



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

УТВЕРЖДАЮ

Ректор

 А. И. Шевчик

«25»  2022 г.



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

По дисциплине

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Научная специальность

1.4.1 – Неорганическая химия

Санкт-Петербург

2022

Программа предназначена для подготовки к сдаче вступительного экзамена в аспирантуру СПбГТИ(ТУ) по 1.4.1. Неорганическая химия. Материал тем основан на разделах общей и неорганической химии, которые были изучены в ходе освоения соответствующих дисциплин в магистратуре и специалитете.

Методические указания по подготовке к вступительному испытанию

Подготовка к вступительному испытанию – процесс, требующий анализа современной литературы по выбранному научному направлению и предполагающий общеобразовательную проработку изложенных в настоящей программе разделов дисциплины.

Необходимо иметь представление о будущих научных исследованиях, уметь грамотно формулировать и излагать основные научные положения координационной химии, роль предполагаемого исследования в развитии химии, связь экзаменационных вопросов с приобретаемыми знаниями, умениями и компетенциями.

При подготовке к вступительному испытанию поступающим в аспирантуру рекомендуется ориентироваться на лекции, прочитанные преподавателями кафедры по дисциплинам «Общая и неорганическая химия», «Дополнительные главы неорганической химии», «Неорганическая химия». Материал, законспектированный на лекциях, необходимо дополнять сведениями из литературных источников, представленных в «Рабочей программе дисциплины “Неорганическая химия”». По каждой из тем, приведенных в рабочей программе (раздел «Теоретические основы неорганической химии») следует сначала прочитать рекомендованную литературу и, при необходимости, составить краткий конспект основных положений, терминов, сведений, требующих запоминания и являющихся основополагающими в этой теме и для освоения последующих разделов курса.

Для расширения знаний по дисциплине рекомендуется использовать интернет-ресурсы: проводить поиск в различных поисковых системах и использовать материалы сайтов и обучающих программ, рекомендованных преподавателем на лекционных занятиях.

Рекомендуемая структура экзамена

Настоящая программа содержит основные вопросы и разделы химии, которыми в дополнение к основной специальности должен владеть выпускник нехимического ВУЗа, желающий поступить в аспирантуру

кафедры неорганической химии СПбГТИ(ТУ) по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия».

Экзамен предусматривает:

- Устный ответ на два вопроса из списка экзаменационных вопросов.
- Собеседование по теме специальности и планируемого научного исследования соискателя учёной степени «кандидат химических наук».

Разделы дисциплины, рассматриваемые в ходе экзамена

1 Основные понятия химии комплексных соединений

Ранние теории строения комплексных соединений. Определения координационных (комплексных) соединений – их достоинства и недостатки.

Координационная теория Вернера. Центральный атом-комплексообразователь, лиганды. Координационное число центрального атома и его зависимость от степени окисления и природы лигандов. Внутренняя и внешняя сферы комплексного соединения. Типы лигандов и их дентатность. Классификация комплексных соединений в зависимости от природы лиганда: молекулы воды, гидроксильные ионы, аммиак, фосфины, алифатические амины и гетероциклические основания, тиоэфиры, сульфоксиды, сульфид-, галогенид-, цианид-, карбоксилат-ионы. Катионные, анионные и нейтральные комплексы. Переходные ряды комплексных соединений и характер изменения их молярной электропроводности. Современная номенклатура комплексных соединений.

2 Химическая связь в комплексных соединениях

Ранние электростатические теории химической связи в комплексных соединениях. Теория Сиджвика и понятие об эффективном атомном номере. Влияние пространственного фактора и поляризационного взаимодействия на характер связи.

Качественное описание химических связей в комплексных соединениях методом валентных связей (МВС). Типы гибридизации атомных орбиталей центрального атома и пространственная конфигурация образующихся комплексов. Объяснение на основе МВС магнитных свойств комплексных соединений. Внутриорбитальные и внешнеорбитальные комплексы. Жёсткие и мягкие кислоты и основания по Пирсону.

Метод отталкивания электронных пар валентной оболочки (метод Гиллеспи) для описания пространственной конфигурации внутренней сферы координационных соединений.

Теория кристаллического поля (ТКП). Расщепление энергетического уровня d-орбиталей металла в полях различной симметрии: октаэдрической, тетраэдрической, квадратной. Энергия стабилизации кристаллическим полем. Сильные и слабые поля лигандов. Спектрохимический ряд. Низко- и высокоспиновые комплексы и их магнитные свойства. Окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений с позиций ТКП. Стабилизация высших и низших состояний окисления переходных металлов лигандами различных типов. Электронные спектры поглощения и окраска комплексных соединений.

Описание комплексных соединений на основе метода молекулярных орбиталей. Влияние π -связывания: октаэдрические комплексы без π -связывания и тетраэдрические комплексы с π -связыванием.

3 Стереохимия и изомерия комплексных соединений

Геометрическая изомерия комплексных соединений с координационными числами 4 и 6. Виды изомерии: гидратная, ионизационная, координационная, связевая, оптическая. Координационная полимерия. Правило циклов Л.А.Чугаева. Хелатный эффект. Изомерия хелатных комплексов.

4 Взаимное влияние лигандов

Различия в свойствах цис- и транс-изомеров. Закономерность трансвлияния (Черняев) и цис-влияния (Гринберг и Кукушкин) и их использование в ходе синтеза комплексных соединений. Объяснение ранее известных частных закономерностей (Йоргенсена, Пейроне, Курнакова) на основе учения о трансвлиянии. Теории транс-влияния: ранние поляризационные (Некрасов и Гринберг) и более поздние на основе электронных эффектов, вызываемых π -акцепторными лигандами (Чатт и Оргел). Правило термической изомеризации комплексов платины(II) и палладия(II).

5 Равновесия в растворах комплексных соединений

Диссоциация комплексных соединений. Ступенчатый характер диссоциации комплексных ионов. Константы нестойкости и устойчивости комплексных ионов: общие и ступенчатые. Факторы, влияющие на устойчивость комплексов. Молярные и ионные доли. Вычисления концентрации различных форм комплексов в зависимости от концентрации лиганда.

Влияние комплексообразования на растворимость малорастворимых солей металлов. Гидратационные (сольватационные) и кислотно-основные равновесия в растворах комплексных соединений. Факторы, влияющие на кислотные свойства комплексов. Расчет констант кислотной диссоциации. Обменные реакции с участием комплексных соединений.

6 Окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений

Влияние комплексообразования и природы лиганда на равновесные электродные потенциалы металлов. Расчет констант равновесий окислительно-восстановительных реакций с участием комплексных соединений. Стабилизация лигандами нетипичных состояний окисления центральных атомов в комплексах переходных металлов. Различные типы окислительно-восстановительных превращений комплексных соединений.

7 Кинетика и механизм реакций с участием комплексных соединений

Общие понятия в учении о скоростях и механизмах химических реакций. Лабильные и инертные комплексные соединения. Классификация механизмов реакций замещения лигандов (SN1 и SN2). Реакции изотопного обмена.

8 Особые комплексные соединения

Хелаты или внутрикомплексные соединения. Полиядерные комплексные соединения. Примеры. Изо- и гетерополикислоты и их производные. Кластеры. Супрамолекулярные системы. Молекулярное конструирование супрамолекулярных металлокомплексных систем.

9 Реакционная способность координированных лигандов

Влияние природы и электрон-акцепторных свойств иона металла, заряда комплексного иона, природы других внутрисферных лигандов на реакционную способность координированных лигандов. Применение комплексных соединений в аналитической химии, металлокомплексном катализе, в химической технологии, в медицине.

Вопросы для подготовки к экзамену

1 Ранние теории строения комплексных соединений. Определения координационных (комплексных) соединений – их достоинства и недостатки. Координационная теория Вернера.

2 Центральный атом-комплексообразователь, лиганды. Координационное число центрального атома и его зависимость от степени окисления и природы лигандов.

3 Внутренняя и внешняя сферы комплексного соединения. Типы лигандов и их дентатность. Классификация комплексных соединений в зависимости от природы лиганда: молекулы воды, гидроксильные ионы, аммиак, фосфины, алифатические амины и гетероциклические основания, тиоэфиры, сульфоксиды, сульфид-, галогенид-, цианид-, карбоксилат-ионы.

4 Катионные, анионные и нейтральные комплексы. Переходные ряды комплексных соединений и характер изменения их молярной электропроводности. Современная номенклатура комплексных соединений.

5 Ранние электростатические теории химической связи в комплексных соединениях. Теория Сиджвика и понятие об эффективном атомном номере.

6 Влияние пространственного фактора и поляризованного взаимодействия на характер связи.

7 Качественное описание химических связей в комплексных соединениях методом валентных связей. Типы гибридизации атомных орбиталей центрального атома и пространственная конфигурация образующихся комплексов.

8 Объяснение на основе метода валентных связей магнитных свойств комплексных соединений. Внутриорбитальные и внешнеорбитальные комплексы. Жёсткие и мягкие кислоты и основания по Пирсону.

9 Метод отталкивания электронных пар валентной оболочки (метод Гиллеспи) для описания пространственной конфигурации внутренней сферы координационных соединений.

10 Теория кристаллического поля. Расщепление энергетического уровня d-орбиталей металла в полях различной симметрии: октаэдрической, тетраэдрической, квадратной. Энергия стабилизации кристаллическим полем. Сильные и слабые поля лигандов.

11 Спектрохимический ряд. Низко- и высокоспиновые комплексы и их магнитные свойства.

12 Окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений с позиций теории кристаллического поля.

13 Стабилизация высших и низших состояний окисления переходных металлов лигандами различных типов.

14 Электронные спектры поглощения и окраска комплексных соединений.

15 Описание комплексных соединений на основе метода молекулярных орбиталей. Влияние π -связывания: октаэдрические комплексы без π -связывания и тетраэдрические комплексы с π -связыванием.

16 Геометрическая изомерия комплексных соединений с координационными числами 4 и 6. Виды изомерии: гидратная, ионизационная, координационная, связевая, оптическая. Координационная полимерия.

17 Правило циклов Л.А.Чугаева. Хелатный эффект. Изомерия хелатных комплексов.

18 Различия в свойствах цис- и транс-изомеров. Закономерность транс-влияния (Черняев) и цис-влияния (Гринберг и Кукушкин) и их использование в ходе синтеза комплексных соединений. Объяснение ранее известных частных закономерностей (Йоргенсена, Пейроне, Курнакова) на основе учения о трансвлиянии.

19 Теории транс-влияния: ранние поляризационные (Некрасов и Гринберг) и более поздние на основе электронных эффектов, вызываемых π -акцепторными лигандами (Чатт и Оргел).

20 Правило термической изомеризации комплексов платины(II) и палладия(II).

21 Диссоциация комплексных соединений. Ступенчатый характер диссоциации комплексных ионов. Константы нестойкости и устойчивости комплексных ионов: общие и ступенчатые.

22 Факторы, влияющие на устойчивость комплексов. Молярные и ионные доли. Вычисления концентрации различных форм комплексов в зависимости от концентрации лиганда.

23 Влияние комплексообразования на растворимость малорастворимых солей металлов.

24 Гидратационные (сольватационные) и кислотно-основные равновесия в растворах комплексных соединений. Факторы, влияющие на кислотные свойства комплексов.

- 25 Расчет констант кислотной диссоциации комплексных соединений. Обменные реакции с участием комплексных соединений.
- 26 Влияние комплексообразования и природы лиганда на равновесные электродные потенциалы металлов.
- 27 Расчет констант равновесий окислительно-восстановительных реакций с участием комплексных соединений.
- 28 Стабилизация лигандами нетипичных состояний окисления центральных атомов в комплексах переходных металлов.
- 29 Различные типы окислительно-восстановительных превращений комплексных соединений.
- 30 Общие понятия в учении о скоростях и механизмах химических реакций.
- 31 Лабильные и инертные комплексные соединения. Классификация механизмов реакций замещения лигандов (SN1 и SN2). Реакции изотопного обмена.
- 32 Хелаты или внутрикомплексные соединения. Полиядерные комплексные соединения. Примеры.
- 33 Изо- и гетерополикислоты и их производные.
- 34 Кластеры.
- 35 Супрамолекулярные системы. Молекулярное конструирование супрамолекулярных металлокомплексных систем.
- 36 Влияние природы и электрон-акцепторных свойств иона металла, заряда комплексного иона, природы других внутрисферных лигандов на реакционную способность координированных лигандов.
- 37 Применение комплексных соединений в аналитической химии, металлокомплексном катализе, в химической технологии, в медицине.

Рекомендуемая литература

а) печатные издания:

- 1 Общая и неорганическая химия: учебник для вузов по направлениям подготовки и спец. химико-технологического профиля / А. Ф. Воробьев, Н. Т. Кузнецов, А. Ю. Цивадзе и др.; под редакцией А. Ф. Воробьева. – Москва: Академкнига, 2004-2007. Т. 2: Химические свойства неорганических веществ. – 2007. – 544 с. – ISBN 5-94628-256-5.
- 2 Неорганическая химия: учебник для вузов по направлению 510500 «Химия» и спец. 011000 «Химия»: в 3-х томах / Под ред. Ю. Д. Третьякова. – Москва: Academia, 2004- . – (Высшее профессиональное образование). – ISBN 5-7695-1437-X. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии / М. Е. Тамм, Ю. Д. Третьяков. – 2004. – 233 с. – ISBN 5-7695-1446-9.
- 3 Неорганическая химия: учебник для вузов по направлению 510500 «Химия» и спец. 011000 «Химия»: в 3-х томах / Под ред. Ю. Д. Третьякова. – Москва: Academia, 2004- . – (Высшее профессиональное образование). – ISBN 5-7695-1437-X. Т. 2: Химия непереходных элементов / А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов. – 2004. – 366 с. – ISBN 5-7695-1436-1.
- 4 Неорганическая химия: учебник для вузов по направлению 510500 «Химия» и спец. 011000 «Химия»: в 3-х томах / Под ред. Ю. Д. Третьякова. – Москва: Академия, 2004-2007. – (Высшее профессиональное образование). – ISBN 5-7695-1437-X. Т. 3: Химия переходных элементов: Книга 1 / А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов. – 2007. – 349 с. – ISBN 5-7695-3020-0 (т.3). – ISBN 5-7695-2532-0 (т.3, кн.1).
- 5 Неорганическая химия: учебник для вузов по направлению 510500 «Химия» и спец. 011000 «Химия»: в 3-х томах / Под ред. Ю. Д. Третьякова. – Москва: Академия, 2004-2007. – (Высшее профессиональное образование). – ISBN 5-7695-1437-X. Т. 3: Химия переходных элементов: Книга 2 / А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов. – 2007. – 400 с. – ISBN 5-7695-3020-0 (т.3). – ISBN 5-7695-2533-9 (т.3, кн.2).
- 6 Коровин, Н. В. Общая химия: Учебник для вузов по техн. напр. и спец. / Н. В. Коровин. – 8-е изд., стер. – Москва: Высшая школа, 2007. – 557 с. – ISBN 5-06-004403-3.
- 7 Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: Учебник / Н.С. Ахметов – Санкт-Петербург: Лань, 2014. – 752 с. – ISBN 978-5-8114-1710-0.

б) электронные издания

1. Башмаков, В.И. Термохимия и элементарные основы химической термодинамики: учебное пособие /В.И. Башмаков, Т.Б. Пахомова; Министерство образования и науки Российской Федерации, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Кафедра

- неорганической химии. – Санкт-Петербург: [б. и.], 2019. – 45 с. // СПбГТИ. Электронная библиотека. – URL: [https:// technolog.bibliotech.ru](https://technolog.bibliotech.ru) (дата обращения: 10.09.2020). – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей.
2. Панина, Н.С. Электроны в атомах и молекулах. Часть 1. Электроны в атоме: учебное пособие / Н.С. Панина, А.И. Фишер, А.Н. Беляев; Министерство образования и науки Российской Федерации, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Кафедра неорганической химии. – Санкт-Петербург: [б. и.], 2016. – 53 с. // СПбГТИ. Электронная библиотека. – URL: <https:// technolog.bibliotech.ru> (дата обращения: 10.09.2020). – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей.
 3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: Учебник / Н.С. Ахметов – Санкт-Петербург: Лань, 2021. – 744 с. – ISBN 978-5-8114-6983-3 // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https:// e.lanbook.com> (дата обращения: 11.09.2020). – Режим доступа: по подписке.
 4. Башмаков, В.И. Химическое равновесие: учебное пособие / В.И. Башмаков, Т.Б. Пахомова; Министерство образования и науки Российской Федерации, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Кафедра неорганической химии. – Санкт-Петербург: [б. и.], 2019. – 42 с. // СПбГТИ. Электронная библиотека. – URL: <https:// technolog.bibliotech.ru> (дата обращения: 10.09.2020). – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей.
 5. Электроны в атоме. Основные теоретические положения и контрольные вопросы: учебное пособие / Н.С. Панина [и др.]; Министерство образования и науки Российской Федерации, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Кафедра неорганической химии. – Санкт-Петербург: [б. и.], 2018. – 63 с. // СПбГТИ. Электронная библиотека. – URL: <https:// technolog.bibliotech.ru> (дата обращения: 10.09.2020). – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей.
 6. Башмаков, В.И. Марганец, технеций, рений: учебное пособие / В.И. Башмаков, Е.А. Александрова, Т.Б. Пахомова; Министерство образования и науки Российской Федерации, Санкт-петербургский государственный технологический институт (технический университет), Кафедра неорганической химии. – Санкт-Петербург: СПбГТИ(ТУ), [б. и.], 2020. – 35 с. // СПбГТИ. Электронная библиотека. – URL: <https://technolog.bibliotech.ru> (дата обращения: 16.10.2020). – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей
 7. Башмаков, В.И. Атомы и их строение: учебное пособие / В.И. Башмаков, Е.А. Александрова, Т.Б. Пахомова; Министерство образования и науки Российской Федерации, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Кафедра неорганической химии. – Санкт-Петербург: [б. и.], 2021. – 53 с. // СПбГТИ. Электронная библиотека. – URL: <https://technolog.bibliotech.ru> (дата обращения: 7.12.2021). Режим доступа: для зарегистрир. пользователей

в) Программное обеспечение и Интернет-ресурсы.

Программное обеспечение:

Windows XP Starter Edition. (Государственный контракт № 24 от 14.09.2007, срок действия – бессрочно), Microsoft Office (Microsoft Excel): Office 2007 Russian OLP NL AE (Государственный контракт № 24 от 14.09.2007, срок действия – бессрочно), Office Std 2013 Rus OLP NL (Контракт № 02(03)15 от 15.01.2015, срок действия -20 лет), LibreOffice (открытая лицензия), стандартные компьютерные программы, находящиеся в свободном доступе, в частности, Mathcad 14. Professional, Microsoft Excel, Image J.

Отечественные ресурсы:

1. Электронно-библиотечная среда для ЭБС и электронных библиотек: <http://bibliotech.ru>;
2. Библиотека Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) университета - <http://bibl.lti-gti.ru>
3. Российская государственная библиотека - www.rsl.ru
4. Российская национальная библиотека - www.nlr.ru
5. Библиотека Академии наук - www.rasl.ru
6. Библиотека по естественным наукам РАН - www.benran.ru
7. Всероссийский институт научной и технической информации (ВИНИТИ) - www.viniti.ru
8. Государственная публичная научно-техническая библиотека - www.gpntb.ru
9. Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU - elibrary.ru
10. Реферативная база данных научных публикаций Web of Science - webofknowledge.com
11. Электронно-библиотечная система "Лань" <http://e.lanbook.com>
12. Электронные книги для образования: www.biblioclub.ru
13. Аналитическая химия в России: <http://www.rusanalytchem.org>
14. Российский химико-аналитический портал: <http://www.anchem.ru>
15. Химическая информационная сеть ChemNet: <http://www.chem.msu.ru>
16. ВИНИТИ РАН: www.viniti.ru
17. Электронная химическая энциклопедия: <http://www.cnsnb.ru/AKDiL/0048/default.shtm>;