы Ньюмена. Конформации этана, пропана, бутана, и высших алканов.

2.3. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литийдиалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот.

2.4. Химические свойства: галогенирование (хлорирование, бромирование, иодирование, фторирование). Энергетический контроль цепных свободно-радикальных реакций галогенирования. Другие радикальные реакции алканов – сульфохлорирование, крекинг (получение уксусной кислоты и бутанона-2 из бутана). Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов. Доказательство существования свободных радикалов (Панет).

2.5. Ионные реакции алканов (дейтериеводородный обмен и галогенирование в суперкислой среде).

2.6. Пути использования алканов.

Раздел 3. Алкены

3.1. Природа двойной связи. sp^2 -гибридизация. Геометрическая изомерия (цис-, транс и Z, E-номенклатура).

3.2. Методы синтеза: элиминирование галогеноводорода из алкилгалогенидов, воды из спирта.

3.3. Реакции Гофмана, Коупа, Виттига, стереоселективное восстановление алкинов. Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот их гидрирования. Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов.

3.4. Электрофильное присоединение (Ad/E). Общее представление о механизме реакции, π - и σ - комплексы. Стере- и регио селективность. Современное толкование правила Марковникова; индуктивный и мезомерный эффекты, постулат Хеммонда. Галогенирование: механизм, стереохимия, стереоизомеры с двумя хиральными центрами. Гидрогалогенирование: понятие о би- и тримолекулярном механизмах. Гидратация. Промышленный метод синтеза этанола и пропанола-2.

3.5. Окси- и алкоксимеркурирование, механизм, стереохимия.

3.6. Процессы, сопутствующие Ad/E-реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции, π -участие, перегруппировка Вагнера-Меервейна. Влияние природы субстрата, электрофила и растворителя на протекание реакций.

3.7. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Региоспецифические 1 гидроборирующие агенты. Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Окисление алкенов до оксиранов (по Прилежаеву) и до диолов по Вагнеру ($KMnO_4$) и Криге (OsO_4). Стереохимия гидроксирования алкенов. Озонолиз алкенов, окислительное и восстановительное расщепление озонидов. Исчерпывающее окисление алкенов с помощью $KMnO_4$ или Na_2CrO_7 в условиях межфазного катализа.

3.8. Радикальные реакции: присоединение бромистого водорода по Харашу (механизм), присоединение H_2S и RSH к алкенам и аллильное галогенирование по Циглеру. МО аллилрадикала.

3.9. Аллил- и винилгалогениды. Сравнительная подвижность галогена в них. Аллильная перегруппировка.

3.10. Полимеризация: радикальная, катионная и анионная. Понятие о металлокомплексном катализе: метатезис, гидрирование, полимеризация алкенов.

3.11. Карбены — частицы с двухкоординационным атомом углерода. Методы генерирования карбена и дигалокарбенов. Присоединение синглетных и триплетных карбенов к алкенам. Понятие о карбеноидах. Присоединение карбеноидов к двойной связи.

Раздел 4. Алкадиены

4.1. Типы диенов. Сравнение устойчивости диенов разных типов. Методы синтеза 1,3-диенов: дегидрирование алканов, синтез Фаворского-Реппе, кросс-сочетание на металлокомплексных катализаторах.

4.2. Бутадиен-1,3, особенности пространственного строения. Молекулярные орбитали 1,3-диенов и сопряженных полиенов. Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов. Аллильное участие, устойчивость аллил-катиона, его молекулярные орбитали. 1,2- и 1,4-присоединение, энергетический профиль реакции, термодинамический и кинетический контроль.

4.3. Реакция Дильса-Альдера с алкенами и алкинами. Олигомеризация и полимеризация диенов. Изопреновый каучук.

4.4. Аллены и кумулены: Особенности пространственного строения, изомеризация. Гидрирование. Электрофильное присоединение к алкенам: гидратация, присоединение хлороводорода.

Раздел 5. Алкины

5.1. Природа тройной связи, sp -гибридизация. Методы синтеза алкинов. $C-H$ кислотность ацетилена, понятие о карбанионах. Ацетилениды натрия и меди, магнийорганические производные алкинов; их получение и использование в органическом синтезе. Конденсация алкинов-1 с кетонами и альдегидами (Фаворский, Реппе). Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Электрофильное присоединение к алкинам. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (Кучеров).

5.2. Нуклеофильное присоединение спиртов, синтез виниловых эфиров. Восстановление алкинов до цис- и транс-алкенов. Гидроборирование алкинов, синтез альдегидов.

5.3. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди.

Раздел 6. Стереохимия соединений с одним асимметрическим атомом углерода

6.1. Понятие об оптической активности и хиральности. Асимметрический атом углерода. Оптические антиподы (энантиомеры), рацематы. R, S-номенклатура. Проекционные формулы Фишера и правила пользования ими.

Раздел 7. Галогеналканы. Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода

7.1. Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода как метод создания связи углерод-углерод, углерод-галоген, углерод-азот, углерод-кислород, углерод-

сера, углеродфосфор (алкилгалогенидов, спиртов, тиолов, дисульфидов, простых эфиров, нитросоединений, аминов, нитрилов и др.).

7.2. Классификация механизмов реакций нуклеофильного замещения. Понятие о нуклеофильности. Основные характеристики SN1 и SN2 процессов. Энергетический профиль реакций.

7.3. Реакции SN2 типа. Кинетика, стереохимия, вальденовское обращение. Влияние природы радикала и уходящей группы субстрата, природы нуклеофильного агента и растворителя на скорость SN2 реакций. Факторы, определяющие реакционную способность нуклеофильного реагента. Принцип ЖМКО.

7.4. Метод межфазного переноса и его использование в органическом синтезе.

7.5. Реакции SN1 типа. Кинетика, стереохимия. Зависимость SN1 процесса от природы радикала, уходящей группы и растворителя. Карбокатионы, факторы, определяющие их устойчивость. Перегруппировки карбокатионов. Методы генерирования стабильных карбокатионов. Электрофильный катализ в SN1 реакциях. Понятие об ионных парах. Типы ионных пар и их роль в реакциях нуклеофильного замещения.

7.6. Методы получения галогеналканов из алканов, алкенов, спиртов.

Раздел 8. Металлоорганические соединения

8.1. Литий- и магнийорганические соединения. Природа связи углерод-металл. Строение литийорганических соединений и реактива Гриньяра. Равновесие Шленка.

8.2. Методы синтеза: взаимодействие металла с алкил- или арилгалогенидами, реакции переметаллирования и металлизации. Представление о шкале С–Н-кислотности углеводов.

8.3. Литий- и магнийорганические соединения в синтезе углеводов, спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот.

8.4. Переметаллирование как метод синтеза других металлоорганических соединений непереходных металлов из литий- и магнийорганических соединений.

8.5. Диалкил- и диарилкупраты. Получение и применение этих комплексных соединений для синтеза предельных углеводов, диенов, спиртов, несимметричных кетонов и в реакциях сопряженного присоединения к π , π -ненасыщенным соединениям.

8.6. Комплексы переходных металлов как катализаторы кросс-сочетания, олигомеризации диенов, гомогенного гидрирования, метатезиса и гидроформилирования алкенов.

Раздел 9. Спирты и простые эфиры

9.1. Одноатомные спирты. Методы получения: из алкенов, карбонильных соединений, галогеналканов, сложных эфиров.

9.2. Свойства спиртов. Спирты как слабые О–Н-кислоты. Спирты как основания Льюиса.

9.3. Замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген (под действием галогеноводородов, галогенидов фосфора, хлористого тионила). Механизм и стереохимия замещения, перегруппировки с гидридным перемещением. Реагенты регио- и стереоспецифического замещения (комплексы трифенилфосфина с галогенами). Дегидратация спиртов. Ретропинаколиновая перегруппировка.

9.4. Окисление первичных спиртов до альдегидов и карбоновых кислот, вторичных спиртов – до кетонов. Реагенты окисления на основе хромового ангидрида. Механизм окисления спиртов хромовым ангидридом.

9.5. Двухатомные спирты. Методы синтеза. Свойства. Окислительное расщепление

1,2-диолов (йодная кислота, тетрацетат свинца). Пинаколиновая перегруппировка.

9.6. Простые эфиры. Методы получения: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование алкенов, межмолекулярная дегидратация спиртов. Свойства простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами. Гидропероксиды.

9.7. Краун-эфиры. Получение и применение в синтетической практике.

9.8. Оксираны. Способы получения. Раскрытие цикла в них под действием электрофильных и нуклеофильных реагентов.

Раздел 10. Реакции элиминирования

10.1. Реакции α -, β -, и γ -элиминирования. Классификация механизмов элиминирования: E1, E2 и E1cb. Направление элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Представление о переменном переходном состоянии. Стереохимия элиминирования: син- и антиэлиминирование.

10.2. Влияние природы основания и уходящей группы на направление и стереохимию отщепления. Конкуренция процессов E2 и SN2, E1 и SN1. Факторы, влияющие на эту конкуренцию.

10.3. Использование реакций элиминирования для синтеза алкенов, диенов и алкинов.

Раздел 11. Ароматичность. Ароматические углеводороды

11.1. Строение бензола. Формула Кекуле. Квантовохимическое описание строения бензола. Молекулярные орбитали бензола. Круг Фроста. Аннулены. Аннулены ароматические и неароматические. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля для простых моноциклических аннуленов. Ароматические катионы и анионы. Конденсированные ароматические катионы и анионы. Конденсированные ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен, азулен. Гетероциклические пяти- и шестичленные ароматические соединения (пиррол, фуран, тиофен, пиридин). Их получение и свойства.

11.2. Антиароматичность на примере циклобутадиена, аниона циклопропена, катиона циклопентадиенилия. Критерии ароматичности: квантовохимический (сравнение величин энергии делокализации на один π -электрон), энергетический (теплоты гидрирования), структурный и магнитный критерии ароматичности.

11.3. Получение ароматических углеводородов в промышленности – каталитический риформинг нефти, переработка коксового газа и каменноугольной смолы.

11.4. Лабораторные методы синтеза: реакции кросс-сочетания, алкилирование аренов по ФриделюКрафтсу, восстановление жирно-ароматических альдегидов и кетонов, окислительная ароматизация циклогексана и его производных.

11.5. Каталитическое гидрирование аренов, восстановление аренов по Берчу. Реакции замещения водорода в боковой цепи алкилбензолов на галоген. Окисление алкилбензолов и конденсированных ароматических углеводородов до карбоновых кислот, альдегидов, кетонов. Окисление алкилбензолов в условиях межфазного катализа.

Раздел 12. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду

12.1. Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций, кинетический изотопный эффект в реакциях электрофильного замещения водорода в бензольном кольце. Представление о π -, σ -комплексах.

12.2. Постулат Хеммонда, структура переходного состояния. Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения. Арениониевые ионы в

реакциях электрофильного замещения. Влияние заместителя на скорость и направление электрофильного замещения. Факторы парциальных скоростей. Согласованная и несогласованная ориентация.

12.3. Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и замещенных бензолов. Нитрование нафталина и дифенила. Получение полинитросоединений. Понятие об ипсоатаке и ипсо-замещении в реакции нитрования.

12.4. Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм реакции и использование ее в органическом синтезе.

12.5. Сульфирование. Сульфлирующие агенты. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакции сульфирования на примере фенола и нафталина.

12.6. Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Полиалкилирование. Побочные процессы – изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов. Синтез диарил- и триарилметанов. Триарилметилкатионы, -анионы и -радикалы. Методы их генерации и стабильность.

12.7. Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования в о- и п-положения. Формилирование по Гаттерману-Коху, Гаттерману.

Раздел 13. Нуклеофильное ароматическое замещение

13.1. Общие представления о механизме нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода.

13.2. Механизм присоединения-отщепления S_NAr примеры реакций и активирующее влияние электроакцепторных заместителей. Анионные σ -комплексы Мейзенгеймера и их строение.

13.3. Механизм отщепления-присоединения на примере превращения галогенбензолов в фенолы и ароматические амины. Методы генерации и фиксации дегидробензола. Строение дегидробензола.

13.4. S_N1 - механизм ароматического нуклеофильного замещения в реакциях гидролиза катиона арендиазонил.

13.5. Механизм $SRN1$ — в ароматическом ряду и область его применения. Иницирование ионрадикальной цепи.

Раздел 14. Альдегиды и кетоны

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

14.2. Промышленное получение формальдегида, ацетальдегида (Вайер-процесс) и высших альдегидов (гидроформилирование).

14.3. Строение карбонильной группы, ее полярность и поляризуемость. Сравнение свойств двойной углерод-углеродной и углерод-кислородной связей. Общие представления о механизме нуклеофильного присоединения по карбонильной группе альдегидов и кетонов. Кислотный и основной катализ. Присоединение воды, спиртов, меркаптанов. 1,3-дитианы и использование их в органическом синтезе. Защита карбонильной группы. Обращение полярности $C=O$ группы на примере алкилирования и ацилирования литиевых солей дитианов. Получение бисульфитных производных и циангидринов. Бензоиновая конденсация. Взаимодействие альдегидов и кетонов с азотистыми основаниями. Получение иминов и енаминов. Оксимы, гидразоны, фенилгидразоны. Перегруппировка Бекмана. Реакции альдегидов и кетонов с металлоорганическими соединениями. Синтез спиртов,

побочные реакции в этом синтезе.

14.4. Реакция альдегидов и кетонов с илидами фосфора (Виттиг), как метод синтеза алкенов. Взаимодействие карбонильных соединений с илидами серы.

14.5. Кето-енольная таутомерия. Енолизация альдегидов и кетонов в реакциях галогенирования, изотопного обмена водорода и рацемизация оптически активных кетонов. Кислотный и основной катализ этих реакций. Реакция нитрозирования кетонов.

14.6. Кето-енольная таутомерия 1,3-дикетонов и 1,3-кетозэфиров. Влияние структурных факторов и природы растворителя на положение кето-енольного равновесия и зависимость его от соотношения C–H и O–H-кислотности кетона и енола. Двойственная реакционная способность енолят-ионов в реакциях алкилирования. Влияние природы катиона, среды и алкилирующего агента на направление (C– или O–) алкилирования. Ацилирование енолят-иона. Алкилирование и ацилирование енаминов. Интерпретация данных в рамках принципа ЖМКО.

14.7. Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов в кислой и основной среде, механизм реакции. Направленная альдольная конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых, борных енолятов и кремниевых эфиров енолов. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой. Реакции Кнёвенагеля и Перкина. Аминометилирование альдегидов и кетонов (Манних). Реакция Реформатского.

14.8. Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления, восстановление C=O-группы до CH₂-группы. Реакция Кижнера-Вольфа и Клемменсена. Ион-радикальная димеризация альдегидов и кетонов. Пинакон-пинаколиновая перегруппировка. Окисление альдегидов, реагенты окисления. Аутоокисление альдегидов. Окисление кетонов перкислотами по Байеру-Виллигеру. Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро (прямая и перекрестная реакции).

14.9. α , β -непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсация, окисление аллиловых спиртов. Сопряжение карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов и аминов, цианистого водорода, галогеноводорода. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов (Михаэль).

14.10. 1,2-дикарбонильные соединения. Синтез глиоксаля и диацетила.

Раздел 15. Карбоновые кислоты

15.1. Методы синтеза: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов и алкилбензолов.

15.2. Гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот; синтез на основе металлоорганических соединений; карбонилирование олефинов по Реппе; алкоксикарбонилирование галогенидов карбонилем никеля. Синтезы на основе малонового эфира.

15.3. Промышленное получение муравьиной и уксусной кислот.

15.4. Строение карбоксильной группы. Физико-химические свойства кислот: ассоциация, влияние заместителей на кислотность, представление о корреляционных уравнениях.

15.5. Производные карбоновых кислот: ангидриды, галогенангидриды, сложные эфиры, амиды, нитрилы, соли. Их взаимные переходы. Относительная реакционная способность их в реакциях присоединения нуклеофильных агентов по карбонильной группе. Общие представления о механизме присоединения-отщепления.

15.6. Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот

(механизм), ацилирование спиртов и их алкоголятов ацилгалогенидами, алкилирование карбоксилатанионов, синтеза с использованием карбодиимидов, реакция кислот с диазометаном, алкоголиз нитрилов. Методы синтеза циклических сложных эфиров, лактонов.

15.7. Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизмы кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация; взаимодействие с магний- и литийорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов комплексными гидридами металлов; сложно-эфирная и ацилоиновая конденсация.

15.8. Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе. Кето-енольная таутомерия эфиров 3- оксикислот.

15.9. Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлоридов, оксалилхлорида, фосгена.

15.10. Свойства: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения). Восстановление до альдегидов – по Розенмунду и комплексными гидридами металлов.

15.11. Ангидриды. Методы получения: дегидратация кислот с помощью P_2O_5 и фталевого ангидрида: синтеза с применением карбодиимида; ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами (синтез формилацетата). Кетены как внутренние ангидриды: их строение, способы получения и свойства. Промышленный способ получения уксусного ангидрида (из кетена).

15.12. Амиды. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, пиролиз карбоксилатов, гидролиз нитрилов, изомеризация оксимов по Бекману. Синтез циклических амидов – лактамов. Свойства: гидролиз, восстановление, до аминов. Перегруппировки Гофмана, Курциуса. Понятие о секстетных перегруппировках.

15.13. Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов кислот (с помощью P_2O_5 , $SOCl_2$, $POCl_3$), алкилирование амбидентного иона CN^- (с использованием межфазного катализа). Свойства: гидролиз, аммонолиз, восстановление комплексными гидридами металлов до аминов и альдегидов, взаимодействие с магний и литийорганическими соединениями.

15.14. Соли. Пиролитическая кетонизация, электролиз (Кольбе), бромодекарбоксилирование по Хунодиккеру.

15.15. Декарбоксилирование карбоновых кислот. Галогенирование. (Гелль, Фольгард, Зелинский).

15.16. Двухосновные кислоты. Методы синтеза: окислительное расщепление циклоолефинов и циклических кетонов, окисление полиалкилбеизолов и конденсированных ароматических соединений.

15.17. Главные представители: щавелевая кислота, особенности ее химического поведения, диэтилоксалат в сложноэфирной конденсации. Малоновая кислота: синтеза с малоновым эфиром, реакция Михаэля, конденсация с альдегидами (Кневенагель). Янтарная кислота, ее ангидрид и имид, N-бромсукцинимид. Адипиновая кислота, ее практическое применение (найлон). Конденсация Дикмана. Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот как метод синтеза средних и макроциклов.

15.18. Синтез алкенов анодным окислением 1,2-дикарбоновых кислот с тетраацетатом свинца.

15.19. Фталевая и терефталевая кислоты, промышленные методы получения. Фталевый ангидрид. Фталимид и его использование в синтезе.

15.20. α , β -непредельные кислоты. Методы синтеза: дегидратация α -оксикислот, реакция Кневенагеля, реакция Виттига, реакция Перкина (синтез коричных кислот).

15.21. Реакции присоединения по двойной С=С связи. Стереохимия присоединения галогена и гидроксирования по Прилежаеву (перкислоты) и по Вагнеру (KMnO₄). Малейновый ангидрид, ацетилендикарбоновая кислота и ее диметилловый эфир в диеновом синтезе.

Раздел 16. Нитросоединения

16.1. Нитроалканы. Методы синтеза: из алкилгалогенидов (амбидентный характер нитрат-аниона), нитрованием алканов.

16.2. Строение нитрогруппы (семиполярная связь, мезомерия). Кислотность и таутомерия нитроалканов. Взаимодействие солей нитроалканов с азотистой кислотой. Конденсации с карбонильными соединениями. Восстановление в амины.

16.3. Ароматические нитросоединения. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной средах. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо- и гидразосоединения). Бензидиновая перегруппировка и превращение фенилгидроксиламина в п-аминофенол. Селективное восстановление нитрогруппы в динитроаренах.

Раздел 17. Амины

17.1. Классификация аминов. Методы получения: алкилирование аммиака и аминов (Гофман), фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений и алкилазидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Восстановительное аминирование карбонильных соединений. Взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (Лейкарт).

17.2. Амины как основания. Сравнение основных свойств алифатических и ароматических аминов. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Идентификация и разделение первичных, вторичных и третичных аминов с помощью бензолсульфохлорида (проба Хинсберга). Сульфамидные препараты. Взаимодействие первичных, вторичных и третичных алифатических аминов с азотистой кислотой. Окисление и галогенирование аминов. Реакции электрофильного замещения в бензольном ядре ароматических аминов. Реакции алкилирования аминов. Защита аминогруппы. Получение изонитрилов, их восстановление и гидролиз.

Раздел 18. Диазосоединения

18.1. Ароматические диазосоединения. Реакция диазотирования первичных ароматических аминов. Условия диазотирования в зависимости от строения амина. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей диазония. Стабильные ковалентные формы диазосоединений. Кислотно-основные равновесия с участием, катиона арендиазония. Амбидентный характер диазотат-иона.

18.2. Реакции диазосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на гидроксил, галоген, циан-, нитрогруппу и водород. Реакции арилирования солями диазония ароматических и непредельных соединений (Гомберг, Меервейн). Синтез металлоорганических соединений (Несмеянов). Борфториды арендиазониев в синтезе ароматических ониевых соединений. Диарилгалогенониевые соли и другие соединения многовалентного иода.

18.3. Реакции диазосоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и диазосоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители.

18.4. Реакции нуклеофильного замещения в бензольном ядре, активированном diaзогруппой.

18.5. Диазометаны. Строение. Получение из N-нитрозометилмочевины. Реакции диазометана с OH-кислотами, альдегидами, кетонами, хлорангидридами кислот. Реакция Арндта-Эйстера, перегруппировка diaзокетонов (Вольф).

Раздел 19. Фенолы

19.1. Фенолы. Методы получения: щелочное плавление аренсульфонатов, замещение галогена на гидроксил, гидролиз солей арендиазония. Кумольный метод получения фенола в промышленности.

19.2. Свойства: фенолы как OH-кислоты, влияние заместителей на кислотность фенолов. Амбидентный характер фенолят-ионов. C- и O-алкилирование фенолятов. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре фенолятов и нафтолов: галогенирование, сульфирование, нитрование, нитрозирование, алкилирование. Перегруппировка Фриса. Карбоксилирование фенолятов щелочных металлов по Кольбе. Формилирование фенолов по Реймеру-Тиману, механизм образования салицилового альдегида. Аномальные продукты в реакции Реймера-Тимана. Формилирование фенолов по Вильсмейеру. Конденсация фенолов с карбонильными соединениями (фенолформальдегидные смолы), фенолфталеин, флуоресцеин. Перегруппировка аллиловых эфиров фенолов (Кляйзен). Понятие о сигматропных перегруппировках. Орбитальный контроль простейших сигматропных перегруппировок. Окисление фенолов и пространственно затрудненных фенолов. Ароксильные радикалы и их превращения.

19.3. Представление о многоатомных фенолах (пирокатехин, резорцин, гидрохинон, флороглюцин, пирогаллол).

Раздел 20. Алициклические соединения. Циклоалканы и их производные

20.1. Классификация алициклов. Энергия напряжения циклоалканов и ее количественная оценка на основании сравнения теплот образования и теплот сгорания циклоалканов и соответствующих алканов. Типы напряжения в циклоалканах и подразделение циклов на малые, средние и макроциклы. Строение циклопропана, циклобутана, циклопентана, циклогексана. Конформационный анализ циклогексана. Аксиальные и экваториальные связи в конформации кресла циклогексана. Конформации моно- и дизамещенных производных циклогексана. Свободные конформационные энергии заместителей в кольце циклогексана.

20.2. Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную способность. Реакции замещения и отщепления. Зависимость скорости нуклеофильного присоединения по карбонильной группе циклоалканов от размера цикла. Принцип Кертинга-Гаммета.

20.3. Методы синтеза циклопропана, циклобутана и их производных. Особенности химических свойств соединений с трехчленным циклом. Синтез соединений ряда циклопентана и циклогексана. Реакции расширения и сужения цикла при дезаминировании первичных аминов (Демьянов). Методы синтеза соединений со средним размером цикла (ацилоиновая конденсация, конденсация динитрилов, олигомеризация бутадиена-1,3). Трансаннулярные реакции в средних циклах. Бициклические и полициклические соединения, спираны. Понятие о каркасных углеводородах на примере адамантана, кубана, тетраэдрана. Понятие о катенанах и ротаксанах.

Раздел 21. Гетероциклические соединения

21.1. Пятичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, тиофен, пиррол. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль-Кнорр), взаимные переходы (реакция Юрьева). Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Ориентация электрофильного замещения и ее объяснение. Пиррол как NH-кислота. Понятие о строении и биохимической роли хлорофилла и гемоглобина.

21.2. Индол. Синтез производных индола из фенилгидразина и кетонов (Фишер). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формулирование, галогенирование, амино-метилование по Манниху. Оксопроизводные индола, лактимлактазная таутомерия.

21.3. Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин и хинолин. Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру-Миллеру.

21.4. Пиридин и хинолин как основания. Реакция их с алкилгалогенидами. Комплексы пиридина с SO_3 и бромом. Отношение пиридина и хинолина к окислению и восстановлению. Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-окись пиридина и ее использование в реакциях электрофильного замещения. Подвижность атома галогена в пиридиновом ядре в реакциях с нуклеофилами. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия (Чичибабин), гидроксидом калия и фениллитием. Таутомерия 2- и 4-гидроксипиридинов и хинолинов. Протонная подвижность водорода в метильных группах 2- и 4-метилпиридинов и хинолинов. 2-метилпиридины и хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.

Раздел 22. Перициклические реакции и концепция сохранения орбитальной симметрии

22.1. Понятие о синхронном процессе в перициклических реакциях. Концепция сохранения орбитальной симметрии в теории граничных орбиталей. Понятие о ВЗМО и НСМО реагента и симметрия этих орбиталей. Орбитальный контроль в электроциклических реакциях замыкания и раскрытия цикла, инициируемых термически и фотохимически. Стереохимические правила для электроциклических реакций. Реакции циклоприсоединения и их классификация. Контроль орбитальной симметрии в термических и фотохимических реакциях $[4+2] - [2+2]$ - циклоприсоединения.

Рекомендуемая литература

1. Органическая химия Марча в 4-х томах. Смит М., 2020.
2. Наглядная биохимия. Колман Я., Рём К.-Г., 5-е издание, 2018.
3. Домино-реакции в органическом синтезе. Титце Л., Браше Г., Герике К., 2021.

ПРИМЕР ЭКЗАМЕНАЦИОННОГО БИЛЕТА (ЗАДАНИЙ УСТНОГО ЭКЗАМЕНА)

Вопрос 1. Вторичные амины. Методы получения и свойства.

Вопрос 2. Собеседование по теме выбранного диссертационного исследования

Блок 3. 1.4.15. Химия твердого тела

Раздел 1. Общие понятия. Строение твердых тел. Энергия кристаллической решетки.

1.1. Твердое состояние. Типы кристаллических решеток: атомная, ионная, молекулярная. Важнейшие формы кристаллических решеток: простая кубическая, объемно-центрированная. Строение ионных кристаллов. Ионные радиусы. Плотная шаровая упаковка. Октаэдрические и тетраэдрические пустоты: их размер и способы заполнения.

1.2. Энергия одноатомных кристаллов. Силы притяжения и отталкивания. Решеточные суммы для одноатомных кристаллов. Энергия ионных кристаллов. Расчет решеточных сумм и их значения для различных типов решетки. Расчет и экспериментальное определение энергии

кристаллической решетки ионных кристаллов. Вклад в нее различных составляющих. Сопоставление энергии и некоторых их физических свойств для кристаллов с различным типом связи. Энергия поверхности кристалла.

Раздел 2. Дефекты в твердом теле.

2.1. Основные типы точечных дефектов (Шоттки, Френкеля). Искажение кристаллической решетки вокруг дефекта. Термодинамика образования точечных дефектов. Энтальпия дефектов в ионных кристаллах. Термодинамическое обоснование необходимости существования точечных дефектов в кристалле и их концентрация.

2.2. Квасихимические реакции и квазихимическое описание равновесия точечных дефектов. Нестехиометрия бинарных кристаллов. Заряд дефектов в бинарных кристаллах. Равновесие дефектов. Влияние на стехиометрию атмосферы, концентрации растворов и соотношения реагентов. Взаимодействие дефектов и их ассоциация.

2.3. Твердые растворы и их типы. Условия образования твердых растворов замещения. Правило Вегарда. Условия образования твердых растворов внедрения. Вегарда и отклонения от него. Гетеровалентное допирование. 2.4. Неравновесность протяженных дефектов. Линейные дислокации. Деформация твердых тел и их упругость. Пластические свойства кристаллов с различным характером связи. Механические свойства полимеров.

2.5. Поверхности раздела. Прочность кристаллов, модель Гриффитса.

Раздел 3. Диффузия в твердых телах.

3.1. Механизмы диффузии (междоузельный, вакансионный, эстафетный). Энергия активации диффузии. Статистический характер диффузии. Коэффициент диффузии.

3.2. Первый и второй законы Фика. Анизотропия коэффициентов диффузии в реальных кристаллах. Взаимная диффузия.

3.3. Диффузия в нестехиометрических кристаллах и кристаллах, содержащих примеси. Зависимость коэффициента диффузии от наличия примесей и атмосферы. Диффузия примесных атомов.

Раздел 4. Электронная и ионная проводимость.

4.1. Элементы зонной теории. Движение электрона в поле с периодическим потенциалом. Образование и ширина зон.

4.2. Природа металлической связи. Металлическая проводимость. Графит. Электропроводящие полимеры.

4.3. Полупроводники. Ширина запрещенной зоны простых и бинарных кристаллов. Концентрация носителей. Электронная и дырочная проводимость. Легирование полупроводниковых материалов. Донорные и акцепторные примеси.

4.4. Диффузия ионов в электрическом поле. Энергия активации ионной проводимости. Зависимость проводимости от наличия гетеровалентных примесей. Соотношение различных механизмов ионной проводимости. Числа переноса и их

определение.

Раздел 5. Кинетика твердофазных реакций.

5.1. Твердофазные процессы и их кинетические кривые. Энергия активации твердофазных процессов. Термодинамика образования зародыша новой фазы. Механизмы образования зародышей и их роста. 5.2. Диффузионно-контролируемые реакции. Лимитирующие стадии переноса. Влияние на скорость твердофазных процессов температуры и степени дисперсности соединений. Уравнения сжимающейся сферы.

5.3. Твердофазный синтез. Методы инициирования твердофазных реакций. Механическая активация, механохимические процессы.

Рекомендуемая литература

1. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М., 1985.
2. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции, М., 1978.
3. Хенней Н. Химия твердого тела. М., 1971.
4. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения ч 1. М.: Мир, 1988.
5. Кнотько А.В., Пресняков И.А., Третьяков Ю.Д. Химия твердого тела, М., 2006. 6. Ярославцев А.Б. Химия твердого тела. М.: Научный мир, 2022.

ПРИМЕР ЭКЗАМЕНАЦИОННОГО БИЛЕТА (ЗАДАНИЙ УСТНОГО ЭКЗАМЕНА)

Вопрос 1. Механизмы диффузии в твердых телах.

Вопрос 2. Собеседование по теме выбранного диссертационного исследования