



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»
(СПбГТИ(ТУ))

УТВЕРЖДАЮ

Ректор

Шев
А.П. Шевчик
«25» *Июня* 2022 г.

ПРОГРАММА
вступительных испытаний для приема на обучение по программе
подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре

По дисциплине

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Научная специальность

1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

Санкт-Петербург

2022

ЛИСТ СОГЛАСОВАНИЯ

Разработчик (ученая степень, ученое звание, должность)	Подпись	Фамилия, инициалы
к. хим. наук, доцент, доцент кафедры химической технологии полимеров		Д.А. де Векки
к. хим. наук, старший преподаватель кафедры химической технологии полимеров		М.А. Ильина

Программа вступительного экзамена обсуждена на заседании кафедры химической технологии полимеров
протокол от 25 января 2022 г. № 23

Заведующий кафедрой химической
технологии полимеров

Д.А. де Векки

СОГЛАСОВАНО

Ответственный за подготовку программы – доцент кафедры химической технологии полимеров, доцент		Д.А. де Векки
Ответственный за подготовку программы – старший преподаватель кафедры химической технологии полимеров		М.А. Ильина
Проректор по научной работе		А.В. Гарабаджиу
Начальник отдела аспирантуры и докторантуры		О.Н. Еронько

СОДЕРЖАНИЕ

1	Рекомендуемая структура экзамена	4
2	Разделы дисциплины, рассматриваемые в ходе экзамена.....	4
3	Вопросы к вступительному экзамену.....	5
4	Литература.....	7
5	Методические указания по подготовке к вступительному экзамену.....	8

1. Рекомендуемая структура экзамена

- 1.1. Письменный ответ на три вопроса из списка экзаменационных вопросов.
- 1.2. Беседа с членами приемной комиссии по этим вопросам и вопросам, связанным со специальностью и будущим научным исследованием.

2. Разделы дисциплины, рассматриваемые в ходе экзамена

2.1. Теоретические представления о природе химических связей и электронном строении элементоорганических соединений. Реакционная способность элементоорганических соединений и физические методы исследования структуры и электронного строения.

Основные понятия элементоорганической химии. Причины особого интереса к элементоорганическим соединениям (ЭОС). Классификация ЭОС. Строение и свойства ЭОС. Элементоорганические мономеры, полимеры и катализаторы. Рождение химии ЭОС. Академик А.Н. Несмеянов. Вклад Воронкова М.Г. Металлоорганическая и металлоидорганическая химия. Особенности химических связей в ЭОС. Влияние атомного радиуса. Влияние электроотрицательности. Влияние низлежащих вакантных орбиталей. Особенности реакционной способности ЭОС. Рентгено- и фотоэлектронная спектроскопия, ЯМР (импульсная ЯМР-Фурье спектроскопия, динамический ЯМР), ИК, электронная спектроскопия как методы изучения ЭОС.

2.2. Органические производные переходных элементов

Химия и технология кремнийорганических соединений. Номенклатура кремнийорганических соединений. Опыты Рохова. Конструкция реакторов. Методы очистки кремнийорганических соединений. Бесхлорный способ получения алкоксисиланов. Технология получения фенилтрихлорсилана. Дегидроконденсация. Гидросилилирование. Прямой синтез кремнийорганических соединений; аппаратурное оформление процесса. Промышленный гидролиз диорганодихлорсиланов. Механизм и закономерности гидролиза. Образование силоксановой связи. Синтез циклосилоксанов. Полимеризация и поликонденсация кремнийорганических соединений. Нуклеофильное замещение у атома кремния. Стереохимия. Природа переходного состояния. Химия и технология синтеза диметилдихлорсилана и других хлорсиланов. Побочные реакции. Синтез силоксандиолов. Технология производства силоксановых каучуков. Вулканизация силоксановых каучуков.

Фторорганические соединения. Прямое фторирование. Фториды металлов как фторирующие агенты. «Вещество Джо». Открытие Планкета. Замещение хлора на фтор. Реакция Свартса. Электрохимическое фторирование. Реакция Саймонса. Фторкаучуки и фторопласты. Синтез и свойства фторомономеров. Специфика реакционной способности фторомономеров. Эластопласты и эластомеры. Гетероцепные фторкаучуки. Карбоцепные фторкаучуки. Фторсилоксановые каучуки. Фторфосфазеновые каучуки. Фтортриазиновые каучуки. Методы вулканизации фторкаучуков. Механизм вулканизации фторкаучуков.

Фосфорсодержащие мономеры и полимеры. Реакция А.Е. Арбузова. Реакционная способность фосфорорганических соединений. Реакция Виттига. Применение фосфорорганических соединений. Фосфазены. Биологическая активность фосфорорганических соединений. Реакционная способность трехвалентного фосфора. Фосфониевые соли и фосфиноксиды. Типы нуклеофильного замещения у тетраэдрического атома фосфора. Фосфорорганические мономеры. Фосфонитрилхлорид.

Борорганические соединения и их практическое значение. Гидриды бора. Карбораны. Боразолы. Дексил. Борокерамика. Дибораны. Полибораны. Борсодержащие каучуки.

Образование производных четырехкоординационного бора. Двоесвязанность и доказательство ее существования.

Литий, магний и алюминийсодержащие органические соединения. Литийорганические соединения. Бутиллитий. Магнийорганические соединения. Возможные механизмы образования магнийорганических соединений. Реактивы Гриньяра. Алюминийорганические соединения и их практическое значение. Триалкилалюминий. Сесквихлорид алюминия. Особенности молекулярной структуры алюминийорганических соединений. Реакции Иоцича и Нормана. Синтез высших олефинов. Синтез высших спиртов.

2.3. Органические производные переходных металлов

Металлокомплексные катализаторы. Синтез металлокомплексных катализаторов. Основы катализа элементоорганическими соединениями. Катализаторы Спайера, Карстеда, Уилкинсона и др. Реакции полимеризации, гидрирования, окисления, алкилирования, эпоксидирования, метатезиса, гидросилилирования и др. Катализаторы на основе хрома, никеля, кобальта, родия, платины, палладия и др. металлов. Кластеры. π -комплексы переходных металлов. Ареновые комплексы. Стереоспецифичные каталитические реакции. Асимметрический синтез. Олигомеризация олефинов и ацетиленов. Циклоолигомеризация. Полимеризация олефинов. Стереоспецифичная полимеризация. Синтез Фишера-Тропша. Реакции кросс-сочетания. Металлоферменты. Строение и биологические функции.

3 Вопросы к вступительному экзамену

1. Основные понятия элементоорганической химии. Причины особого интереса к ЭОС. Классификация ЭОС.
2. Рождение химии ЭОС. Академик А.Н. Несмеянов. Вклад Воронкова М.Г. Строение и свойства ЭОС.
3. Основные понятия элементоорганической химии. Металлорганическая и металлоидорганическая химия.
4. Особенности химических связей в ЭОС. Влияние атомного радиуса. Влияние электроотрицательности. Влияние нижележащих вакантных орбиталей. Особенности реакционной способности ЭОС.
5. Рентгено- и фотоэлектронная спектроскопия, ЯМР (импульсная ЯМР-фурье спектроскопия, динамический ЯМР), ИК, электронная спектроскопия как методы изучения ЭОС.
6. Химия и технология кремнийорганических соединений. Номенклатура кремнийорганических соединений. Опыты Рохова.
7. Химия и технология кремнийорганических соединений. Конструкция реакторов. Методы очистки кремнийорганических соединений.
8. Кремнийорганические соединения. Технология получения фенилтрихлорсилана. Дегидроконденсация. Гидросилилирование.
9. Прямой синтез кремнийорганических соединений; аппаратное оформление процесса. Промышленный гидролиз диорганодихлорсиланов. Механизм и закономерности гидролиза. Бесхлорный способ получения алкоксисиланов.
10. Синтез циклосилоксанов. Образование силоксановой связи. Полимеризация и поликонденсация кремнийорганических соединений.

11. Нуклеофильное замещение у атома кремния. Стереохимия. Природа переходного состояния.
12. Химия и технология синтеза диметилдихлорсилана и других хлорсиланов. Побочные реакции. Синтез силоксандиолов.
13. Технология производства и вулканизация силоксановых каучуков.
14. Фторорганические соединения. Прямое фторирование. Фториды металлов как фторирующие агенты. «Вещество Джо». Открытие Планкета.
15. Фторорганические соединения. Замещение хлора на фтор. Реакция Свартса. Электрохимическое фторирование. Реакция Саймонса.
16. Фторкаучуки и фторопласты. Синтез и свойства фтормономеров. Специфика реакционной способности фтормономеров.
17. Фторкаучуки и фторопласты.. Эластопласты и эластомеры. Гетероцепные фторкаучуки. Карбоцепные фторкаучуки.
18. Методы вулканизации фторкаучуков. Механизм вулканизации фторкаучуков.
19. Фторсилоксановые каучуки. Фторфосфазеновые каучуки. Фтортриазиновые каучуки.
20. Фосфорсодержащие мономеры и полимеры. Применение фосфорорганических соединений.
21. Реакционная способность фосфорорганических соединений. Реакция А.Е. Арбузова. Реакция Виттига. Фосфазены.
22. Реакционная способность фосфорорганических соединений. Биологическая активность фосфорорганических соединений.
23. Реакционная способность трехвалентного фосфора. Фосфониевые соли и фосфиноксиды. Типы нуклеофильного замещения у тетраэдрического атома фосфора.
24. Фосфорорганические мономеры. Фосфонитрилхлорид.
25. Борорганические соединения и их практическое значение. Борсодержащие каучуки.
26. Борорганические соединения и их практическое значение. Гидриды бора. Карбораны. Боразолы. Дексил. Борокерамика. Дибораны. Полибораны.
27. Образование производных четырехкоординационного бора. Двоесвязанность и доказательство ее существования.
28. Литий, магний и алюминийсодержащие органические соединения. Литийорганические соединения. Бутиллитий.
29. Магнийорганические соединения. Возможные механизмы образования магнийорганических соединений. Реактивы Гриньяра..
30. Алюминийорганические соединения и их практическое значение. Триалкилалюминий. Сесквихлорид алюминия. Особенности молекулярной структуры алюминийорганических соединений.
31. Алюминийорганические соединения. Реакции Иоцича и Нормана. Синтез высших олефинов. Синтез высших спиртов.
32. Металлокомплексные катализаторы и их синтез.
33. Основы катализа элементоорганическими соединениями.
34. Металлокомплексные катализаторы. Катализаторы Спайера, Карстеда, Уилкинсона и др.
35. Металлокомплексные катализаторы. Реакции полимеризации, гидрирования, окисления, алкилирования, эпоксидирования, метатезиса, гидросилилирования и др.
36. Катализаторы на основе хрома, никеля, кобальта, родия, платины, палладия и др. металлов.
37. Кластеры. π -комплексы переходных металлов.
38. Ареновые комплексы.
39. Стереоспецифичные каталитические реакции. Асимметрический синтез.
40. Олигомеризация олефинов и ацетиленов. Циклоолигомеризация. Полимеризация олефинов. Стереоспецифичная полимеризация.

41. Синтез Фишера-Тропша.
42. Реакции кросс-сочетания.
43. Металлоферменты. Строение и биологические функции.

4 Литература

а) печатные издания:

- 1 Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев – Санкт-Петербург : Лань, 2014. – 368 с. ISBN 978-5-8114-1779-7.
- 2 Кленин, В.И. Высокомолекулярные соединения / В.И. Кленин, И.В. Федусенко. – Санкт-Петербург : Лань, 2013. – 512 с. ISBN 978-5-8114-1473-4.
- 3 Скворцов, Н.К. Основы химии и технологии элементоорганических соединений : учебное пособие / Н.К. Скворцов ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра химии и технологии каучука и резины. – Санкт-Петербург : СПбГТИ(ТУ), 2010. – 75 с.
- 4 Резников, А.Н. Синтез и реакционная способность фосфорорганических соединений. Ч.1 : учебное пособие / А.Н. Резников, Н.К. Скворцов ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра химии и технологии каучука и резины. – Санкт-Петербург : СПбГТИ(ТУ), 2007. – 71 с.
- 5 Половняк, В.К. Комплексы 4d-платиновых металлов с фосфор(III)- и мышьяк(III)-органическими лигандами. / В.К. Половняк, О.В. Михайлов, А.М. Кузнецов; под ред. О.В. Михайлова. – Москва : ЛЕНАНД, 2006. – 279 с. ISBN 5-9710-0079-9.
- 6 Кабачник, М. И. Межфазный катализ в фосфорорганической химии / М. И. Кабачник, Т. А. Мاستрюкова. – Москва : Эдиториал УРСС, 2002. – 319 с. ISBN 5-8360-0322-X.
- 7 Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Афвольтер. – Москва : Бинум, Лаборатория знаний, 2013. – 438 с. ISBN 978-5-94774-572-6.
- 8 Денисов, В. Я. Органическая химия / В. Я. Денисов, Д. А. Мурышкин, Т. В. Чуйкова. – Москва : Высш. шк., 2009. – 547 с. ISBN 978-5-06-005743-0.
- 9 Федотов, М.А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической и координационной химии (растворы и жидкости) / М.А. Федотов. – Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 384 с. ISBN 978-5-9221-1202-4.
- 10 Бутырская, Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView / Е.В. Бутырская. – Москва : Солон-пресс, 2011. – 218 с. ISBN 978-5-91359-095-4.
- 11 Резников, А. Н. Синтез и реакционная способность фосфорорганических соединений: учебное пособие / А. Н. Резников, Н. К. Скворцов. – СПб. : СПбГТИ(ТУ), 2007. – 71 с.
- 12 Фурин, Г. Г. Современные методы фторирования органических соединений / Г. Г. Фурин, А. А. Файнзильберг. - Москва : Наука, 2000. – 240 с. ISBN 5-02-004489-X.

б) электронные издания:

- 1 Галочкин, А.И. Органическая химия. Книга 2. Карбоциклические и элементоорганические соединения. Галогено- и гидроксипроизводные углеводов : учебное пособие / А.И. Галочкин, И.В. Ананьина. – Санкт-Петербург : Лань, 2019. – 404 с. ISBN 978-5-8114-3580-7 // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com> (дата обращения: 08.02.2021). – Режим доступа: по подписке.

- 2 Скворцов, Н.К. Основы химии и технологии элементоорганических соединений / Н.К. Скворцов; Министерство образования и науки Российской Федерации, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра химии и технологии каучука и резины. – Санкт-Петербург : СПбГТИ(ТУ), 2014. – 110 с. Электронная библиотека. – URL: <https://technolog.bibliotech.ru> (дата обращения: 08.02.2021). – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей.
- 3 Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия / К. Эльшенбройх. – Москва : Лаборатория знаний, 2021. – 749 с. ISBN 978-5-93208-543-1 // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com> (дата обращения: 18.03.2021). – Режим доступа: по подписке.
- 4 Гринвуд, Н. Химия элементов : В 2 томах [комплект] : Перевод с английского. Т. 1 ; Т. 2 / Н. Гринвуд, А. Эрншо. - 5-е изд., испр., электрон. – Москва : Лаборатория знаний, 2021. – 1348 с. ISBN 978-5-93208-567-7. ISBN 978-5-93208-568-4 (Т. 1). ISBN 978-5-93208-569-1 (Т. 2) // Лань : электронно-библиотечная система. - URL: <https://e.lanbook.com> (дата обращения: 18.03.2021). - Режим доступа: по подписке.
- 5 Цирельсон, В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: Учебное пособие для вузов по химико-технологическим направлениям и специальностям / В. Г. Цирельсон. – 5-е изд., электрон. – Москва : Лаборатория знаний, 2021. – 522 с. – (Учебник для высшей школы). – ISBN 978-5-93208-518-9. // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com> (дата обращения: 05.05.2021). – Режим доступа: по подписке.

5 Методические указания по подготовке к вступительному экзамену

При подготовке к вступительному экзамену поступающим в аспирантуру лучше всего ориентироваться на лекции, прочитанные преподавателями кафедры по дисциплине «Химия и технология элементоорганических соединений». Материал, законспектированный на лекциях, необходимо дополнять сведениями из литературных источников, представленных в "Рабочей программе". По каждой из тем, приведенных в рабочей программе дисциплины «Химия элементоорганических соединений», следует сначала прочитать рекомендованную литературу и, при необходимости, составить краткий конспект основных положений, терминов, сведений, требующих запоминания и являющихся основополагающими в этой теме для освоения последующих разделов курса.

Для расширения знаний по дисциплине рекомендуется использовать Интернет-ресурсы: проводить поиск в различных системах, таких как www.rambler.ru, www.yandex.ru, www.google.ru, www.yahoo.ru и использовать материалы сайтов и обучающих программ, рекомендованных преподавателем на лекционных занятиях.

Например, рекомендуется использование следующих сайтов:

1. Библиотека Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) университета - <http://bibl.lti-gti.ru>
2. Российская государственная библиотека - www.rsl.ru
3. Российская национальная библиотека - www.nlr.ru
4. Библиотека Академии наук - www.rasl.ru
5. Библиотека по естественным наукам РАН - www.benran.ru
6. Всероссийский институт научной и технической информации (ВИНИТИ) - www.viniti.ru
7. Государственная публичная научно-техническая библиотека - www.gpntb.ru
8. Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU - www.elibrary.ru
9. База данных издательства Springer <https://link.springer.com>

Marciniec, B., Maciejewski, H., Pietraszuk, C., Pawluć, P. Hydrosilylation. A Comprehensive Review on Recent Advances // Advances in Silicon Science / Ed. B. Marciniec. – Springer, 2009. Vol. 1. – 398 p. ISBN 978-1-4020-8171-2.

Abd-El-Aziz, A. S., Carraher, C. E., Pittman, C. U., Zeldin, M. Inorganic and Organometallic Macromolecules. Design and Applications / Ed. B. Marciniec. – Springer, 2008. Vol. 12. – 476 p. ISBN: 978-0-387-72947-3.

10. Реферативная база данных научных публикаций WebofScience- webofknowledge.com
11. Электронно-библиотечная система "Лань" <http://e.lanbook.com>
12. Программа для расчета термодинамических параметров химических реакций IVTANTHERMO