




МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Дальневосточный федеральный университет»  
(ДФУ)

ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

«СОГЛАСОВАНО»  
Руководитель ОП Химия

  
(подпись) А.А. Капустина  
«26» июня 2015г. (Ф.И.О. рук. ОП)

«УТВЕРЖДАЮ»  
Заведующая кафедрой  
общей, неорганической и  
элементоорганической химии  
  
(подпись) А.А. Капустина  
«26» июня 2015г. (Ф.И.О. зав. каф.)

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ**  
Практикум по элементоорганической химии  
**Направление подготовки 04.03.01 Химия**  
профиль «Фундаментальная химия»  
**Форма подготовки очная**

курс 4 семестр 8  
лекции \_\_\_ час.  
практические занятия \_\_\_\_\_ час.  
лабораторные работы 77 час.  
в том числе с использованием МАО лек. 0 /пр. \_\_\_ /лаб. 0 час.  
в том числе в электронной форме лек. \_\_\_ /пр. \_\_\_ /лаб. \_\_\_ час.  
всего часов аудиторной нагрузки 77 час.  
в том числе с использованием МАО 0 час.  
самостоятельная работа 67 час.  
в том числе на подготовку к экзамену 45 час.  
курсовая работа / курсовой проект \_\_\_\_\_ семестр  
зачет \_\_\_\_\_ семестр  
экзамен 8 семестр

Рабочая программа составлена в соответствии с требованиями федерального государственного образовательного стандарта высшего образования, утвержденного приказом Министерства образования и науки РФ от 12.03.2015 № 210

Рабочая программа обсуждена на заседании кафедры Общей, неорганической и элементоорганической химии ШЕН протокол № 11 от « 15 » июня 2015 г.

Заведующая кафедрой  
Общей, неорганической и элементоорганической химии ШЕН к.х.н., доцент Капустина А.А.  
Составитель: к.х.н., доцент Капустина А.А., к.х.н., доцент Грибова В.В., к.х.н., доцент Красицкая С.Г.

**Оборотная сторона титульного листа РПУД**

**I. Рабочая программа пересмотрена на заседании кафедры:**

Протокол от « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г. № \_\_\_\_\_

Заведующий кафедрой \_\_\_\_\_  
(подпись) (И.О. Фамилия)

**II. Рабочая программа пересмотрена на заседании кафедры:**

Протокол от « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г. № \_\_\_\_\_

Заведующий кафедрой \_\_\_\_\_  
(подпись) (И.О. Фамилия)

## **Аннотация к рабочей программе дисциплины «Практикум по химии элементоорганических соединений»**

Дисциплина «Практикум по химии элементоорганических соединений» разработана для студентов направления 04.03.01- Химия, профиль «Фундаментальная химия» в соответствии с ФГОС ВО по данному направлению. Входит в вариативную часть учебного плана: Б1.В.ДВ.4.1 Трудоемкость дисциплины 4 зачетных единиц (144) часов. Дисциплина включает 77 часов лабораторных занятий и 67 часов самостоятельной работы, завершается экзаменом. Реализуется в 8 семестре.

Дисциплина «Практикум по химии элементоорганических соединений» базируется на знаниях студентов по дисциплинам "неорганическая химия", "органическая химия", "квантовая химия" и "кристаллохимия", "строение вещества", "аналитическая химия". Дисциплина изучается в течение одного семестра, включает в себя 77 часов лабораторных работ, 67 часов самостоятельной работы (из них 22 часа отведены на экзамен). Содержание дисциплины охватывает следующий круг вопросов: цели, задачи, методы, формы и средства обучения химии, принципы построения школьных программ, методы контроля знаний учащихся, принципы обучения, особенности отдельных тем школьного курса химии.

**Цель дисциплины:** формирование практических навыков синтеза и исследования элементоорганических соединений.

### **Задачи:**

1. Формирование знаний современного состояния химии элементоорганических соединений, тенденций развития науки, возможности применения и использования получаемых соединений и материалов на их основе.

2. Формирование умений синтезировать и исследовать элементоорганических соединений, осуществлять эксперимент по очистке и анализу полученных соединений, проводить литературный поиск.

3. Формирование знаний, умений и навыков безопасной работы в лаборатории.

Для освоения данной дисциплины у студентов должны быть сформированы следующие предварительные компетенции:

- Умение соотносить свойства вещества и способы их получения;
- Знание правил безопасного обращения с веществами.

Планируемые результаты обучения по данной дисциплине (знания, умения, владения), соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы, характеризуют этапы формирования следующих

компетенций (общекультурные/ общепрофессиональные/ профессиональные компетенции (элементы компетенций)):

| Код и формулировка компетенции                                                                                                                                | Этапы формирования компетенции |                                                                                                                                                                |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| владением навыками химического эксперимента, основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических веществ и реакций (ОПК-2) | Знает                          | Стандартные методы получения, идентификации и исследования свойств веществ и материалов, правила обработки и оформления результатов работы                     |
|                                                                                                                                                               | Умеет                          | Синтезировать и исследовать элементоорганические соединения по предложенным методикам, осуществлять эксперимент по очистке и анализу полученных соединений     |
|                                                                                                                                                               | Владеет                        | Начальными навыками экспериментальной работы в химической лаборатории;<br>Начальными навыками химических расчетов;<br>Начальными навыками исследования веществ |
| знанием норм техники безопасности и умением реализовать их в лабораторных и технологических условиях (ОПК-6)                                                  | Знает                          | Основные правила работы с химическими веществами и правила техники безопасности при работе в лаборатории элементоорганической химии                            |
|                                                                                                                                                               | Умеет                          | Работать с соблюдением правил техники безопасности.<br>Оказывать первую помощь при химических ожогах и отравлении химическими веществами                       |
|                                                                                                                                                               | Владеет                        | Навыками безопасного обращения с веществами и оборудованием. Навыками оказания первой помощи и владения индивидуальными средствами защиты                      |
| владением теорией и навыками практической работы в избранной области химии (ПК-2)                                                                             | Знает                          | Теоретические основы и закономерности методов синтеза и химического анализа элементоорганических соединений                                                    |
|                                                                                                                                                               | Умеет                          | Выбирать наиболее рациональный метод осуществления синтеза и анализа                                                                                           |
|                                                                                                                                                               | Владеет                        | Приемами и навыками работы на современном оборудовании                                                                                                         |

Для формирования вышеуказанных компетенций в рамках дисциплины «Практикум по химии элементоорганических соединений» применяются следующие методы активного/ интерактивного обучения: метод проектов, групповое обсуждение результатов.

## I. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ КУРСА

Не предусмотрена учебным планом.

## II. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ПРАКТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ КУРСА

Практикум строится по методу проектов. Каждый студент получает

индивидуальное задание по получению и исследованию элементоорганического соединения. На последнем занятии проводится коллективное обсуждение полученных результатов, защита проекта. Оценивается уровень знаний студентов, уровень их специальной эрудиции, уровень владения материалом. Для выполнения задания студент должен:

1. Изучить литературу по теме исследования. Проанализировать её и отобрать необходимые для исследования источники.
2. Подготовить необходимые реактивы.
3. Синтезировать необходимые исходные вещества.
4. Синтезировать соединения в соответствии с темой исследования.
5. Провести химический и физико-химический анализ полученных соединений.
6. Обсудить полученные результаты.
7. Оформить работу в письменном виде.

#### **Структура практикума (77 часов):**

**Занятие №1. Техника безопасности. Общие приемы работы по элементоорганическому синтезу. Подготовка растворителей и твердых реагентов** Техника лабораторных работ. Ведение лабораторного журнала. Очистка растворителей. Перекристаллизация твердых веществ.(7 час.)

**Метод:** Исследовательский. Работа по индивидуальному заданию.

**Задание на дом:** Подготовка сообщения о проведенном литературном поиске по методам синтеза элементоорганических соединений.

**Занятия №№ 2-7. Синтез исходных веществ и конечных продуктов(42 час.)**

**С использованием методов активного обучения: метод проектов (42 час.).**

Метод позволяет ранжировать конкретные задачи и этапы достижения цели, что в свою очередь помогает правильно сформулировать и откорректировать саму цель. Способствует развитию понятийного мышления у студентов, умению правильно формулировать свои мысли. Совершенствует навыки для правильной организации учебной и научно-исследовательской работы.

Помогает студенту структурировать проблемы и проблемные ситуации и вырабатывать адекватный алгоритм их решения. Позволяет студенту выработать навык установления причинно-следственных отношений. Помогает преподавателю сформировать у студентов представления в соотношении цели, задач и механизмов, нацеленных на достижение поставленной цели.

**Задание на дом:** Проведение литературного поиска оптимальных методик химического и физико-химического анализа элементоорганических соедине-

ний.и сведений о температурах кипения, плавления и прочих характеристик соединений.

**Занятия №№ 8-10. Химический и физико-химический анализ конечного продукта.(21 час).**

**С использованием методов активного обучения: метод проектов, групповой разбор результатов работ (21 час).**

**Задание на дом:** Подготовка сообщения о полученных результатах. Составление письменного отчета.

**Занятие № 11. Защита проекта (7 часов).**

**Метод:** Групповое обсуждение результатов.

**Ход занятия:**

1. Сообщение (презентация) о результатах исследования в течение 10 минут.
2. Ответы на вопросы.
3. Коллективное обсуждение результатов.
4. Тестовая проверка знаний.
5. Оценка работы.

### **III. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ**

Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы обучающихся по дисциплине «Практикум по химии элементоорганических соединений» представлено в Приложении 1 и включает в себя:

план-график выполнения самостоятельной работы по дисциплине, в том числе примерные нормы времени на выполнение по каждому заданию;

характеристика заданий для самостоятельной работы обучающихся и методические рекомендации по их выполнению;

требования к представлению и оформлению результатов самостоятельной работы;

критерии оценки выполнения самостоятельной работы.

### **IV. КОНТРОЛЬ ДОСТИЖЕНИЯ ЦЕЛЕЙ КУРСА**

| п/п | Контролируемые разделы / темы дисциплины | Коды и этапы формирования компетенций | Оценочные средства - наименование |                          |
|-----|------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
|     |                                          |                                       | текущий контроль                  | промежуточная аттестация |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |       |         |                                                                                                                        |                                 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| <p><b>Занятие №1.</b><br/>Техника безопасности. Общие приемы работы по элементоорганическому синтезу. Техника лабораторных работ. Подготовка растворителей и твердых реагентов.</p> <p><b>Занятия №№ 2-7.</b> Синтез исходных веществ и конечных продуктов</p> <p><b>Занятия №№ 8-10.</b> Химический и физико-химический анализ конечного продукта.</p> | ОПК-2 | Знает   | Проверка готовности к лабораторной работе №1. (ПР-6).                                                                  | Экзаменационные вопросы №№1 – 8 |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |       | Умеет   | Проверка отчета по лабораторным работам №№2-10(ПР-6).                                                                  | Экзаменационные вопросы №№1 – 8 |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |       | Владеет | Проверка готовности к лабораторной работе №11. (ПР -6).<br>Групповая дискуссия (УО-4).                                 | Экзаменационные вопросы №№1 – 8 |
| <p><b>Занятие №1.</b><br/>Техника безопасности. Общие приемы работы по элементоорганическому синтезу. Техника лабораторных работ. Подготовка растворителей и твердых реагентов.</p> <p><b>Занятия №№ 2-7.</b> Синтез исходных веществ и конечных продуктов</p> <p><b>Занятия №№ 8-10.</b> Химический и физико-химический анализ конечного продукта.</p> | ОПК-6 | Знает   | Проверка отчета по лабораторным работам №№2-9 (ПР -6).<br>Групповой разбор задач. (УО-4).<br>Тестовый контроль (ПР-1). | Экзаменационные вопросы №№9-15  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |       | Умеет   | Выполнение лабораторных работ №№ 2-10 и подготовка отчета по ним. (ПР -6).<br>Собеседование (УО-1).                    | Экзаменационные вопросы №№9-15  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |       | Владеет | Групповая дискуссия. (УО-4).                                                                                           | Экзаменационные вопросы №№9-15  |
| <p><b>Занятие №1.</b><br/>Техника</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | ПК-2  | Знает   | Проверка готовности к                                                                                                  | Экзаменационные                 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |         |  |                                                                                         |                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|--|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| безопасности.<br>Общие приемы работы по элементоорганическому синтезу.<br>Техника лабораторных работ.<br>Подготовка растворителей и твердых реагентов.<br><b>Занятия №№ 2-7.</b> Синтез исходных веществ и конечных продуктов<br><b>Занятия №№ 8-10.</b> Химический и физико-химический анализ конечного продукта.<br><b>Занятие № 11.</b> Защита проекта. |         |  | лабораторной работе №2-10.                                                              | вопросы №№16-28                    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Умеет   |  | Проверка отчета по лабораторным работам №№2-10, (ПР -6).                                | Экзаменационные вопросы №№16 – 28. |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | владеет |  | Проверка отчета по лабораторной работе №11. (ПР -6).<br><br>Групповая дискуссия (УО-4). | Экзаменационные вопросы №№16 – 28  |

Типовые контрольные задания, методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений и навыков и (или) опыта деятельности, а также критерии и показатели, необходимые для оценки знаний, умений, навыков и характеризующие этапы формирования компетенций в процессе освоения образовательной программы, представлены в Приложении 2.

## V. СПИСОК УЧЕБНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

### Основная литература (электронные и печатные издания)

1. Чернышев Е.А., Таланов В.Н. Химия элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Колос, 2011-439 с. – Режим доступа: <http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:756739&theme=FEFU> (4 экз.)
2. Жауэн Ж. Биометаллоорганическая химия Жауэн Ж./ М.: БИНОМ. Лаб. Знаний.- 2013. – 494с. – Режим доступа: <http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:760911&theme=FEFU> (4 экз.)



3. Гринвуд, Н. Химия элементов. / Н. Гринвуд, А. М. Эрншо – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2008. - 607 с.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:274592&theme=FEFU>

4. Металлоорганическая химия [Электронный ресурс] / К. Эльшенбройх ; пер. с нем. -2-е изд. (эл.). -М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014.- 746 с. : ил.

<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996313327.html>

5. Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической и координационной химии. Растворы и жидкости. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. - 384 с. - ISBN 978-5-9221-1202-4

<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785922112024.html>

6. Кленин, В.И. Высокмолекулярные соединения [Электронный ресурс] : учебник / В.И. Кленин, И.В. Федусенко. — Электрон. дан. — СПб. : Лань, 2013. — 509 с. — Режим доступа: [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_id=5842](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=5842) — Загл. с экрана.

#### **Дополнительная литература (печатные и электронные издания)**

1. Шапкин Н.П., Капустина А.А., Аликовский А.В., Свистунова И.В., Поляков В.Ю./ Общий практикум по химии неорганических и элементоорганических соединений. Учебное пособие.- Владивосток, Изд. ДВГУ, 2003. – Кафедра общей, неорганической и элементоорганической химии ШЕН ДВФУ, лаборатория L656  
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:4747&theme=FEFU>

2. Шапкин Н.П., Капустина А.А., Свистунова И.В. Баженов В.В./ Практикум по химии элементоорганических соединений. Учебное пособие. – Владивосток, Изд. ДВГУ, 2009. – Кафедра общей, неорганической и элементоорганической химии ШЕН ДВФУ, лаборатория L656  
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:279868&theme=FEFU>

3. Гринвуд Н. Химия элементов. Гринвуд Н., Эрншо А. / М.: БИНОМ. Лаб.знаний.- 2008.- 607 с. – Режим доступа: <http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:274592&theme=FEFU>

4. Шишонок, М.В. Высокомолекулярные соединения [Электронный ресурс] : учеб. пособие / М.В. Шишонок. - Минск: Выш. шк., 2012. - 535 с.: ил. - ISBN 978-985-06-1666-1.

<http://znanium.com/catalog.php?item=booksearch&code=%D0%BF%D1%80%D0%B5%D0%BF%D0%BE%D0%B4%D0%B0%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%B5+%D1%85%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D0%B8&page=2#none>

5. Аликовский, А.В Синтез элементоорганических соединений [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.В. Аликовский, С.Г. Красицкая, В.В. Васильева. – Электрон. дан. – Владивосток : Дальневост. федерал. ун-т, 2013. – Режим доступа: <https://bb.dvfu.ru>. – Загл. с экрана

#### **Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»**

1. <http://e.lanbook.com/>
2. <http://www.studentlibrary.ru/>
3. <http://znanium.com/>
4. <http://www.nelbook.ru/>
5. база данных о веществах и их свойствах <http://www.chemspider.com/> -
6. база данных о веществах и их свойствах <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
7. поисковая система печатных материалов <http://www.scopus.com>
8. Химия элементоорганических соединений./ Интернет-книга Иркутского государственного университета [www.chem.isu.ru/eos/index.html6](http://www.chem.isu.ru/eos/index.html6)

#### **Перечень информационных технологий и программного обеспечения Платформа электронного обучения Blackboard ДВФУ.**

[https://bb.dvfu.ru/webapps/blackboard/content/listContentEditable.jsp?content\\_id=159675\\_1&course\\_id=4959\\_1](https://bb.dvfu.ru/webapps/blackboard/content/listContentEditable.jsp?content_id=159675_1&course_id=4959_1)

### **VI. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ**

#### **Рекомендации по планированию и организации времени, отведенного на изучение дисциплины**

Время, отведённое на самостоятельную работу, должно быть использовано обучающимся планомерно в течение семестра.

Планирование – важнейшая черта человеческой деятельности. Для организации учебной деятельности эффективным вариантом является использование средств, напоминающих о стоящих перед вами задачах, и их последовательности выполнения. В роли таких средств могут быть ИТ-технологии (смартфоны, планшеты, компьютеры и т.п.), имеющие приложения/программы по организации распорядка дня/месяца/года и

сигнализирующих о важных событиях, например, о выполнении заданий по дисциплине «Практикум по химии элементоорганических соединений».

Регулярность – первое условие поисков более эффективных способов работы. Рекомендуется выбрать день/дни недели для регулярной подготовки по дисциплине «Практикум по химии элементоорганических соединений», это позволит морально настроиться на выполнение поставленных задач, подготовиться к ним и выработать правила выполнения для них, например, сначала проработка материала учебников, чтение первоисточников, затем выделение и фиксирование основных идей. Рекомендуемое среднее время два часа на одно занятие.

### **Описание последовательности действий, обучающихся при изучении дисциплины**

В соответствии с целями и задачами дисциплины студент изучает на занятиях и дома разделы курса, готовится к лабораторным занятиям, проходит контрольные точки текущей аттестации, включающие разные формы проверки усвоения материала (собеседование, тестирование и др.).

Освоение дисциплины включает несколько составных элементов учебной деятельности:

1. Внимательное чтение рабочей программы учебной дисциплины (помогает целостно увидеть структуру изучаемых вопросов). В ней содержится перечень контрольных испытаний для всех разделов и тем, включая экзамен; указаны сроки сдачи заданий, предусмотренных учебной программой курса дисциплины «Практикум по химии элементоорганических соединений».

2. Неотъемлемой составной частью освоения курса является теоретическая подготовка. Глубокому освоению теоретического материала способствует предварительная подготовка, включающая чтение методических пособий, работу с учебниками.

3. Регулярная подготовка к лабораторным занятиям и активная работа на них, включающая:

- знакомство с планом занятия и списком основной и дополнительной литературы, с рекомендациями по подготовке к занятию;
- изучение научных сведений по данной теме в разных учебных пособиях;
- чтение первоисточников и предлагаемой дополнительной литературы;
- посещение консультаций с целью выяснения возникших сложных вопросов при подготовке к практическим занятиям.

4. Подготовка к экзамену (в течение семестра), повторение материала всего курса дисциплины.

### **Рекомендации по работе с литературой**

Изучение дисциплины следует начинать с проработки тематического плана

практикума, уделяя особое внимание структуре и содержанию темы и основных понятий. Изучение «сложных» тем следует начинать с составления логической схемы основных понятий, категорий, связей между ними. Целесообразно прибегнуть к классификации материала, в частности при изучении тем, в которых присутствует большое количество незнакомых понятий, категорий, теорий, концепций, либо насыщенных информацией типологического характера.

При работе с литературой обязательно выписывать все выходные данные по каждому источнику. Можно выписывать кратко основные идеи автора и иногда приводить наиболее яркие и показательные цитаты (с указанием страниц). Ищите аргументы «за» или «против» идеи автора.

Чтение научного текста является частью познавательной деятельности. Ее цель – извлечение из текста необходимой информации. От того на сколько осознанна читающим собственная внутренняя установка (найти нужные сведения, усвоить информацию полностью или частично, критически проанализировать материал и т.п.) во многом зависит эффективность осуществляемого действия.

Используйте основные установки при чтении научного текста:

1. информационно-поисковая (задача – найти, выделить искомую информацию);

2. усваивающая (усилия читателя направлены на то, чтобы как можно полнее осознать и запомнить как сами сведения излагаемые автором, так и всю логику его рассуждений);

3. аналитико-критическая (читатель стремится критически осмыслить материал, проанализировав его, определив свое отношение к нему);

4. творческая (создает у читателя готовность в том или ином виде – как отправной пункт для своих рассуждений, как образ для действия по аналогии и т.п. – использовать суждения автора, ход его мыслей, результат наблюдения, разработанную методику, дополнить их, подвергнуть новой проверке).

Для работы с научными текстами применяйте следующие виды чтения:

1. библиографическое – просматривание карточек каталога, рекомендательных списков, сводных списков журналов и статей за год и т.п.;

2. просмотровое – используется для поиска материалов, содержащих нужную информацию, обычно к нему прибегают сразу после работы со списками литературы и каталогами, в результате такого просмотра читатель устанавливает, какие из источников будут использованы в дальнейшей работе;

3. ознакомительное – подразумевает сплошное, достаточно подробное прочтение отобранных статей, глав, отдельных страниц, цель – познакомиться с характером информации, узнать, какие вопросы вынесены автором на

рассмотрение, провести сортировку материала;

4. изучающее – предполагает доскональное освоение материала; в ходе такого чтения проявляется доверие читателя к автору, готовность принять изложенную информацию, реализуется установка на предельно полное понимание материала;

5. аналитико-критическое и творческое чтение – два вида чтения близкие между собой тем, что участвуют в решении исследовательских задач. Первый из них предполагает направленный критический анализ, как самой информации, так и способов ее получения и подачи автором; второе – поиск тех суждений, фактов, по которым или в связи с которыми, читатель считает нужным высказать собственные мысли.

Основным для студента является изучающее чтение – именно оно позволяет в работе с учебной литературой накапливать знания в профессиональной области.

При работе с литературой можно использовать основные виды систематизированной записи прочитанного:

1. Аннотирование – предельно краткое связное описание просмотренной или прочитанной книги (статьи), ее содержания, источников, характера и назначения.

2. Планирование – краткая логическая организация текста, раскрывающая содержание и структуру изучаемого материала.

3. Тезирование – лаконичное воспроизведение основных утверждений автора без привлечения фактического материала.

4. Цитирование – дословное выписывание из текста выдержек, извлечений, наиболее существенно отражающих ту или иную мысль автора.

5. Конспектирование – краткое и последовательное изложение содержания прочитанного.

### **Подготовка к лабораторным занятиям.**

#### **Задание на дом к лабораторному занятию № 1**

Просмотреть материал учебников и методическое пособие к практическим занятиям. Актуализировать знания по технике безопасности.

Просмотреть материал учебников и методическое пособие, подготовиться к очистке растворителей. Актуализировать знания по перекристаллизации твердых веществ.

#### **Задание на дом к лабораторным занятиям №№ 2-7**

Подготовиться к решению практических задач по очистке исходных веществ и синтезу продуктов. Найти в литературных источниках план синтеза веществ. Продумать порядок их выполнения

### **Задание на дом к лабораторным занятиям №№ 8-11**

Найти в литературных источниках план анализа веществ. Продумать порядок их выполнения.

### **Задание на дом к лабораторному занятию №11**

1. Решить вопрос о последовательности изложения темы.
2. Написать отчет по практикуму и подготовиться к его защите.

**Учебное пособие к лабораторным работам находится в Приложении 3.**

### **Подготовка к экзамену**

В процессе подготовки к экзамену, следует ликвидировать имеющиеся пробелы в знаниях, углубить, систематизировать и упорядочить знания. Особое внимание следует уделить организации подготовки к экзаменам. Для этого важны следующие моменты - соблюдение режима дня: сон не менее 8 часов в сутки; занятия заканчивать не позднее, чем за 2-3 часа до сна; прогулки на свежем воздухе, неутомительные занятия спортом во время перерывов между занятиями. Наличие полных собственных конспектов теоретического материала и отчетов по лабораторным работам является необходимым условием успешной сдачи экзамена. Необходимо обдумать, устранить возникшие вопросы, чтобы запоминание материала было осознанным. Следует помнить, что при подготовке к экзаменам вначале надо просмотреть материал по всем вопросам сдаваемой дисциплины, далее отметить для себя наиболее трудные вопросы и обязательно в них разобраться. В заключение еще раз целесообразно повторить основные положения.

## **VII. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ**

Химическая лаборатория. Стандартный набор оборудования химических лабораторий: реактивы, стеклянная посуда, весы, плитки, рефрактометры, рН-метры, ротор-испаритель. Спектрометр ядерного магнитного резонанса высокого разрешения AVANCE 400МГц (Bruker); жидкостной хроматограф 1200 Agilent Technologies. США; жидкостной хроматограф 1100 Agilent Technologies. США; газовые хроматографы 6890 с детектором 5975N; газовый хроматограф 6890 с детектором 5973N, газовый хроматограф 6850 с пламенно –ионизационным детектором и детектором по теплопередачи; ИК-Фурье спектрофотометр Vertex 70 с приставкой комбинационного рассеивания RAM II и ИК- микроскопом Hyperion 1000 (Bruker); ИК-Фурье спектрометр Spektrum BX (PerkinElmer), двулучевой сканирующий спектрофотометр УФ\видимого диапазона Cintra 5 (JBC Scientific equipment), анализатор

углерода, водорода и азота(Thermo finnigan), микроволновая система Discoveri, а также иное научное оборудование в центрах коллективного пользования ДВФУ и ДВО РАН.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
**«Дальневосточный федеральный университет»**  
(ДВФУ)

---

**ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК**

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ САМОСТОЯТЕЛЬ-  
НОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ**

**по дисциплине «Практикум по химии элементоорганических  
соединений»**

**Направление подготовки 04.03.01 Химия**

**профиль «Фундаментальная химия»**

**Форма подготовки очная**

**Владивосток  
2015**



## План-график выполнения самостоятельной работы по дисциплине

| № п/п | Дата/сроки выполнения | Вид самостоятельной работы                                           | Примерные нормы времени на выполнение, час | Форма контроля                                          |
|-------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 1     | 26.02.18-03.18        | Подготовка к выполнению эксперимента на лабораторной работе № 1      | 2                                          | Опрос перед началом занятия. Принятие отчета с оценкой. |
| 2     | 05.03.18-14.04.18     | Подготовка к выполнению эксперимента на лабораторных работах №№ 2-7  | 6                                          | Опрос перед началом занятия. Принятие отчета с оценкой  |
| 3     | 12.03.18 - 17.03.18   | Решение тестовых заданий                                             | 4                                          | Тестовый контроль                                       |
| 4     | 16.04.18 - 05.05.18   | Подготовка к выполнению эксперимента на лабораторных работах №№ 8-10 | 3                                          | Опрос перед началом занятия. Принятие отчета с оценкой  |
| 5     | 07.05.18-12.05.18     | Подготовка к выполнению лабораторной работы № 11                     | 3                                          | Опрос перед началом занятия. Принятие отчета с оценкой  |
| 6     | 07.05.18-12.05.18     | Подготовка к защите итогового отчета по работе                       | 4                                          | Принятие отчета с оценкой                               |
| 7     | Июнь 2018             | Подготовка к экзамену                                                | 45                                         | Экзамен                                                 |

**Задание на дом:** Проведение литературного поиска оптимальных методик синтеза и сведений о температурах кипения, плавления и прочих характеристик соединений.

Для проведения литературного поиска используйте периодические научные издания, интернет-ресурсы:

1. база данных о веществах и их свойствах [http://www.chemный\\_отчетspider.com/](http://www.chemный_отчетspider.com/) -
2. база данных о веществах и их свойствах <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
3. поисковая система печатных материалов <http://www.scopus.com>

**Задание на дом:** Подготовить письмен отчетный.

**Требования к оформлению отчета:**

Отчет должен содержать следующие разделы:

1. Оглавление.
2. Введение.
3. Литературный обзор.
4. Обсуждение результатов.
5. Экспериментальная часть.
6. Выводы.
7. Литература.
8. Приложение ( ИК-, УФ-, ЯМР- спектры и др.)

Список литературы должен быть оформлен в соответствии с ГОСТ.

Теоретической базой для выполнения практикума являются знания по химии элементоорганических соединений, элементоорганическим ВМС, координационным соединениям.

### Тесты самоподготовки:

#### Координационные соединения:

1. Определите степень окисления центрального атома в соединениях:

- а)  $[\text{CoCo}_3(\text{NO}_2)_4]^{4+}$ ,  $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$
- б)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ ,  $\text{Cs}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$
- в)  $[\text{Bi}(\text{SO}_3\text{S})_3]^{3-}$ ,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]$ ,  $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$
- г)  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{NCS}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+$
- д)  $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{SO}_3)_3]$ ,  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]^{2+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$
- е)  $[\text{Co}(\text{CO}_3)_2(\text{NO}_2)_2]^{3-}$ ,  $\text{Rb}_2[\text{Al}(\text{NO}_3)_5]$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$

2. Составьте названия следующих комплексов:

- а)  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[\text{SiF}_6]^{2-}$
- б)  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ ,  $[\text{SbS}_4]^{3-}$
- в)  $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
- г)  $[\text{Os}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{HgI}_4]^{2-}$
- д)  $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NCS})_3]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[\text{AuBr}_4]^-$
- е)  $[\text{W}(\text{CO})_6]$ ,  $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}]$ ,  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

3. Составьте названия следующих комплексов:

- а)  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ,  $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$
- б)  $[\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ ,  $[\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ ,  $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$
- в)  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ ,  $[\text{Pt}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_4]$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ ,  $[\text{TaF}_7]^{2-}$
- г)  $[\text{Re}_3\text{Cl}_9]$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{HgI}_3]^-$
- д)  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ ,  $[\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{SO}_4]$ ,  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ ,  $[\text{NiF}_6]^{3-}$
- е)  $[\text{Rh}_2(\text{CO})_8]$ ,  $(\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2)$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

4. Составьте названия следующих комплексов:

- а)  $[\text{V}(\text{CO})_6]$ ,  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{ICl}_2]^+$ ,  $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ ,  $[\text{Re}(\text{Cl}_{12})]^{3-}$
- б)  $[\text{Ru}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ ,  $[\text{Nb}_2\text{F}_{11}]^-$
- в)  $[\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{ClF}_2]^+$ ,  $[\text{As}(\text{OH})\text{F}_5]^-$ ,  $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$

- г)  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ ,  $[\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Hg}(\text{S})_2]^{2-}$ ,  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$   
 д)  $[\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ ,  $[\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{BrF}_4]^+$ ,  $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$ ,  $[\text{Bi}(\text{SO}_3\text{S})_3]^{2-}$   
 е)  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ ,  $[\text{Ti}_2(\text{N}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4]$ ,  $[\text{ClF}_6]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$

**5. Составьте названия комплексных соединений:**

- а)  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$ ,  $\text{Na}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2]$ ,  $\text{Rb}[\text{SeOF}_5]$   
 б)  $[\text{PtH}_2\text{O}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$ ,  $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{NO}_2)_2]$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2][\text{Sb}^{\text{V}}\text{Cl}_6]$ ,

$\text{NH}_4[\text{TeOF}_5]$

- в)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$ ,  $\text{K}_2\text{Sr}[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{NH}_3(\text{OH})\text{Cl}_2]$ ,  $\text{Rb}_2[\text{CrCl}_5\text{O}]$   
 г)  $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ ,  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Ru}(\text{py})_2(\text{CO})_2\text{I}_2]$ ,  $\text{NH}_4[\text{CrCl}_4\text{O}]$   
 д)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_3$ ,  $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CrO}_4)_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Ag}[\text{CrOF}_4]$   
 е)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{HSO}_4$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$ ,  $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]$ ,  $\text{K}[\text{Cr}(\text{I})\text{O}_3]$

**6. Составьте названия комплексных соединений:**

- а)  $[\text{CoH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]_3$ ,  $(\text{NH}_4)_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ,  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ ,  $\text{Xe}[\text{TaF}_6]_2$   
 б)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{I})\text{Br}]\text{CO}_3$ ,  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ ,  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ,  $\text{Ga}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Br}_4]$   
 в)  $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{OH})_6]\text{Br}_3$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$ ,  $\text{Na}_3[\text{FeNH}_3(\text{CN})_5]$ ,  $\text{Ga}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$   
 г)  $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{NCS}$ ,  $\text{Ag}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2][\text{Sb}^{\text{V}}\text{Cl}_6]$ ,

$\text{In}[\text{In}^{\text{III}}\text{Br}_4]$

- д)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{PO}_4]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_6]$ ,  $\text{In}[\text{In}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$   
 е)  $[\text{Pt}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Br}]_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Sb}^{\text{V}}\text{Cl}_6]_2$ ,  $\text{H}_3\text{O}[\text{SbF}_6]$

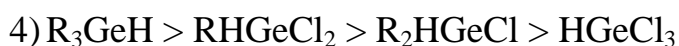
**8. Составьте формулы следующих комплексов:**

- а) трихлоротрипиридинродий  
 пента(циано-С)амминферрат(II)-ион  
 катион бис(тиоцианато-Н)бис(этилендиамин)хрома(III)  
 б) дихлоротетрапиридинникель  
 трибромотриаквакадмат(II)-ион  
 катион нитропентаамминкобальт(III)  
 в) диацетатодипиридинцинк  
 дигидроксодиоксалатоманганат(IV)-ион  
 катион триамминтриаквакобальта(III)  
 г) трихлоротриамминиридий  
 тетратиостибат(V)-ион  
 катион динитробис(этилендиамин)кобальта(III)  
 д) дихлоронитрозилпиридинплатина

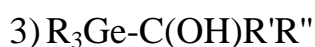
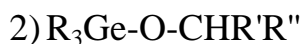
**Химия элементоорганических соединений:**

1. (75%) РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГИДРОГАЛОГЕНОРГАНИЛ-ГЕРМАНОВ В РЕАКЦИЯХ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПАДАЕТ В РЯДУ

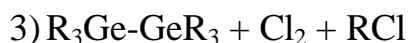
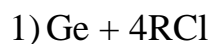
- 1)  $\text{RHGeCl}_2 > \text{R}_2\text{HGeCl} > \text{R}_3\text{GeH} > \text{HGeCl}_3$   
 2)  $\text{HGeCl}_3 > \text{RHGeCl}_2 > \text{R}_2\text{GeHCl} > \text{R}_3\text{GeH}$   
 3)  $\text{R}_2\text{HGeCl} > \text{RHGeCl}_2 > \text{R}_3\text{GeH} > \text{HGeCl}_3$



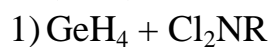
2. (75%) ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  $R_3GeH$  С КЕТОНАМИ ПРИВОДИТ К



3. (75%) РЕАКЦИЯ  $GeCl_4 + R_4Ge$  ПРОТЕКАЕТ С ОБРАЗОВАНИЕМ



4. (75%) РЕАКЦИЯ  $H_3GeCl + H_2NR \rightarrow$  ПРОТЕКАЕТ С ОБРАЗОВАНИЕМ



5. (75%) СОЕДИНЕНИЯ  $R_2P(O)H$  ОТНОСЯТСЯ К КЛАССУ ПО КОСО-  
ЛАПОВУ

1) фосфатов

2) фосфиноксидов

3) фосфитов

4) фосфинов

6. (75%) СОЕДИНЕНИЯ  $(RO)_2PSSH$  ОТНОСЯТСЯ К КЛАССУ

1) фосфонатов

2) фосфитов

3) фосфинатов

4) тиофосфатов

7. (75%) СОЕДИНЕНИЕ  $C_6H_5(C_2H_5O)P(S)SH$  НОСИТ НАЗВАНИЕ

1) О,этил-фенилтиофосфит

2) О-этил,фенилдитиофосфонат

3) фенил,этилфосфат

4) О-этил,фенилфосфинат

8. (75%) СОЕДИНЕНИЕ  $P(C_6H_5)_5$  ОТНОСИТСЯ К КЛАССУ

1) фосфатов

2) фосфоратов

3) фосфинатов

4) фосфоранов

9. (75%) СОЕДИНЕНИЕ  $(C_6H_5)_3P=O$  ОТНОСИТСЯ К КЛАССУ

- 1) фосфонатов
- 2) фосфиноксидов
- 3) фосфоринанов
- 4) фосфитов

10. (75%) СОЕДИНЕНИЕ  $(C_2H_5O)(Me)P(O)SCH_2CH_2N(CH_3)_2$  НАЗЫВАЕТСЯ

- 1) О-этил,метилтиоэтилдиметиламинофосфат
- 2) О-этил,S(β-диметиламино)этилметилфосфонат
- 3) О-этил,S(β-диметиламино)этилметилфосфинат
- 4) О-этил,S(β-диметиламино)этил,метилфосфин

11. (75%) РЕАКЦИЕЙ АРБУЗОВА ЯВЛЯЕТСЯ

- 1)  $PCl_3 + 3HOR \rightarrow HOP(OR)_2 + RCl + 3HCl$
- 2)  $PCl_3 + 3NaOR \rightarrow P(OR)_3 + 3NaCl$
- 3)  $POCl_3 + 3NaOR \rightarrow PO(OR)_3 + 3NaCl$
- 4)  $POCl_3 + 3HOR \rightarrow OP(OR)_3 + 3HCl$

12. (75%) РЕАКЦИЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ СРЕДНИХ ФОСФИТОВ ЯВЛЯЕТСЯ

- 1)  $POCl_3 + 3HOR \xrightarrow{NR_3} PO(OR)_3 + 3HCl \cdot NR_3$
- 2)  $POCl_3 + 3NaOR \rightarrow P(O)(OR)_3 + 3NaCl$
- 3)  $PCl_3 + 3HOR \rightarrow HOP(OR)_2 + RCl$
- 4)  $PCl_3 + HOR \xrightarrow{NR_3} P(OR)_3 + 3HCl \cdot NR_3$

13. (75%) РЕАКЦИЕЙ ПЕРКОВА ЯВЛЯЕТСЯ

- 1)  $P(OR)_3 + CCl_4 \xrightarrow{h\nu} Cl_3CP(O)(OR)_2 + RCl$
- 2)  $P(OR)_3 + CCl_3C(O)H \rightarrow (RO)_2P(O)-OCH=CCl_2 + RCl$
- 3)  $P(OR)_3 + R'C(O)H \rightarrow (RO)_2P(O)-CH(OH)R' + R'OR$
- 4)  $(C_4H_9O)_3P \xrightarrow{300^\circ} (C_4H_9O)_2P(O)H + CH_2=CH-C_2H_5$

14. (75%) НАЗВАНИЕ  $(C_4H_9O)_2P(O)H$

- 1) О,О,дибутилфосфиноксид
- 2) О,О,дибутилфосфит
- 3) О,О,дибутилфосфонит
- 4) О,О,дибутилфосфинит

15. (75%) ПЕРЕГРУППИРОВКА АРБУЗОВА ПРОТЕКАЕТ ПО СХЕМЕ

- 1)  $P(OR)_3 + CCl_4 \xrightarrow{h\nu} Cl_3CP(O)(OR)_2 + RCl$
- 2)  $P(OR)_3 + R'HIg \rightarrow R'P(O)(OR)_2 + RHIg$
- 3)  $P(OR)_3 + H_3PO_3 \rightarrow 2(RO)_2P(O)H$
- 4)  $P(OR)_3 + Cl_2 \rightarrow P(OR)_2Cl + RCl$

16. (75%) ПЕРЕГРУППИРОВКА АРБУЗОВА ПРОТЕКАЕТ ЧЕРЕЗ ОБРАЗОВАНИЕ ИНТЕРМЕДНАТА

- 1) фосфоранового типа
- 2) фосфоренанового типа
- 3) квазифосфониевого типа
- 4) фосфатного типа

17. (75%) РЕАКЦИЯ МИХАЭЛИСА-БЕККЕРА ПРОТЕКАЕТ ПО СХЕМЕ

- 1)  $(RO)_2POH + Na \rightarrow (RO)_2PONa + \frac{1}{2}H_2$
- 2)  $(RO)_2PONa + R'Hlg \rightarrow (RO)_2P(O)R' + NaHlg$
- 3)  $(RO)_2POH + R'C(O)R'' \rightarrow (RO)_2P(O)C(OH)R'R''$
- 4)  $(RO)_2POH + Cl_2 \rightarrow (RO)_2P(O)Cl + HCl$

18. (75%) РЕАКЦИЯ КАБАЧНИКА-ФИЛДСА ПРОТЕКАЕТ ПО СХЕМЕ

- 1)  $(RO)_2POH + Cl_3CC(O)Cl \rightarrow (RO)_2P(O)-C(O)CCl_3 + HCl$
- 2)  $(RO)_2POH + CH_2=CHR' \rightarrow (RO)_2P(O)CH_2CH_2R'$
- 3)  $(RO)_2POH + OCR'_2 + NH_3 \rightarrow (RO)_2P(O)C(NH_2)R' + H_2O$
- 4)  $(RO)_2POH + SO_2Cl_2 \rightarrow (RO)_2P(O)Cl$

19. (75%) РЕАКЦИЯ  $(RO)_2POH + S_2Cl_2$  ПРОТЕКАЕТ С ОБРАЗОВАНИЕМ ФОС

- 1)  $(RO)_2P(O)Cl$
- 2)  $(RO)_2P(O)SCl$
- 3)  $(RO)_2P(O)SSP(O)(OR)_2$
- 4)  $(RO)_2P(S)-O-P(S)(OR)_2$

20. (75%) РЕАКЦИЯ  $(RO)_2POH$  С СЕРОЙ ПРОТЕКАЕТ С ОБРАЗОВАНИЕМ ФОС

- 1)  $(RO)_2PSH$
- 2)  $(RO)_2P(O)-S-P(O)(OR)_2$
- 3)  $(RO)_2P(S)OH$
- 4)  $(RS)_2PSH$

21. (75%) РЕАКЦИЯ  $(RO)_2POH$  С  $R'MgX$  ПОСЛЕ ГИДРОЛИЗА ПРОТЕКАЕТ С ОБРАЗОВАНИЕМ ФОС

- 1)  $R'_3P$
- 2)  $R'_2POH$
- 3)  $(RO)_2PR'$
- 4)  $(RO)_2PH$

22. (75%) РЕАКЦИЯ  $H_3PO_3$  С НЕДОСТАТКОМ  $RON$  ПРОТЕКАЕТ С ОБРАЗОВАНИЕМ ФОС

- 1)  $ROP(OH)_2$
- 2)  $(RO)_2POH$
- 3)  $(RO)_3P$

4)  $(RO)_3PO$

23. (75%) РЕАКЦИЯ  $PCl_3$  С  $3HSR$  ПРОТЕКАЕТ С ОБРАЗОВАНИЕМ ФОС

1)  $P(SR)_3$

2)  $P(SR)_2Cl$

3)  $(RS)_2PSH$

4)  $(RS)_2P(S)SH$

24. (75%) ПЕРЕГРУППИРОВКА ПРОТЕКАЕТ ПО СХЕМЕ

1)  $(RS)_3P + R'XZ \rightarrow (RS)_2P(S)R' + RX$

2)  $(RS)_3P + R'X \rightarrow (RS)_2PX + R'SR$

3)  $(RS)_3P + RX \rightarrow (RS)_2PSR' + RX$

4)  $(RS)_3P + 2R'X \rightarrow (RS)_2P(S)SR' + RX + \frac{1}{2}X_2$

25. (75%) РЕАКЦИЯ ДИАЛКИЛХЛОРОФОСФИТА С СЕРОВОДОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ АМИНА ПРИВОДИТ К ОБРАЗОВАНИЮ ФОС

1)  $(RO)_2P(S)Cl$

2)  $(RO)_2PSH$

3)  $(RO)_2PSCl$

4)  $(RO)_2PH$

**Методические рекомендации для подготовки к вопросам по лабораторным работам**

Большая часть учебного материала должна быть проработана студентом самостоятельно, вне аудиторных занятий. Самостоятельная работа студентов является неотъемлемой составной частью процесса подготовки специалистов.

Под самостоятельной работой студента понимается часть учебной планируемой работы, которая выполняется по заданию и при методическом руководстве преподавателя, без его непосредственного участия. Самостоятельная работа направлена на усвоение системы научных и профессиональных знаний, формирование умений и навыков, приобретение опыта самостоятельной творческой деятельности.

Самостоятельная работа студентов включает в себя подготовку к лабораторным работам, описание проделанной экспериментальной работы с приведением расчетов, графиков, таблиц и выводов, подготовка к защите теории по работе, самоконтроль знаний по теме работы с помощью вопросов к каждой работе, подготовка к коллоквиумам, индивидуальное написание и защиту реферата.

Для качественного выполнения лабораторных работ каждый студент должен заранее подготовиться к очередной работе. Подготовка складывается из изучения цели, задач и содержания лабораторной работы, повторения

теоретического материала, относящегося к работе, и теоретическом ознакомления со свойствами химических веществ до выполнения работы. Результаты подготовки отражаются студентами в рабочих тетрадях, куда записываются перечень необходимых измерительных приборов и аппаратура, план выполнения лабораторной работы, расчетные формулы и зарисовываются схемы установок, таблицы для записи опытных и расчетных данных. Все записи в рабочих тетрадях как при подготовке к работе, так и в процессе выполнения ее должны вестись аккуратно.

В начале занятия преподаватель путем опроса и ознакомления с записями в рабочих тетрадях проверяет подготовленность каждого студента. Неподготовленные студенты к выполнению лабораторной работы не допускаются.

### **Требования к представлению и оформлению результатов самостоятельной работы**

Подготовка к лабораторным работам оценивается в ходе устного опроса по пятибалльной системе.

Отчеты по лабораторным работам составляются студентами индивидуально и защищаются устно, оцениваются по пятибалльной системе.

Отчеты по лабораторным работам представляются в электронной форме, подготовленные как текстовые документы в редакторе MSWord.

Отчет по работе должен быть обобщающим документом, включать всю информацию по выполнению заданий, в том числе, уравнения реакций, таблицы, методику проведения лабораторных опытов, список литературы, расчеты и т. д.

Структурно отчет по лабораторной работе, как текстовый документ, комплектуется по следующей схеме:

Титульный лист – обязательная компонента отчета, первая страница отчета, по принятой для лабораторных работ форме (титульный лист отчета должен размещаться в общем файле, где представлен текст отчета).

Исходные данные к выполнению заданий – обязательная компонента отчета, с новой страницы, содержат указание варианта, темы и т.д.).

Основная часть – материалы выполнения заданий, разбивается по рубрикам, соответствующих заданиям работы, с иерархической структурой: пункты – подпункты и т. д.

Рекомендуется в основной части отчета заголовки рубрик (подрубрик) давать исходя из формулировок заданий, в форме отглагольных существительных.

Выводы – обязательная компонента отчета, содержит обобщающие выводы по работе (какие задачи решены, оценка результатов, что освоено при



выполнении работы).

Список литературы – обязательная компонента отчета, с новой страницы, содержит список источников, использованных при выполнении работы, включая электронные источники (список нумерованный, в соответствии с правилами описания библиографии).

*Оформление плана-конспекта занятия и отчета по лабораторной работе.* План-конспект занятия и отчет по лабораторной работе относится к категории «письменная работа», оформляется по правилам оформления письменных работ студентами ДВФУ.

Необходимо обратить внимание на следующие аспекты в оформлении отчетов работ:

- набор текста;
- структурирование работы;
- оформление заголовков всех видов (рубрик-подрубрик-пунктов-подпунктов, рисунков, таблиц, приложений);
- оформление перечислений (списков с нумерацией или маркировкой);
- оформление таблиц;
- оформление иллюстраций (графики, рисунки, фотографии, схемы);
- набор и оформление математических выражений (формул);
- оформление списков литературы (библиографических описаний) и ссылок на источники, цитирования.

Набор текста осуществляется на компьютере, в соответствии со следующими требованиями:

- печать – на одной стороне листа белой бумаги формата А4 (размер 210 на 297 мм.);
  - интервал межстрочный – полуторный;
  - шрифт – Times New Roman;
- размер шрифта - 14 пт., в том числе в заголовках (в таблицах допускается 10-12 пт.);
  - выравнивание текста – «по ширине»;
  - поля страницы - левое – 25-30 мм., правое – 10 мм., верхнее и нижнее – 20 мм.;
- нумерация страниц – в правом нижнем углу страницы (для страниц с книжной ориентацией), сквозная, от титульного листа до последней страницы, арабскими цифрами (первой страницей считается титульный лист, на котором номер не ставится, на следующей странице проставляется цифра «2» и т. д.).
- режим автоматического переноса слов, за исключением титульного листа и заголовков всех уровней (перенос слов для отдельного абзаца

блокируется средствами MSWord с помощью команды «Формат» – абзац при выборе опции «запретить автоматический перенос слов»).

Если рисунок или таблица размещены на листе формата больше А4, их следует учитывать как одну страницу. Номер страницы в этих случаях допускается не проставлять.

Список литературы и все приложения включаются в общую сквозную нумерацию страниц работы.

### **Критерии оценки самостоятельной работы**

Подготовка к лабораторным работам оценивается в ходе устного опроса по пятибалльной системе.

Отчеты по лабораторным работам составляются студентами индивидуально и защищаются устно, оцениваются по пятибалльной системе.

По теме для самостоятельного изучения студенты опрашиваются устно на консультациях согласно графику, оцениваются по пятибалльной системе.

#### Оценка «Отлично»

- А) Задание выполнено полностью.
- Б) Отчет/ответ составлен грамотно.
- В) Ответы на вопросы полные и грамотные.
- Г) Материал понят, осознан и усвоен.

#### Оценка «Хорошо»

- А), Б) - те же, что и при оценке «Отлично».
- В) Неточности в ответах на вопросы, которые исправляются после уточняющих вопросов.
- Г) Материал понят, осознан и усвоен.

#### Оценка «Удовлетворительно»

- А), Б) - те же, что и при оценке «Отлично».
- В) Неточности в ответах на вопросы, которые не всегда исправляются после уточняющих вопросов.
- Г) Материал понят, осознан, но усвоен не достаточно полно.

#### Оценка «Неудовлетворительно»

- А) Программа не выполнена полностью.
- Б) Устный отчет и ответы на вопросы не полные и не грамотные.
- В) Материал не понят, не осознан и не усвоен.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
**«Дальневосточный федеральный университет»**  
(ДВФУ)

---

**ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК**

**ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ**

по дисциплине **«Практикум по химии элементоорганических  
соединений»**

**Направление подготовки 04.03.01 Химия**

профиль **«Фундаментальная химия»**

**Форма подготовки очная**

**Владивосток  
2015**

**Паспорт ФОС по дисциплине «Практикум по химии  
элементоорганических соединений»**

| Код и формулировка компетенции                                                                                                                                       | Этапы формирования компетенции |                                                                                                                                                                |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>владением навыками химического эксперимента, основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических веществ и реакций (ОПК-2)</p> | Знает                          | Стандартные методы получения, идентификации и исследования свойств веществ и материалов, правила обработки и оформления результатов работы                     |
|                                                                                                                                                                      | Умеет                          | Синтезировать и исследовать элементоорганические соединения по предложенным методикам, осуществлять эксперимент по очистке и анализу полученных соединений     |
|                                                                                                                                                                      | Владеет                        | Начальными навыками экспериментальной работы в химической лаборатории;<br>Начальными навыками химических расчетов;<br>Начальными навыками исследования веществ |
| <p>знанием норм техники безопасности и умением реализовать их в лабораторных и технологических условиях (ОПК-6)</p>                                                  | Знает                          | Основные правила работы с химическими веществами и правила техники безопасности при работе в лаборатории элементоорганической химии                            |
|                                                                                                                                                                      | Умеет                          | Работать с соблюдением правил техники безопасности.<br>Оказывать первую помощь при химических ожогах и отравлении химическими веществами                       |
|                                                                                                                                                                      | Владеет                        | Навыками безопасного обращения с веществами и оборудованием. Навыками оказания первой помощи и владения индивидуальными средствами защиты                      |
| <p>владением теорией и навыками практической работы в избранной области химии (ПК-2)</p>                                                                             | Знает                          | Теоретические основы и закономерности методов синтеза и химического анализа элементоорганических соединений                                                    |
|                                                                                                                                                                      | Умеет                          | Выбирать наиболее рациональный метод осуществления синтеза и анализа                                                                                           |
|                                                                                                                                                                      | Владеет                        | Приемами и навыками работы на современном оборудовании                                                                                                         |

| п/п | Контролируемые разделы / темы дисциплины                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Коды и этапы формирования компетенций |         | Оценочные средства - наименование                                                                                      |                                 |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
|     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                       |         | текущий контроль                                                                                                       | промежуточная аттестация        |
|     | <p><b>Занятие №1.</b><br/>Техника безопасности. Общие приемы работы по элементоорганическому синтезу. Техника лабораторных работ. Подготовка растворителей и твердых реагентов.</p> <p><b>Занятия №№ 2-7.</b> Синтез исходных веществ и конечных продуктов</p> <p><b>Занятия №№ 8-10.</b> Химический и физико-химический анализ конечного продукта.</p> | ОПК-2                                 | Знает   | Проверка готовности к лабораторной работе №1. (ПР-6).                                                                  | Экзаменационные вопросы №№1 – 8 |
|     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                       | Умеет   | Проверка отчета по лабораторным работам №№2-10(ПР-6).                                                                  | Экзаменационные вопросы №№1 – 8 |
|     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                       | Владеет | Проверка готовности к лабораторной работе №11. (ПР -6).<br>Групповая дискуссия (УО-4).                                 | Экзаменационные вопросы №№1 – 8 |
| .1. | <p><b>Занятие №1.</b><br/>Техника безопасности. Общие приемы работы по элементоорганическому синтезу. Техника лабораторных работ. Подготовка растворителей и твердых реагентов.</p> <p><b>Занятия №№ 2-7.</b> Синтез исходных веществ и конечных продуктов</p> <p><b>Занятия №№ 8-10.</b> Химический и</p>                                              | ОПК-6                                 | Знает   | Проверка отчета по лабораторным работам №№2-9 (ПР -6).<br>Групповой разбор задач. (УО-4).<br>Тестовый контроль (ПР-1). | Экзаменационные вопросы №№9-15  |
|     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                       | Умеет   | Выполнение лабораторных работ №№ 2-10 и подготовка отчета по ним. (ПР -6).<br>Собеседование (УО-1).                    | Экзаменационные вопросы №№9-15  |

|    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |      |         |                                                                                         |                                           |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
|    | физико-химический анализ конечного продукта.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |      | Владеет | Групповая дискуссия. (УО-4).                                                            | Экзаменац<br>ионные<br>вопросы №№9-15     |
| 2. | <p><b>Занятие №1.</b><br/>Техника безопасности. Общие приемы работы по элементоорганическому синтезу. Техника лабораторных работ. Подготовка растворителей и твердых реагентов.</p> <p><b>Занятия №№ 2-7.</b> Синтез исходных веществ и конечных продуктов</p> <p><b>Занятия №№ 8-10.</b> Химический и физико-химический анализ конечного продукта.</p> <p><b>Занятие № 11.</b> Защита проекта.</p> | ПК-2 | Знает   | Проверка готовности к лабораторной работе №2-10.                                        | Экзаменац<br>ионные<br>вопросы №№16-28    |
|    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |      | Умеет   | Проверка отчета по лабораторным работам №№2-10, (ПР -6).                                | Экзаменац<br>ионные<br>вопросы №№16 – 28. |
|    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |      | владеет | Проверка отчета по лабораторной работе №11. (ПР -6).<br><br>Групповая дискуссия (УО-4). | Экзаменац<br>ионные<br>вопросы №№16 – 28  |

### Шкала оценивания уровня сформированности компетенций

| Код и формулировка компетенции                                                                                                                 | Этапы формирования компетенции |                                                                                                                                            | критерии                                                                                                                                                                     | показатели                                                                                                                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ОПК-2<br>- владением навыками химического эксперимента, основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических | знает (пороговый уровень)      | Стандартные методы получения, идентификации и исследования свойств веществ и материалов, правила обработки и оформления результатов работы | Методы поиска литературных источников;<br>Методы работы с научной литературой;<br>Методы неорганического и органического синтезов;<br>Методы исследования химических веществ | Знание принципов поиска литературных источников, методов работы с научной литературой;<br>Знание методов неорганического и органического синтезов, методов исследования химических веществ |
|                                                                                                                                                | умеет                          | Синтезировать и ис-                                                                                                                        | Умение                                                                                                                                                                       | Умение                                                                                                                                                                                     |

|                                                                                                                 |                           |                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| веществ и реакций                                                                                               | (продвинутой)             | следовать элементоорганические соединения по предложенным методикам, осуществлять эксперимент по очистке и анализу полученных соединений                       | применять известные методы экспериментальных исследований, умение представлять результаты исследований по изучаемой проблеме,                                                                              | синтезировать и исследовать элементоорганические соединения по предложенным методикам, осуществлять эксперимент по очистке и анализу полученных соединений                                          |
|                                                                                                                 | владеет (высокий)         | Начальными навыками экспериментальной работы в химической лаборатории;<br>Начальными навыками химических расчетов;<br>Начальными навыками исследования веществ | Владение экспериментальными методами синтеза, анализа и установления состава элементоорганических соединений                                                                                               | Владение навыками синтеза и анализа элементоорганических соединений;<br>Владение навыками химических расчетов, установления состава и строения веществ;                                             |
| ОПК-6<br>- знанием норм техники безопасности и умением реализовать их в лабораторных и технологических условиях | знает (пороговый уровень) | Основные правила работы с химическими веществами и правила техники безопасности при работе в лаборатории элементоорганической химии                            | Нормы техники безопасности;<br>Правила работы в химической лаборатории;<br>Правила обращения с веществами;<br>Правила обращения с ЛВЖ;<br>Приемы оказания первой помощи;<br>Правила пожарной безопасности; | Знание норм техники безопасности, правил работы в химической лаборатории, правил обращения с веществами.<br>Знание приемов оказания первой помощи, правил пожарной безопасности;                    |
|                                                                                                                 | умеет (продвинутой)       | Работать с соблюдением правил техники безопасности.<br>Оказывать первую помощь при химических ожогах и отравлении химическими веществами                       | Умение провести необходимые мероприятия по предотвращению и предупреждению возникновения экстренных ситуаций                                                                                               | Умение применять средства пожаротушения;<br>Умение оказывать первую помощь при кислотных, щелочных и термических ожогах;<br>Умение оказывать первую помощь при отравлении химическими соединениями. |
|                                                                                                                 | владеет (высокий)         | Навыками безопасного обращения с веществами и оборудованием.                                                                                                   | Владение всеми необходимыми средствами и методами безопасной                                                                                                                                               | Способность оказания первой помощи;<br>Способность осуществления безопасной                                                                                                                         |

|                                                                                   |                           |                                                                                                             |                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                        |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                   |                           | Навыками оказания первой помощи и владения индивидуальными средствами защиты                                | работы и оказания первой медицинской помощи при возникновении экстренной ситуации в лаборатории                               | экспериментальной работы в химической лаборатории;<br>Способность безопасного поведения при угрозе пожара.                                                                                                                             |
| ПК-2 - владением теорией и навыками практической работы в избранной области химии | знает (пороговый уровень) | Теоретические основы и закономерности методов синтеза и химического анализа элементоорганических соединений | Знание определений основных понятий предметной области исследования; знание основных понятий по методам научных исследований; | Знание теоретических и экспериментальных основ синтеза элементоорганических соединений; Знание методик элементного анализа элементоорганических соединений; Знание методов физико-химического анализа элементоорганических соединений. |
|                                                                                   | умеет (продуктивный)      | Выбирать наиболее рациональный метод осуществления синтеза и анализа                                        | Умение применять известные методы научных исследований элементоорганических соединений;                                       | Умение осуществлять практические работы в области синтеза и исследования элементоорганических соединений; Умение осуществлять теоретические исследования в области химии элементоорганических соединений.                              |
|                                                                                   | владеет (высокий)         | Приемами и навыками работы на современном оборудовании                                                      | Владение основными приемами обслуживания серийного химического оборудования, используемого при синтезе и анализе              | Навыками практической работы в области синтеза и исследования элементоорганических соединений.                                                                                                                                         |

**Методические рекомендации, определяющие процедуры оценивания результатов освоения дисциплины**



**Промежуточная аттестация студентов.** Промежуточная аттестация студентов по дисциплине проводится в соответствии с локальными нормативными актами ДВФУ и является обязательной.

К аттестации по дисциплине допускаются студенты, выполнившие все лабораторные работы и защитившие отчеты по ним.

### **Примерный перечень оценочных средств (ОС)**

#### **I. Устный опрос**

1. Экзамен (Средство промежуточного контроля) – Вопросы к экзамену

#### **Вопросы к экзамену**

1. Состояние исследований по получению элементоорганических соединений.
2. Методы синтеза отдельных классов элементоорганических соединений.
3. Методы установления строения элементоорганических соединений.
4. Применение элементоорганических соединений.
5. Объекты изучения химии элементоорганических соединений. Значение элементоорганических соединений в фундаментальном и прикладном плане. Классификация и номенклатура элементоорганических соединений.
6. Методы подготовки органических растворителей (способы очистки, осушения, перегонки).
7. Способы подготовки исходных соединений: перекристаллизация, вакуумная перегонка.
8. Применение спектральных методов для исследования структуры элементоорганических соединений.
9. Синтез и свойства органических соединений трехвалентного фосфора
10. Средние и кислые фосфиты. Методы синтеза.
11. Реакции Мелобендзкого-Сахновского, Арбузова. Физические и химические свойства органических соединений трехвалентного фосфора.
12. Реакции Арбузова, Перкова, Михаэлиса-Беккера, Кабачника-Филдса. Области применения.
13. Тиофосфиты, тритиофосфиты. Синтез и свойства.
14. Синтез и свойства органических соединений пятивалентного фосфора.
15. Методы синтеза производных фосфорной, фосфоновой, фосфиновой кислот.
16. Методы исследования физических и химических свойств фосфорной, фосфоновой, фосфиновой кислот.

17. Тиофосфорные кислоты. Методы синтеза, методы исследования физических, химических свойств.
18. Фосфины. Синтез, физические и химические свойства. Реакция Пищимуки. Фосфиноксиды. Области применения.
19. Синтез и свойства германийорганических соединений.
20. Классификация и номенклатура германийорганических соединений.
21. Методы синтеза германийорганических соединений.
22. Органил(хлоргидро, гидроксо)германы. Физические и химические свойства. Полимерные органогерманы, органогерманооксаны. Области применения.
23. Гетероцепные бор-углеродные полимеры. Синтез и свойства.
24. Карборансодержащие полимеры. Синтез и свойства.
25. Боринаты, боронаты, бораты Поликарборанилены. Синтез и свойства.
26. Гетероцепные бор-азотсодержащие полимеры. Синтез и свойства.
27. Гетероцепные бор-кислородсодержащие полимеры. Синтез и свойства.
28. Кремнийорганические соединения. Методы синтеза. Свойства.

**Текущая аттестация студентов.** Текущая аттестация студентов по дисциплине проводится в соответствии с локальными нормативными актами ДВФУ и является обязательной.

### **Примерный перечень оценочных средств (ОС)**

#### **I. Устный опрос**

1. Собеседование (УО-1) (Средство контроля, организованное как специальная беседа преподавателя с обучающимся на темы, связанные с изучаемой дисциплиной, и рассчитанное на выяснение объема знаний обучающегося по определенному разделу, теме, проблеме и т.п.) - Вопросы по темам/разделам дисциплины.

2. Групповая дискуссия (УО-4) (Групповая дискуссия – рассмотрение, анализ различных позиций, точек зрения ученых на содержание той или иной проблемы, концепции выбора путей практической реализации стоящих перед обучающимися задач.) - Тема, вопросы для обсуждения. Задания для подготовки.

#### **Вопросы к лабораторным работам №№ 1-3 (УО-1)**

1. Назовите правила техники безопасности при работе в химической лаборатории.
2. Расскажите о правилах оказания первой помощи.
3. Назовите правила пожарной безопасности при работе в химической

лаборатории.

4. Методы подготовки органических растворителей (способы очистки, осушения, перегонки).
5. Способы подготовки исходных соединений: перекристаллизация, вакуумная перегонка.

#### **Вопросы к лабораторным работам №№ 2-7(УО-1)**

1. Синтез и свойства органических соединений пятивалентного фосфора.
2. Методы синтеза производных фосфорной, фосфоновой, фосфиновой кислот.
3. Методы исследования физических и химических свойств фосфорной, фосфоновой, фосфиновой кислот.
4. Тиофосфорные кислоты. Методы синтеза, методы исследования физических, химических свойств.
5. Фосфины. Синтез, физические и химические свойства. Реакция Пицциумки. Фосфиноксиды. Области применения.
6. Синтез и свойства германийорганических соединений.
7. Классификация и номенклатура германийорганических соединений.
8. Методы синтеза германийорганических соединений.
9. Органил(хлоргидро, гидроксо)германы. Физические и химические свойства. Полимерные органогерманы, органогерманооксаны. Области применения.
10. Гетероцепные бор-углеродные полимеры. Синтез и свойства.
11. Карборансодержащие полимеры. Синтез и свойства.
12. Боринаты, боронаты, бораты Поликарборанилены. Синтез и свойства.
13. Гетероцепные бор-азотсодержащие полимеры. Синтез и свойства.
14. Гетероцепные бор-кислородсодержащие полимеры. Синтез и свойства.
15. Кремнийорганические соединения. Методы синтеза. Свойства.

#### **Вопросы к лабораторным работам №№ 8-11(УО-1)**

1. Методы установления строения элементоорганических соединений.
2. Применение спектральных методов для исследования структуры элементоорганических соединений.
3. Применение хроматографических методов для исследования структуры элементоорганических соединений.
4. Применение рентгеновских методов для исследования структуры элементоорганических соединений.
5. Применение электронной спектроскопии для исследования структуры элементоорганических соединений.

#### **Групповая дискуссия (УО-4)**

Вопросы для обсуждения на лабораторной работе № 11.

1. Соответствуют ли задачи исследования поставленным целям.
2. Является ли выбранный метод синтеза оптимальным. Соответствует ли он цели исследования.
3. Достигнута ли цель исследования.
4. Убедительно ли доказательство состава и строения полученных соединений. Какие методы использовались для этого.
5. Убедительны ли выводы, сделанные в работе.
6. Каково качество ответов на вопросы.
7. Демонстрирует ли докладчик знание литературы по данной теме.
8. Каковы качество доклада и презентации.
9. Вопросы по содержанию работы.

#### Задания для подготовки

1. Подготовить письменный отчет.
2. Подготовить доклад и презентацию доклада.
3. Подготовиться к ответам на вопросы.

#### **Требования к оформлению отчета:**

Отчет должен содержать следующие разделы:

1. Оглавление.
2. Введение.
3. Литературный обзор.
4. Обсуждение результатов.
5. Экспериментальная часть.
6. Выводы.
7. Литература.
8. Приложение (ИК-, УФ-, ЯМР- спектры и др.)

Список литературы должен быть оформлен в соответствии с ГОСТ.

#### **II. Письменные работы**

1. Тест (ПР-1) (Система стандартизированных заданий, позволяющая автоматизировать процедуру измерения уровня знаний и умений обучающегося) - Фонд тестовых заданий.

2. Лабораторная работа (ПР -6).(Средство для закрепления и практического освоения материала по определенному разделу) - Комплект лабораторных заданий представлен в приложении 3.

#### **Тестовые задания для текущей проверки**

#### **Координационные соединения:**

1. Определите степень окисления центрального атома в соединениях:

- а)  $[\text{CoCo}_3(\text{NO}_2)_4]^{4+}$ ,  $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$   
б)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ ,  $\text{Cs}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$   
в)  $[\text{Bi}(\text{SO}_3\text{S})_3]^{3-}$ ,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]$ ,  $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$   
г)  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{NCS}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+$   
д)  $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{SO}_3)_3]$ ,  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]^{2+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$   
е)  $[\text{Co}(\text{CO}_3)_2(\text{NO}_2)_2]^{3-}$ ,  $\text{Rb}_2[\text{Al}(\text{NO}_3)_5]$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$

2. Составьте названия следующих комплексов:

- а)  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[\text{SiF}_6]^{2-}$   
б)  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ ,  $[\text{SbS}_4]^{3-}$   
в)  $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$   
г)  $[\text{Os}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{HgI}_4]^{2-}$   
д)  $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NCS})_3]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[\text{AuBr}_4]^-$   
е)  $[\text{W}(\text{CO})_6]$ ,  $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}]$ ,  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

3. Составьте названия следующих комплексов:

- а)  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ,  $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$   
б)  $[\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ ,  $[\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ ,  $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$   
в)  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ ,  $[\text{Pt}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_4]$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ ,  $[\text{TaF}_7]^{2-}$   
г)  $[\text{Re}_3\text{Cl}_9]$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{HgI}_3]^-$   
д)  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ ,  $[\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{SO}_4]$ ,  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ ,  $[\text{NiF}_6]^{3-}$   
е)  $[\text{Rh}_2(\text{CO})_8]$ ,  $(\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2)$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

4. Составьте названия следующих комплексов:

- а)  $[\text{V}(\text{CO})_6]$ ,  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{ICl}_2]^+$ ,  $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ ,  $[\text{Re}(\text{Cl}_{12})]^{3-}$   
б)  $[\text{Ru}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ ,  $[\text{Nb}_2\text{F}_{11}]^-$   
в)  $[\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{ClF}_2]^+$ ,  $[\text{As}(\text{OH})\text{F}_5]$ ,  $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$   
г)  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ ,  $[\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Hg}(\text{S})_2]^{2-}$ ,  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$   
д)  $[\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ ,  $[\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{BrF}_4]^+$ ,  $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$ ,  $[\text{Bi}(\text{SO}_3\text{S})_3]^{2-}$   
е)  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ ,  $[\text{Ti}_2(\text{N}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4]$ ,  $[\text{ClF}_6]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$

5. Составьте названия комплексных соединений:

- а)  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$ ,  $\text{Na}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2]$ ,  $\text{Rb}[\text{SeOF}_5]$   
б)  $[\text{PtH}_2\text{O}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$ ,  $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{NO}_2)_2]$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2][\text{Sb}^{\text{V}}\text{Cl}_6]$ ,

$\text{NH}_4[\text{TeOF}_5]$

- в)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$ ,  $\text{K}_2\text{Sr}[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{NH}_3(\text{OH})\text{Cl}_2]$ ,  $\text{Rb}_2[\text{CrCl}_5\text{O}]$   
г)  $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ ,  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Ru}(\text{py})_2(\text{CO})_2\text{I}_2]$ ,  $\text{NH}_4[\text{CrCl}_4\text{O}]$   
д)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_3$ ,  $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CrO}_4)_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Ag}[\text{CrOF}_4]$   
е)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{HSO}_4$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$ ,  $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]$ ,  $\text{K}[\text{Cr}(\text{I})\text{O}_3]$

6. Составьте названия комплексных соединений:

- а)  $[\text{CoH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]_3$ ,  $(\text{NH}_4)_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ,  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ ,  $\text{Xe}[\text{TaF}_6]_2$   
б)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{I})\text{Br}]\text{CO}_3$ ,  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ ,  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ,  $\text{Ga}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Br}_4]$

в)  $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{OH})_6]\text{Br}_3$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$ ,  $\text{Na}_3[\text{FeNH}_3(\text{CN})_5]$ ,  $\text{Ga}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$

г)  $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{NCS}$ ,  $\text{Ag}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2][\text{Sb}^{\text{V}}\text{Cl}_6]$ ,

$\text{In}[\text{In}^{\text{III}}\text{Br}_4]$

д)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{PO}_4]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_6]$ ,  $\text{In}[\text{In}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$

е)  $[\text{Pt}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Br}]_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Sb}^{\text{V}}\text{Cl}_6]_2$ ,  $\text{H}_3\text{O}[\text{SbF}_6]$

**8. Составьте формулы следующих комплексов:**

а) трихлоротрипиридинродий

пента(циано-С)амминферрат(II)-ион

катион бис(тиоцианато-N)бис(этилендиамин)хрома(III)

б) дихлоротетрапиридинникель

трибромотриаквакадмат(II)-ион

катион нитропентаамминкобальт(III)

в) диацетатодипиридинцинк

дигидроксодиоксалатоманганат(IV)-ион

катион триамминтриаквакобальта(III)

г) трихлоротриамминиридий

тетратиостибат(V)-ион

катион динитробис(этилендиамин)кобальта(III)

д) дихлоронитрозилпиридинплатина

**Химия элементоорганических соединений:**

1. (75%) РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГИДРОГАЛОГЕНОРГАНИЛ-ГЕРМАНОВ В РЕАКЦИЯХ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПАДАЕТ В РЯДУ

1)  $\text{R}_3\text{HGeCl}_2 > \text{R}_2\text{HGeCl} > \text{R}_3\text{GeH} > \text{HGeCl}_3$

2)  $\text{HGeCl}_3 > \text{R}_3\text{HGeCl}_2 > \text{R}_2\text{HGeCl} > \text{R}_3\text{GeH}$

3)  $\text{R}_2\text{HGeCl} > \text{R}_3\text{HGeCl}_2 > \text{R}_3\text{GeH} > \text{HGeCl}_3$

4)  $\text{R}_3\text{GeH} > \text{R}_3\text{HGeCl}_2 > \text{R}_2\text{HGeCl} > \text{HGeCl}_3$

2. (75%) ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  $\text{R}_3\text{GeH}$  С КЕТОНАМИ ПРИВОДИТ К

1)  $\text{R}_3\text{Ge-O-GeR}_3 + \text{H}_2\text{CR}'\text{R}''$

2)  $\text{R}_3\text{Ge-O-CHR}'\text{R}''$

3)  $\text{R}_3\text{Ge-C(OH)R}'\text{R}''$

4)  $\text{R}_2\text{Ge-C(OR)R}'\text{R}'' + \frac{1}{2}\text{H}_2$

3. (75%) РЕАКЦИЯ  $\text{GeCl}_4 + \text{R}_4\text{Ge}$  ПРОТЕКАЕТ С ОБРАЗОВАНИЕМ

1)  $\text{Ge} + 4\text{RCl}$

2)  $\text{Cl}_3\text{Ge-GeR}_3 + \text{RCl}$

3)  $\text{R}_3\text{Ge-GeR}_3 + \text{Cl}_2 + \text{RCl}$

4)  $\text{R}_2\text{GeCl}_2$

4. (75%) РЕАКЦИЯ  $\text{H}_3\text{GeCl} + \text{H}_2\text{NR} \rightarrow$  ПРОТЕКАЕТ С ОБРАЗОВАНИЕМ

1)  $\text{GeH}_4 + \text{Cl}_2\text{NR}$

2)  $\text{H}_3\text{Ge-NHR} + \text{HCl}$



5. (75%) СОЕДИНЕНИЯ  $\text{R}_2\text{P(O)H}$  ОТНОСЯТСЯ К КЛАССУ ПО КОСО-  
ЛАПОВУ

1) фосфатов

2) фосфиноксидов

3) фосфитов

4) фосфинов

6. (75%) СОЕДИНЕНИЯ  $(\text{RO})_2\text{PSSH}$  ОТНОСЯТСЯ К КЛАССУ

1) фосфонатов

2) фосфитов

3) фосфинатов

4) тиофосфатов

7. (75%) СОЕДИНЕНИЕ  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{P(S)SH}$  НОСИТ НАЗВАНИЕ

1) О,этил-фенилтиофосфит

2) О-этил,фенилдитиофосфонат

3) фенил,этилфосфат

4) О-этил,фенилфосфинат

8. (75%) СОЕДИНЕНИЕ  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$  ОТНОСИТСЯ К КЛАССУ

1) фосфатов

2) фосфоратов

3) фосфинатов

4) фосфоранов

9. (75%) СОЕДИНЕНИЕ  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P=O}$  ОТНОСИТСЯ К КЛАССУ

1) фосфонатов

2) фосфиноксидов

3) фосфоринанов

4) фосфитов

10. (75%) СОЕДИНЕНИЕ  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{Me})\text{P(O)SCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  НАЗЫВА-  
ЕТСЯ

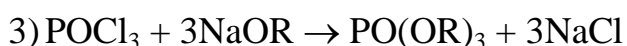
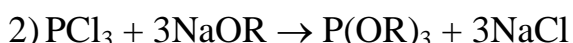
1) О-этил,метилтиоэтилдиметиламинофосфат

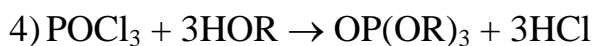
2) О-этил,S(β-диметиламино)этилметилфосфонат

3) О-этил,S(β-диметиламино)этилметилфосфинат

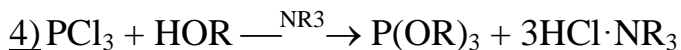
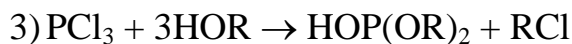
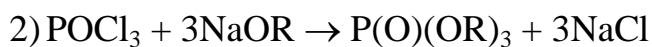
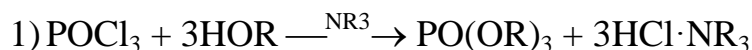
4) О-этил,S(β-диметиламино)этил,метилфосфин

11. (75%) РЕАКЦИЕЙ АРБУЗОВА ЯВЛЯЕТСЯ

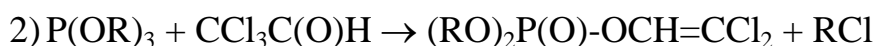
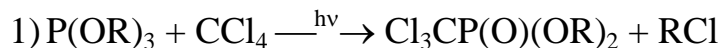




12. (75%) РЕАКЦИЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ СРЕДНИХ ФОСФИТОВ ЯВЛЯЕТСЯ



13. (75%) РЕАКЦИЕЙ ПЕРКОВА ЯВЛЯЕТСЯ



14. (75%) НАЗВАНИЕ  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$

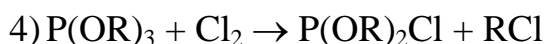
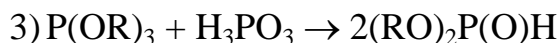
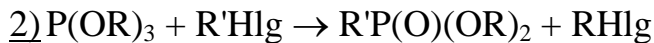
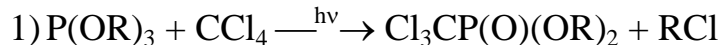
1) О,О,дибутилфосфиноксид

2) О,О,дибутилфосфит

3) О,О,дибутилфосфонит

4) О,О,дибутилфосфинит

15. (75%) ПЕРЕГРУППИРОВКА АРБУЗОВА ПРОТЕКАЕТ ПО СХЕМЕ



16. (75%) ПЕРЕГРУППИРОВКА АРБУЗОВА ПРОТЕКАЕТ ЧЕРЕЗ ОБРАЗОВАНИЕ ИНТЕРМЕДНАТА

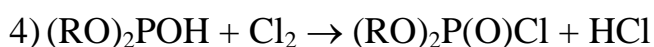
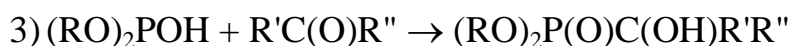
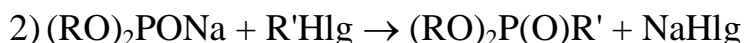
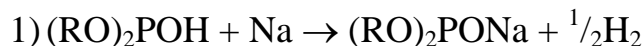
1) фосфоранового типа

2) фосфоренанового типа

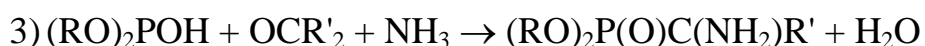
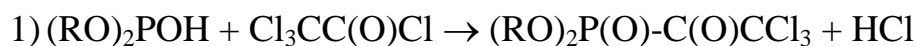
3) квазифосфониевого типа

4) фосфатного типа

17. (75%) РЕАКЦИЯ МИХАЭЛИСА-БЕККЕРА ПРОТЕКАЕТ ПО СХЕМЕ



18. (75%) РЕАКЦИЯ КАБАЧНИКА-ФИЛДСА ПРОТЕКАЕТ ПО СХЕМЕ







19. (75%) РЕАКЦИЯ  $(RO)_2POH + S_2Cl_2$  ПРОТЕКАЕТ С ОБРАЗОВАНИЕМ ФОС

- 1)  $(RO)_2P(O)Cl$
- 2)  $(RO)_2P(O)SCl$
- 3)  $(RO)_2P(O)SSP(O)(OR)_2$
- 4)  $(RO)_2P(S)-O-P(S)(OR)_2$

20. (75%) РЕАКЦИЯ  $(RO)_2POH$  С СЕРОЙ ПРОТЕКАЕТ С ОБРАЗОВАНИЕМ ФОС

- 1)  $(RO)_2PSH$
- 2)  $(RO)_2P(O)-S-P(O)(OR)_2$
- 3)  $(RO)_2P(S)OH$
- 4)  $(RS)_2PSH$

21. (75%) РЕАКЦИЯ  $(RO)_2POH$  С  $R'MgX$  ПОСЛЕ ГИДРОЛИЗА ПРОТЕКАЕТ С ОБРАЗОВАНИЕМ ФОС

- 1)  $R'_3P$
- 2)  $R'_2POH$
- 3)  $(RO)_2PR'$
- 4)  $(RO)_2PH$

22. (75%) РЕАКЦИЯ  $H_3PO_3$  С НЕДОСТАТКОМ  $ROH$  ПРОТЕКАЕТ С ОБРАЗОВАНИЕМ ФОС

- 1)  $ROP(OH)_2$
- 2)  $(RO)_2POH$
- 3)  $(RO)_3P$
- 4)  $(RO)_3PO$

23. (75%) РЕАКЦИЯ  $PCl_3$  С  $3HSR$  ПРОТЕКАЕТ С ОБРАЗОВАНИЕМ ФОС

- 1)  $P(SR)_3$
- 2)  $P(SR)_2Cl$
- 3)  $(RS)_2PSH$
- 4)  $(RS)_2P(S)SH$

24. (75%) ПЕРЕГРУППИРОВКА ПРОТЕКАЕТ ПО СХЕМЕ

- 1)  $(RS)_3P + R'XZ \rightarrow (RS)_2P(S)R' + RX$
- 2)  $(RS)_3P + R'X \rightarrow (RS)_2PX + R'SR$
- 3)  $(RS)_3P + RX \rightarrow (RS)_2PSR' + RX$
- 4)  $(RS)_3P + 2R'X \rightarrow (RS)_2P(S)SR' + RX + \frac{1}{2}X_2$

25. (75%) РЕАКЦИЯ ДИАЛКИЛХЛОРОФОСФИТА С СЕРОВОДОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ АМИНА ПРИВОДИТ К ОБРАЗОВАНИЮ ФОС

- 1)  $(RO)_2P(S)Cl$

2)  $(\text{RO})_2\text{PSH}$

3)  $(\text{RO})_2\text{PSCl}$

4)  $(\text{RO})_2\text{PH}$

**Лабораторные работы представлены в приложении 3**

**Требования к оформлению отчета по лабораторной работе:**

Отчет должен содержать следующие разделы:

1. Оглавление.
2. Введение.
3. Литературный обзор.
4. Обсуждение результатов.
5. Экспериментальная часть.
6. Выводы.
7. Литература.
8. Приложение (ИК-, УФ-, ЯМР- спектры и др.)

Список литературы должен быть оформлен в соответствии с ГОСТ.

Теоретической базой для выполнения практикума являются знания по химии элементоорганических соединений, элементоорганическим ВМС, координационным соединениям.

**Критерии оценки знаний умений и навыков при текущей проверке**

**I. Оценка устных ответов:**

**Отметка "Отлично"**

1. Дан полный и правильный ответ на основе изученных теорий.
2. Материал понят и изучен.
3. Материал изложен в определенной логической последовательности, литературным языком.
4. Ответ самостоятельный.

**Отметка "Хорошо"**

- 1, 2, 3, 4 – аналогично отметке "Отлично".
5. Допущены 2-3 незначительные ошибки, исправленные по требованию учителя, наблюдалась "шероховатость" в изложении материала.

**Отметка "Удовлетворительно"**

1. Учебный материал, в основном, изложен полно, но при этом допущены 1-2 существенные ошибки (например, неумение применять законы и теории к объяснению новых фактов).

2. Ответ неполный, хотя и соответствует требуемой глубине, построен несвязно.

**Отметка "Неудовлетворительно"**

1. Незнание или непонимание большей или наиболее существенной части учебного материала.

2. Допущены существенные ошибки, которые не исправляются после уточняющих вопросов, материал изложен несвязно.

**II. Оценка письменных работ:**

Критерии те же. Из оценок за каждый вопрос выводится средняя итоговая оценка за письменную работу.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
**«Дальневосточный федеральный университет»**  
(ДФУ)

---

**ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК**

**Методические указания**

**по дисциплине «Практикум по химии элементоорганических соединений»**

**Направление подготовки 04.03.01 Химия**

**профиль «Фундаментальная химия»**

**Форма подготовки очная**

**Владивосток  
2015**

УДК 546  
ББК 24.1  
А53

Учебное пособие подготовлено на кафедре  
общей, неорганической и элементоорганической химии ДВФУ

*Рецензент:*

Медков М.А., заведующий лабораторией переработки минерального сырья  
Института химии ДВО РАН, доктор химических наук

А53 **Аликовский, А.В.** Синтез элементоорганических соединений: Учебное пособие / А  
[Электронный ресурс]. – Электрон. дан. – Владивосток : Издательский дом Изд-  
во Дальневост. федерал. ун-та, 2013. – Режим доступа: - Загл. с экрана 72 с.  
ISBN 978-5-7444-2486-2

Учебное пособие составлено преподавателями кафедры общей, неорганической  
и элементоорганической химии Школы естественных наук ДВФУ. В нем приводится  
общая характеристика элементоорганических соединений, приведена их  
классификация, описаны способы получения и химические свойства. Для контроля  
освоения материала в пособие включены вопросы для самоподготовки.

Учебное пособие рекомендовано студентам химических факультетов,  
изучающих основы химии элементоорганических соединений.

***Работа выполнена при финансовой поддержке Научного фонда ДВФУ  
(проект № 12-03-1302-м-17/13)***

УДК 546  
ББК 24.1

## Оглавление

|                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение .....                                                                          | 47 |
| Органические соединения кремния .....                                                   | 51 |
| Некоторые сведения из истории кремнийорганических соединений .....                      | 52 |
| Номенклатура кремнийорганических соединений.....                                        | 53 |
| Характеристика устойчивости связи кремний–углерод .....                                 | 55 |
| Получение кремнийорганических соединений.....                                           | 58 |
| Соединения кремния с галоидами.....                                                     | 59 |
| Тетрагалоидсиланы .....                                                                 | 60 |
| Другие тетрагалоидсиланы .....                                                          | 61 |
| Моно-, ди- и тригалоидсиланы .....                                                      | 62 |
| Способы получения и химические свойства органилсиланов .....                            | 64 |
| Способы получения и химические свойства тетраалкил(тетраарил)силанов .....              | 65 |
| Способы получения и химические свойства алкокси(арокси)силанов... ..                    | 66 |
| Методы синтеза алкокси(арокси)силанов: .....                                            | 66 |
| Синтез гидроксопроизводных органилсиланов формулы $R_nSi(OH)_{4-n}$ ... ..              | 67 |
| Полигетеросилоксаны .....                                                               | 72 |
| Способность элементов к образованию полимеров с ковалентным типом связи.....            | 72 |
| Способы получения полигетеросилоксанов .....                                            | 73 |
| Метод гидролитической поликонденсации или согидролиз .....                              | 73 |
| Метод гетерофункциональной поликонденсации .....                                        | 74 |
| Метод взаимодействия органилсиланолятов щелочных металлов с галогенидами металлов. .... | 75 |
| Метод расщепления силоксановой связи. ....                                              | 76 |
| Метод механохимической активации. ....                                                  | 78 |
| Структура и свойства полиметаллоорганосилоксанов .....                                  | 78 |
| Органические производные германия .....                                                 | 85 |
| Оловоорганические соединения.....                                                       | 92 |
| Способы получения оловоорганических соединений.....                                     | 92 |
| Свойства оловоорганических соединений .....                                             | 95 |
| Список литературы .....                                                                 | 97 |

## Введение

Химия элементоорганических соединений зародилась в середине 19 века. Вначале она не имела четких границ. Большое значение в формировании этого раздела химии в самостоятельную науку сыграла серия монографий (энциклопедических) под общим названием «Методы элементоорганической химии» и общей редакцией А.Н. Несмеянова, состоящая из 12 томов.

Практически все элементы периодической системы (кроме инертных газов) способны образовывать связь с атомом углерода. Соединения, в которых атом углерода непосредственно связан с атомом элемента, кроме так называемых «органогенов», называют элементоорганическими. Они составляют особую область химической науки - элементоорганическую химию, которая находится на границе между органической и неорганической химией. При этом соединения углерода с элементами, называемыми «органогенами» (C, H, O, N, S, P, Cl, Br, I, F) считают просто органическими.

По характеру связи «углерод-элемент» (C-Э) элементоорганические соединения делятся на две группы: производные непереходных и переходных элементов. Непереходные элементы образуют с атомом углерода типичные  $\sigma$ -связи за счет электронов внешней оболочки, т.е. *s* и *p*-электронных орбиталей. Их внутренние оболочки содержат максимальное количество электронов (2,8,18) и участие в образовании связей не принимают,  $\sigma$ -связи атома углерода с непереходными элементами непрочные, и поэтому соответствующие соединения неустойчивы. Особенно малоустойчивы соединения алифатического ряда. Производные ароматического ряда более стабильны.

Из переходных элементов наиболее важное значение для химии элементоорганических соединений имеют *d*-элементы, характеризующиеся, как правило, наличием недостроенных предпоследних оболочек с вакантными *d*-орбиталями. Последние могут участвовать в образовании связей, что делает соединения этого ряда достаточно прочными. Такие элементы как Co, Ni, Fe, Cr, V, Mn и др. образуют устойчивые  $\pi$ -комплексы за счет донорно-акцепторного и дативного взаимодействий.

Наиболее изучены соединения углерода с непереходными элементами. У этих соединений  $\pi$ -связь C-Э, в зависимости от природы непереходных элементов, может сильно различаться по своей полярности (от ковалентной неполярной связи до полярной и даже - ионной). Исходя из этого, все элементоорганические соединения непереходных элементов можно разделить на три группы:

1. Соединения элементов с большей электроотрицательностью чем углерод. Например, в органических производных фосфора, мышьяка и др. электронная плотность связи в результате поляризации смещена в сторону

атома элемента:  $C^{\delta+} - E^{\delta-}$

2. Соединения элементов с меньшей электроотрицательностью, чем у углерода. В качестве элемента выступают активные металлы - литий, натрий, калий, магний, кальций, алюминий и др. В этом случае электронное облако смещено сторону углерода:  $C^{\delta+} \leftarrow E^{\delta-}$ . Эти соединения называются металлоорганическими соединениями.

3. Соединения с неполярной или малополярной связью C-E. Такую связь с углеродом образуют кремний, бор, германий, цинк, кадмий, ртуть и др. Таким образом, химическое поведение элементоорганических соединений может быть различным. Одни из них довольно инертные соединения, а другие - высокореакционноспособные.

Большинство элементоорганических соединений имеют ковалентные связи C-E. Такие соединения летучи и растворимы в органических растворителях. Электроположительные элементы (типичные металлы) образуют металлоорганические соединения с сильно полярными связями. Они не летучи и нерастворимы в органических растворителях. Встречаются и соединения с ионными связями. Наглядной является предложенная Л. Полингом характеристика химических связей по степени ионности:

Чем выше ионность связи, тем более реакционноспособным является элементоорганическое соединение. Так, если калий- и натрийорганические соединения бурно реагируют с водой и с двуокисью углерода, самовоспламеняются на воздухе, то свинец- и ртутьорганические соединения ведут себя как типичные ковалентные соединения - относительно летучи, растворимы в неполярных растворителях, сравнительно устойчивы на воздухе, растворимы в воде.

Атом металла, включенный в связь C-E, всегда является объектом нуклеофильной атаки, а атом углерода, несущий отрицательный заряд, подвержен воздействию электрофила.

Металлоорганические соединения по своему строению делятся на простые, например:  $(C_2H_5)_2Hg$ ,  $(CH_3)_2Zn$  и смешанные  $C_2H_5MgBr$ ,  $C_6H_5HgCl$ .

В одно соединение могут входить несколько атомов элементов, одинаковых или разных, связанных между собой непосредственно  $(C_6H_5)_3Ge - Sn(CH_3)_3$ ,  $(C_6H_5)_3Si - Hg - Si(C_6H_5)_3$ , или через атомы углерода:  $C_6H_5Al(CH_3) - CH_2 - CH_2 - As(CH_3)_2$ .

**Номенклатура.** Названия металлоорганических соединений складываются из названия органического радикала, связанного с металлом, и названия металла. Например:  $CH_3Na$  - метилнатрий,  $(C_2H_5)_2Hg$  - диэтилртуть,  $C_2H_5MgBr$  - этилмагнийбромид (или бромистый этилмагний),  $C_6H_5HgOCOCH_3$  - фенилмеркурацетат.



Неметаллические элементоорганические соединения рассматриваются как производные гидридов - элементов, в которых некоторые или все атомы водорода замещены органическими радикалами, например  $(\text{CH}_3)_3\text{Bi}$  триметилвисмутин,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$  - триметилсилан,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$  - диметилсилан,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  - триметилхлорсилан,  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$  -- диметилдихлорстаннан  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeH}$  – трифенилгерман.

Чистые металлоорганические соединения в большинстве случаев жидкости, перегоняющиеся без разложения. Натрий- и магнийорганические соединения при нагревании разлагаются. Благодаря своей летучести металлоорганические соединения были применены для определения атомного веса и валентности различных металлов (Al, Sn, Pb). Как это делается? Получают органическое соединение металла, очищают перегонкой и делают анализ на количественное содержание углерода и водорода, затем рассчитывают валентность металла.

Связь атома металла с углеродом малопрочна, в результате чего металл легко уступает свое место другим атомам или радикалам.

Невозможно представить современную органическую химию без использования элементоорганических соединений. Большая реакционная способность элементоорганических соединений позволяет использовать их для получения ряда веществ. Особенно большое значение для органического синтеза имеют соединения лития и магния.

Металлоорганические соединения сыграли большую роль в развитии органической химии, особенно в развитии синтетических методов. Трудями А.М. Бутлерова, А.М. Зайцева, Е.Е. Вагнера, Ф.Ф. Бельштейна, С.Н. Реформатского, П.П. Шорыгина и их учеников во второй половине 19 века были разработаны методы получения кетонов, третичных и вторичных спиртов и некоторых металлоорганических соединений.

Смешанные магнийорганические соединения, впервые изученные В. Гриньяром, имеют для органических синтезов исключительное значение. С их помощью могут быть получены вещества, принадлежащие к самым разнообразным классам органических соединений (углеводороды, спирты, эфиры, кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты, сложные эфиры, нитрилы).

Виктор Гриньяр - знаменитый французский химик-органик (1871 - 1935 г.). Он взял за основу известную реакцию Зайцева - взаимодействие йодистых алкилов с цинком и заменил цинк магнием, используя в качестве растворителя безводный серный эфир. Этим область применения металлоорганических соединений значительно расширилась, так как магний является более активным металлом и может реагировать не только с йодистыми (как цинк), но и бромистыми и хлористыми алкилами и арилами. В 1912 году В. Гриньяру за открытие магнийорганических соединений была присуждена Нобелевская пре-

мия.

Особое место среди металлоорганических соединений принадлежит тетраэтилсвинцу. Применение этого вещества в качестве весьма эффективного антидетонатора (снижающее детонации в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания) привело к созданию в ряде стран производств большой мощности.

Самое крупнотоннажное производство элементоорганических соединений - кремнийорганическое производство, которое дает силиконовые каучуки с уникальными свойствами, лаки, гидрофобизаторы строительных материалов, тканей, стекла и т.д., силиконовые масла, электротехнические изделия. Для защиты материальных объектов от биологического повреждения и обрастания (кораблей, гидросооружений, медицинского оборудования и т.д.) применяют в больших количествах оловоорганические соединения.

Элементоорганические соединения имеются и в нашем организме. Элемент может присутствовать в разных формах: в виде соединений с ковалентной связью С-М, в составе комплексных соединений и в ионном виде. Некоторые из них играют очень важную роль - это калий, натрий, кальций, магний, железо. Другие присутствуют индифферентно, т.е. не оказывают заметного влияния. А некоторые элементы оказывают губительное действие на живой организм. Исходя из литературных данных, можно выделить несколько наиболее токсичных элементов: бериллий, ртуть, кадмий, свинец, сурьма, селен, теллур, медь, никель, ванадий, цинк, мышьяк, висмут и некоторые другие.

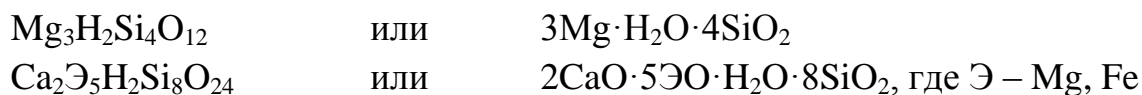
#### **Вопросы для самоподготовки:**

1. Какие соединения относятся к элементоорганическим?
2. Некоторые элементы называют органогенами. Назовите их.
3. В чем разница между переходными и непереходными элементами?
4. По какому признаку делятся элементоорганические соединения в зависимости от поляризации связи С-Э?
5. Дайте характеристику элементоорганическим соединениям в зависимости от ионности связи С-Э.
6. Как строится название элементоорганического соединения в зависимости от ионности элемента? Приведите примеры.
7. Какова роль элементоорганических соединений в развитии органической химии?
8. Применение элементоорганических соединений в народном хозяйстве.
9. Что Вы знаете о токсичности элементоорганических соединений?

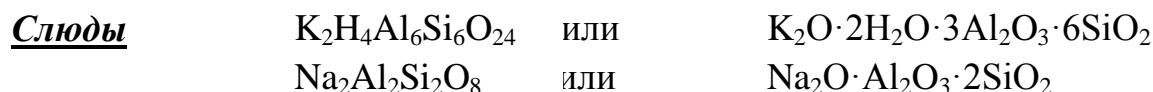
## Органические соединения кремния

Кремний является одним из самых распространенных элементов в земной коре. Чаще всего кремний входит в состав силикатов и алюмосиликатов (16.7% от общего числа атомов в земной коре).

К силикатам относится тальк, состав которого можно описать следующими формулами:



Основными представителями алюмосиликатов являются



Кремнийорганические соединения — соединения, в молекулах которых имеется связь между атомами кремния и углерода. Кремнийорганические соединения иногда называют силиконами, от латинского названия кремния «силициум». В природе существует очень незначительное количество органических производных кремнийорганических соединений.

Некоторые свойства и строение кремнийорганических соединений схожи со свойствами органических соединений, однако, различия между ними весьма существенны. Различия в свойствах и реакционной способности органических соединений и их внешних аналогов – кремнийорганических соединений – связаны со специфическими особенностями строения атома кремния. Кремний, являясь элементом 4 группы, занимает среднее положение между неметаллом – углеродом и остальными металлами этой группы.

Относительная атомная масса кремния равна 28.09, известны его изотопы с массой 29 и 30. Число электронов равно 14, формула  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ . Весьма существенное отличие атома кремния от атома углерода – это наличие свободных d-орбиталей, что приводит при валентности, равной четырем, к координационному числу, равному пяти и шести.

Электроотрицательность атома кремния равна 1.8, что значительно ниже, чем у углерода (2.5). Благодаря этому у атома кремния более высокая, чем у атома углерода, энергия связи с элементами, обладающими высокой электроотрицательностью, например:

| Связь                   | Si–O  | C–O  | Si–Cl | C–Cl | Si–F  | C–F   |
|-------------------------|-------|------|-------|------|-------|-------|
| Энергия связи ккал/моль | 108.0 | 85.5 | 90.3  | 77.9 | 134.0 | 116.0 |
| Длин                    | 1.64  |      | 2.03  |      | 1.58  |       |

|              |  |  |  |  |  |  |
|--------------|--|--|--|--|--|--|
| <i>a</i>     |  |  |  |  |  |  |
| <i>связи</i> |  |  |  |  |  |  |
| <i>E</i>     |  |  |  |  |  |  |

Энергия связи атома кремния с элементами, обладающими малой электроотрицательностью, ниже, чем энергия связи атома углерода с теми же элементами:

| <i>Связь</i>                      | Si–<br>C | C–C  | Si–<br>H | C–H  |
|-----------------------------------|----------|------|----------|------|
| <i>Энергия связи</i><br>ккал/моль | 75.0     | 83.0 | 80.0     | 98.0 |

Кроме того, в связи Si–H водород ( $\Theta = 2.1$ ) является отрицательно заряженным, а в связи C–H – положительно заряженным. Поэтому в результате меньшей электроотрицательности атома кремния по сравнению с атомом углерода и большей поляризуемости его электронной оболочки связь Si–X в кремнийорганических соединениях ( $X = \text{Hal}, \text{O}, \text{N}, \text{S}$ ) обладает более высокой реакционной способностью, чем связь C–H в аналогичных соединениях.

#### **Некоторые сведения из истории кремнийорганических соединений**

Химия кремнийорганических соединений развивается скачкообразно. Первое соединение, содержащее кремний и углерод, - этиловый эфир ортокремневой кислоты - было получено французским ученым Эбельменом в 1844 г. Позднее, в 1963 г., Фридель и Крафтс синтезировали первое кремнийорганическое соединение со связью Si–C - тетраэтилсилан. В начале развития химии кремнийорганических соединений, кремний, как ближайший аналог углерода, привлекал большое внимание исследователей. Казалось, что на основе кремния можно создать толь же широкую область химической науки, как органическая химия. Но, выяснилось, что кремний не образует подобно углероду стабильных цепей молекул из последовательно соединенных атомов Si, и поэтому интерес к органическим производным кремния сразу упал. Однако развитие химии высокомолекулярных соединений не могло ограничиться только использованием углерода и органогенных элементов (кислорода, галогенов, азота, серы) для построения молекул полимеров; оно, естественно, было устремлено к вовлечению других элементов Периодической системы. Это было продиктовано рядом соображений, по которым предполагалось, что замена углерода в основной цепи молекулы на другие элементы приведет к радикальному изменению свойств полимера.

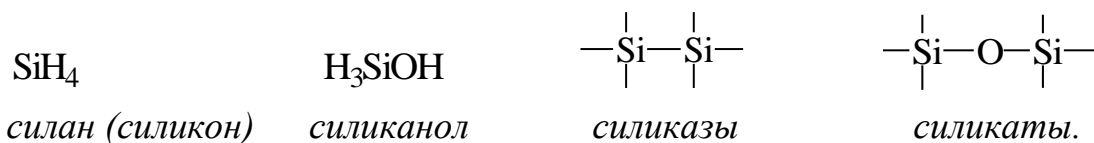
Кремний был первым элементом, использованным К. А. Андриановым (1937 г.), а чуть позже М. М. Котоном (1939 г.) для построения неорганических главных цепей больших молекул, состоящих из чередующихся атомов кремния и кислорода и обрамленных органическими радикалами. Так появился новый класс кремнийорганических полимеров, известный теперь под названием полиорганосилоксанов, силоксанов или силиконов. Таким образом, советские исследователи впервые показали возможность применения кремнийорганических соединений (силиконов) для синтеза полимеров с неорганическими цепями молекул и боковыми органическими группами. Этот этап стал поворотным в химии кремнийорганических полимеров и послужил началом интенсивных исследований не только кремнийорганических полимеров, но и других элементоорганических высокомолекулярных соединений,

В США первые сообщения о полиорганосилоксанах появились в 1941 г. (Ю. Рохов). В предисловии к русскому изданию книги Ю. Рохова, Д. Херда и Р. Льюиса "Химия металлоорганических соединений" (1963 г.) Ю. Рохов писал: "Как один из последователей фундаментальных работ К. А. Андрианова и Л. М. Котона в области химии кремний органических соединений, я полностью признаю успехи русских ученых в области синтеза и изучения металлоорганических соединений".

В последнее время к элементоорганическим полимерам проявляется большой интерес со стороны различных отраслей хозяйства, особенно машино- и аппаратостроения, авиации и ракетной техники; при этом самые высокие требования предъявляются к термической стабильности полимеров.

### Номенклатура кремнийорганических соединений

Принципы классификации и номенклатуры кремнийорганических соединений. Так, еще в 1905 году была предложена номенклатура, в основу которой было положено обозначение формулы силана  $\text{SiH}_4$ , названного силиконом:



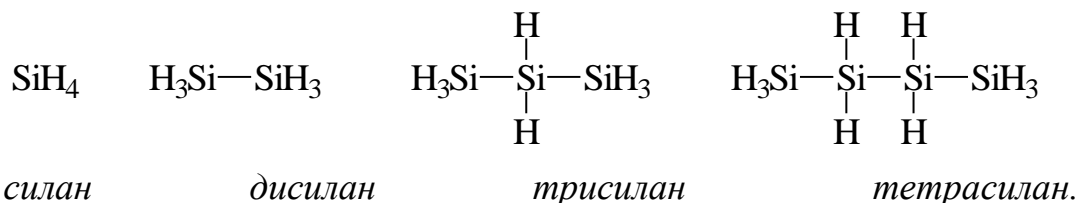
Позднее Шток А. в 1916 году было предложил ввести в основу номенклатуры кремневодороды (например: силикопропан  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiH}_3$ ). В 1944 американская комиссия по терминологии (Sauer R) ввела в обиход названия, где приставка "силико" заменяется на "сил", и далее названия строятся по женеvской номенклатуре. В 1950 году Крешков А.П. уточнил номенклатуру кремнийорганических соединений (например, название соединения  $\text{>Si-N<}$  "силазин" было изменено на термин "силазан"). Для большого числа групп неорганического характера были предложены названия типа:



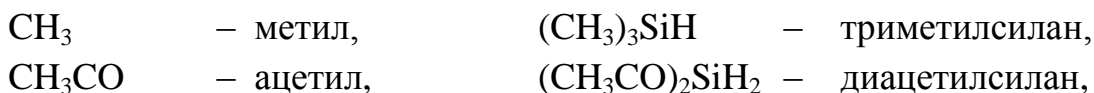
силилидин дисилазаниламино дисилазанокси дисиланиламино.

В настоящее время принята классификация и номенклатура ИЮПАК, в основу которой положены названия простейших (первых) соединений того или иного класса. По номенклатуре ИЮПАК, соединения с одним атомом кремния (Si) рассматривают как производные силана (SiH<sub>4</sub>), указывая все связанные с атомом Si заместители, кроме атомов H, например, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>-диметилхлорсилан, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>-3,3,3-трифторпропил-трихлорсилан.

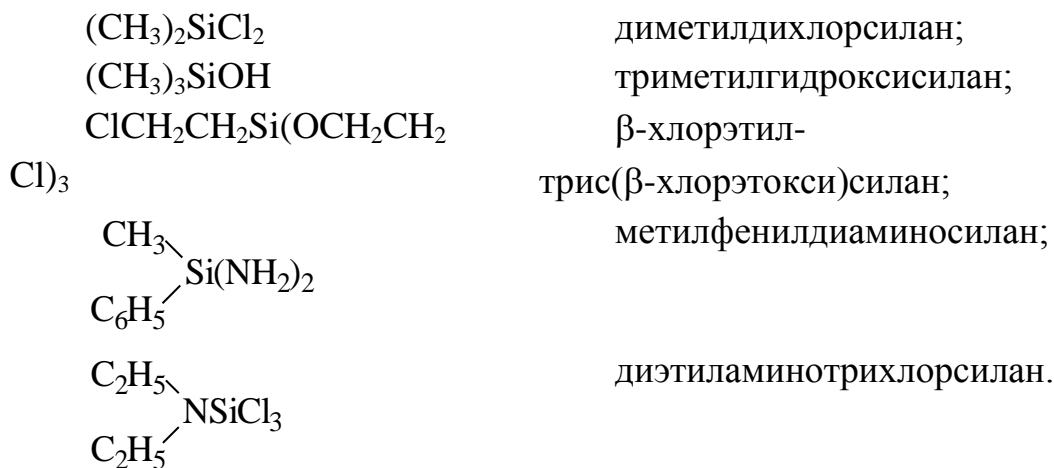
По числу атомов кремния соединения классифицируются по принципу названия неорганических соединений:



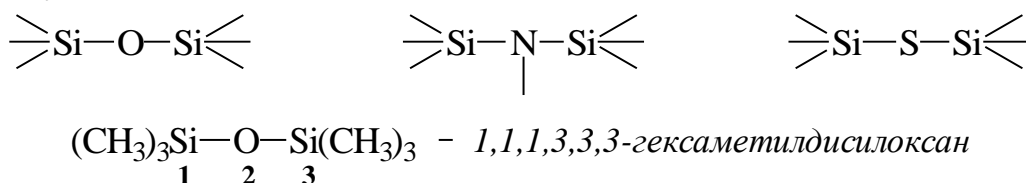
При замещении в ряду кремневодородов одного или нескольких атомов водорода на радикалы или более сложных групп атомов на радикалы, например:



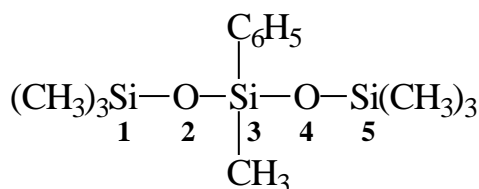
и одновременным замещением атомов водорода, связанных с кремнием, на функциональные группы (x = Hlg, OH, NH<sub>2</sub>), например:



Группы атомов содержат дисилоксановую, дисилазановую, дисилтиановую связь:

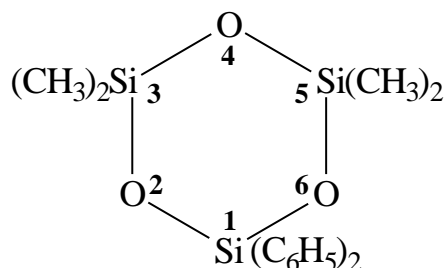


Однако при увеличении числа атомов (свыше двух) необходимо нумеровать основную цепь:



*1,1,1,5,5,5-гексаметил-3-фенил-3-метилтрисилоксан*

Для циклических соединений добавляется приставка "цикло", например:



*1,1-дифенил-3,3,5,5-тетраметилциклотрисилоксан*

Кремнийорганические соединения подразделяют на "мономерные", содержащие один или несколько атомов Si, и кремнийорганические полимеры. Наиболее изучены следующие группы КОС: **органогалогенсиланы**  $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$  ( $n=1-3$ ) и  $\text{R}_n\text{SiH}_m\text{Cl}_{4-m+n}$  ( $m$  и  $n = 1,2$ ;  $m + n = 2,3$ ); **алкоксисиланы** и **ароксисиланы**  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , **органогидросиланы**  $\text{R}_n\text{SiH}_{4-n}$ , **органоаминосиланы**  $\text{R}_n\text{Si}(\text{NR}'_2)_{4-n}$ , **органосиланолы**  $\text{R}_n\text{Si}(\text{OH})_{4-n}$ ; **органоацилоксисиланы**  $\text{R}_n\text{Si}(\text{OCOR}')_{4-n}$ , **силатраны** и другие; соединения с несколькими атомами Si – **органосилоксаны** со связями Si–O–Si, **органосилазаны** со связями Si–N–Si, **органосилатианы** (Si–S–Si), **полиорганосиланы** (Si–Si) и др.

#### Характеристика устойчивости связи кремний–углерод

Присоединение органического радикала к кремнию протекает различно и зависит от природы исходных веществ и условий реакции. Приведем два примера:

1. Нагревание в течение нескольких месяцев при  $150^\circ\text{C}$  четыреххлористого кремния с такими алкилирующими агентами, как  $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ , не приводит к образованию кремнийорганических соединений (КОС).

2. Нагревание в мягких условиях тех же агентов с  $\text{HSiCl}_3$  и  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$  приводит к получению кремнийорганических соединений.

Трудности возникновения новых связей у атома кремния возрастают по мере увеличения количества радикалов (особенно ароматических).

Связь Si–C в кремнийорганических соединениях является близкой к ковалентной, степень ионности равна 12%, а энергия ее образования близка к энергии образования связи C–C. Показано, что межатомные расстояния связи в метилсиланах близки к сумме ковалентных радиусов атомов кремния и углерода.

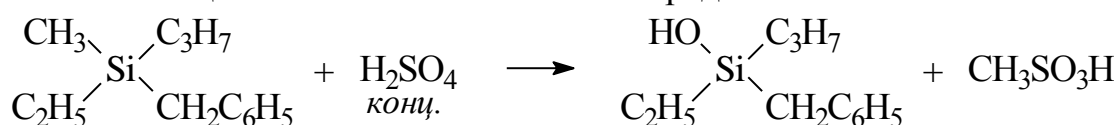
| КОС                        | Длина  |
|----------------------------|--------|
| $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ | 1.92 Е |

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2$ | 1.90 E |
| $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$   | 1.89 E |
| $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ | 1.83 E |

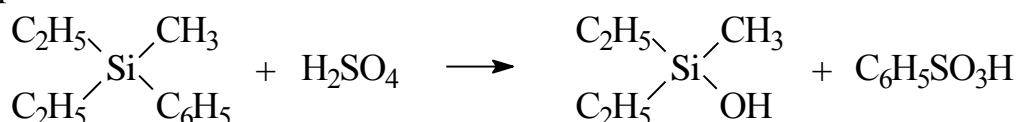
Термическая устойчивость связи Si–C зависит от природы радикала (например: химическая устойчивость Si–CH<sub>3</sub> приблизительно равна 300-350°C).

Химическая устойчивость связи Si–C зависит от природы, строения органического радикала, связанного с атомом кремния, а также от строения всей молекулы кремнийорганического соединения и от природы действующего реагента.

При действии концентрированной серной кислоты на метилэтилпропилбензилсилан отщепляется только метильный радикал:



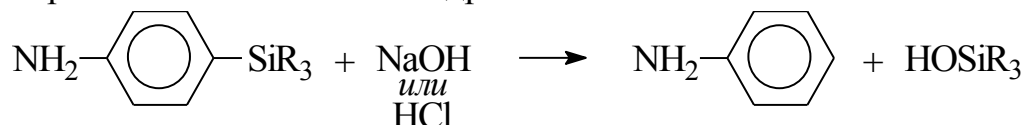
Тетразамещенные алкиларилсиланы в этих же условиях отщепляют арильный радикал:



При действии дымящей HCl у алкилфенилсилана отщепляется также фенильный радикал.

В алкил-, арилхлорсиланах в аналогичных условиях связь Si–C не расщепляется. При действии азотной кислоты на фенилтриэтилсилан, дифенилдиэтилсилан связь не расщепляется, а происходит нитрование ароматических ядер.

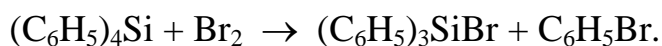
В п-аминофенилсиланах связь Si–C разрушается под действием кислот и щелочей с образованием анилина и гидроксисилана:



В то же время метааминофенилсиланы не разрушаются, кроме того, они бромруются и ацелируются без разрыва связи Si–C.

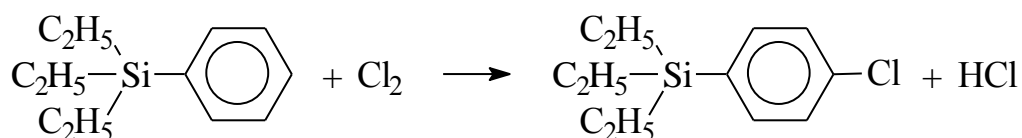
При действии галогенов на алифатические четырехзамещенные силаны алкильные группы не отщепляются.

Тетраарилсиланы не только бромруются, но и расщепляются:



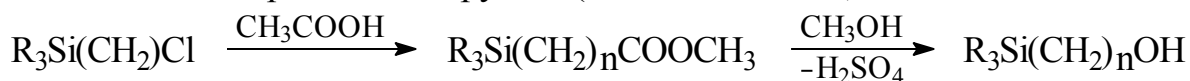
Однако алкилхлорсиланы могут быть пробромированы в присутствии инициаторов:





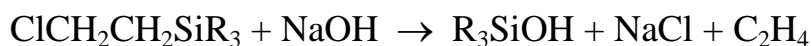
Реакция протекает достаточно гладко в присутствии катализаторов электрофильного хлорирования или при облучении УФ-светом.

Атом галогена в алифатическом радикале весьма реакционноспособен и может замещаться на различные группы (CN, NH<sub>2</sub>, COOH):

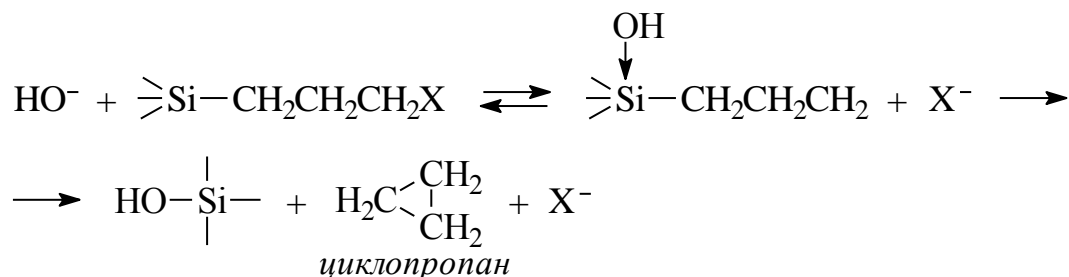


$\alpha$ -Хлорэтилтриметилсилан  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCHClCH}_3$  с большим трудом разлагается щелочью.

$\beta$ -Хлорэтилтриалкилсилан легко гидролизуется щелочью (1.5 N). Реакция отщепления галогена сопровождается расщеплением связи Si-C:



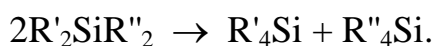
В кремнийорганических соединениях, содержащих галоген в  $\gamma$ -положении, также при гидролизе разрушается связь Si-C:



Наличие тройной связи в радикале при атоме кремния резко понижает сопротивляемость связи Si-C к гидролизу, и она разрывается даже водой:



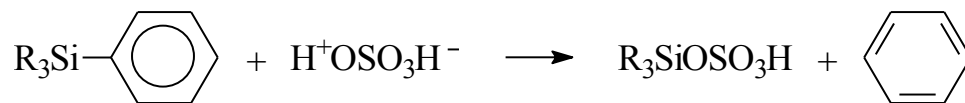
Алкильный и винильный радикалы не оказывают заметного воздействия на прочность связи Si-C. Заметно протекает реакция диспропорционирования при длительном нагревании:



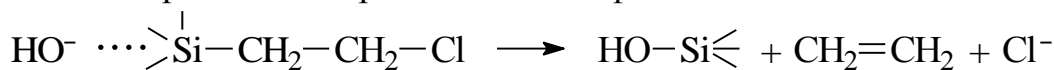
В этом поведении связи Si-C отличается от поведения связи C-C. Попытки получить свободный радикал  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}$ , аналогичный  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ , не удалось, по-видимому, из-за его нестойкости.

Различная степень устойчивости связи Si-C в зависимости от природы радикала объясняется тем, что при действии нуклеофильных агентов уменьшается положительность атома кремния и увеличивается отрицательность атома углерода. Нуклеофильная атака на связь Si-C затрудняется, если кремний связан с отрицательным заместителем (например, с кислородом), и облегчается, если в органический радикал ввести сильно отрицательный заместитель.

В связи с чувствительностью связи Si–C, где заместителем является фенил, в результате электрофильной атаки воздействию в первую очередь подвергается фенил, так как данная связь достаточно электроакцепторна:

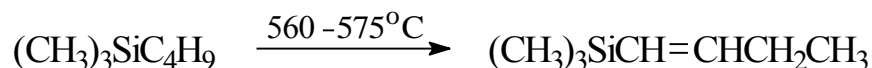


Большая лабильность связи Si–C наблюдается при наличии галогена в β-положении из-за распада с образованием олефина:

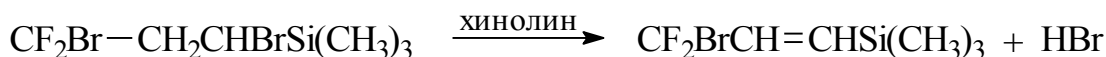


Особенно это заметно, если у кремния находятся электроотрицательные заместители.

Термическое воздействие (пиролиз) на  $\text{Si}-\text{R}'$  в  $\text{R}_3\text{SiR}'$  при 500-600°C приводит к образованию двойных связей:

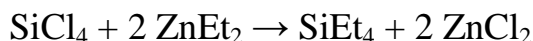
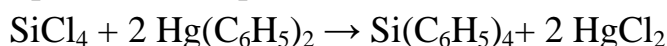


Наличие галогена в органическом радикале облегчает образование двойных связей в присутствии хинолина, KOH:

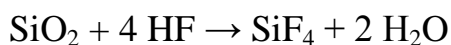
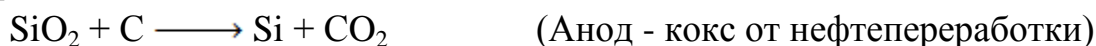


### Получение кремнийорганических соединений

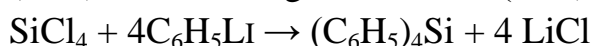
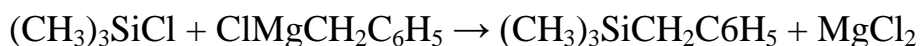
Первые кремнийорганические соединения были получены Ш. Фриделем и Дж. Крафтсом через металлоорганические соединения:

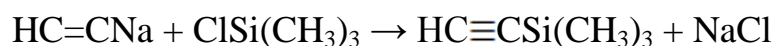


Исходным веществом для получения практически всех соединений кремния служит кремнезем (песок). Вторичными источниками являются элементный кремний и тетрагалогениды кремния  $\text{SiF}_4$  (отход производства фосфорных удобрений) и  $\text{SiCl}_4$ , которые могут быть получены в промышленном масштабе из кремнезема:



Взаимодействие галогенидов кремния с металлоорганическими соединениями (литийорганическими соединениями, реактивами Гриньяра, натрийорганическими соединениями) служит лабораторным методом синтеза кремнийорганических соединений, возможности которых весьма широки. Магнийорганический синтез также используется в промышленности.



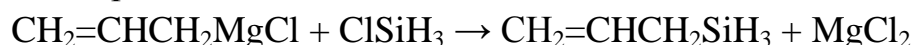


В промышленности  $\text{SiCl}_4$  вводят в реакцию с реактивом Гриньяра в среде эфира. При этом образуется смесь алкил(арил)хлорсиланов всех степеней замещения



При выборе надлежащего соотношения реагентов процесс может быть направлен в сторону преимущественного получения одного из продуктов реакции.

При взаимодействии с галогенидами кремния нуклеофильная атака направляется на кремний



Галогениды кремния значительно более реакционноспособны, чем органические галогениды аналогичной структуры.

### Соединения кремния с галоидами

Получение и некоторые свойства галоидпроизводных кремния были описаны еще в прошлом веке. Этот класс соединений включает как галоидпроизводные моносилана, т. е. моно-, ди-, три- и тетрагалоидсиланы (общая формула  $\text{H}_n\text{SiX}_{4-n}$ » где  $n = 0, 1, 2$  и  $3$ ), так и галоидпроизводные полисиланов (общая формула  $\text{Si}_m\text{H}_n\text{X}_{2m+2-n}$ , где  $m$  достигает 10).

Галоидпроизводные полисиланов в настоящее время не имеют практического значения и изучены значительно меньше, чем галоидпроизводные моносилана.

Устойчивость силанов при введении в их молекулы галоидов значительно повышается. Высшие силаны даже после введения в них только одного атома галоида могут перегоняться под вакуумом без разложения. Галоидзамещенные силаны, независимо от природы галоидов и их количества, обладают типичными свойствами галоидангидридов: с водой и с гидроксилсодержащими соединениями они легко обменивают галоид на гидроксил. При взаимодействии галоидсиланов с металлорганическими соединениями, непредельными углеводородами, диазосоединениями атомы галоидов легко замещаются на органические радикалы. Галоид-силаны не восстанавливаются в силаны и, в отличие от галоидпроизводных углеводородов, не образуют магнийорганических соединений. Здесь проявляются особенности кремния, который, как уже было указано раньше, имеет большее сродство к металлоидам, чем к металлам. Тетрагалоидсиланы при действии воды образуют нестойкую, легко конденсирующуюся ортокремневую кислоту. Тригалоидсиланы  $\text{HSiX}_3$  образуют легко конденсирующиеся тригидроксисиланы. При действии воды в щелочной или кислой среде на  $\text{HSiX}_3$  реакция идет с выделением водорода в результате обмена водорода на гидроксил.

При действии воды на дигалоидсиланы  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$  и моногалоидсиланы  $\text{H}_3\text{SiCl}$  содержащийся в них галоид обменивается на гидроксил, при этом образуются соответственно дигидроксисиланы и гидроксисиланы. Тригидроксисиланы, дигидроксисиланы и гидроксисиланы по структуре аналогичны спиртам, но по свойствам отличаются от последних исключительной склонностью к образованию полимеров.

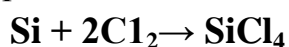
Галоидпроизводные моносиланов являются важными исходными веществами для синтеза кремнийорганических мономеров и полимеров.

### **Тетрагалоидсиланы**

Наиболее важным представителем тетрагалоидсиланов является четыреххлористый кремний. Важное значение  $\text{SiCl}_4$  обусловлено простотой получения, дешевизной и доступностью исходных материалов для его синтеза, в связи с чем стоимость  $\text{SiCl}_4$  во много раз ниже стоимости всех других галоидпроизводных кремния. Кроме того, четыреххлористый кремний и по своим химическим свойствам (например, лёгкости проведения реакций этерификации) обладает преимуществом перед другими галоидсиланами. Поэтому промышленное производство его широко развито в ряде стран.

### **МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО КРЕМНИЯ**

Синтез четыреххлористого кремния чаще всего осуществляется по схеме:



Впервые четыреххлористый кремний был получен действием хлора на кремний при температуре красного каления еще в 1824 году. В дальнейшем эта реакция изучалась рядом исследователей.

Подробное исследование химического процесса получения четыреххлористого кремния действием галоида на сплав кремния с железом дано в одной из наших работ.

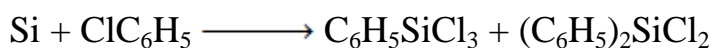
Сырьем для синтеза четыреххлористого кремния служит ферросилиций (содержащий не ниже 35% кремния), который измельчается на куски величиной 1—2 см и загружается в реакционную трубку, помещаемую в печь. Подогрев осуществляют лишь в начале процесса. По достижении температуры 200° обогрев выключают и через трубку пропускают ток сухого хлора. Температура реакционной смеси поднимается до 450—600° (за счет экзотермичности, реакций) и поддерживается в этих пределах путем регулирования скорости подачи хлора.

Выход четыреххлористого кремния зависит от температуры хлорирования в пределах до 500°. Выше 500° выход четыреххлористого кремния не изменяется;  $\text{SiCl}_4$  кипит при температуре 57,7° и отделяется от побочного продукта реакции – хлорного железа – простой отгонкой. Если хлорирование проводится при температурах 300 – 350°, продукт хлорирования содержит, наряду с четы-

рехлористый кремнием, незначительное количество высококипящих хлоридов кремния – гексахлоридсилана  $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_3$ , и октахлортрисилана  $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_2\text{SiCl}_3$ .

Прямой синтез:

Нагревание в проточных реакторах элементного кремния (в присутствии меди) с алкил- или арилхлоридами. Обычно получается смесь продуктов; тем не менее, реакция используется в промышленности для синтеза органохлорсиланов, в частности метилхлорсиланов



Другая группа методов получения четырех хлористого кремния основана на восстановлении кремнезема с одновременным хлорированием образующегося кремния. Д. И. Менделеев получал четыреххлористый кремний при нагревании в токе хлора смеси кремнезема, обугленного крахмала и угля до «белокапельного жара».



Четыреххлористый кремний представляет собой тяжелую подвижную жидкость. Продукт обычно содержит в качестве примеси растворенный хлор, для удаления которого четыреххлористый кремний следует перегнать над ртутью. Этот метод очистки был предложен Д. И. Менделеевым еще в середине прошлого века.

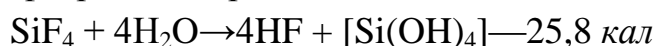
#### Другие тетрагалогенидсиланы

Такие соединения кремния, как  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiBr}_4$  и  $\text{SiI}_4$ , в настоящее время не приобрели технического значения.

С фтором атом кремния связывается очень прочно, о чем свидетельствует теплота образования  $\text{SiF}_4$  из элементов, равная 360,0 ккал/моль. Она не только значительно превышает теплоту образования четыреххлористого кремния (151,0 ккал/моль), но также теплоту окисления кремния

(176 ккал/моль). С этим связана возможность получения четырехфтористого кремния из кремнезема. Четырехфтористый кремний получается, по Менделееву, путем обработки смеси, состоящей из 1 вес. ч. песка или стекла, с 1 вес. ч. плавикового шпата, 6 вес. ч. серной кислоты. Реакция  $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \leftrightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  обратима.

Гидролиз четырехфтористого кремния



представляет собой эндотермический процесс, который, в отличие от процесса гидролиза всех других галогенидпроизводных, не доходит до конца и часть атомов фтора остается связанной с кремнием.

Четырехфтористый кремний – бесцветный газ с резким запахом, дымящий на воздухе. Критическая температура – 1,5°, критическое давление 50 ат. Вода поглощает около 400 объемов газа.

Четырехбромистый кремний получается при взаимодействии брома и кремния, а также при действии брома на смесь кремнезема с углем или магнием при высокой температуре. Четырехбромистый кремний – жидкость; уд. вес. 2,82, темп. кип. 151,8°, темп. пл. 12—15°.

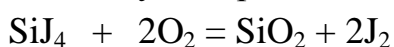
Прочность связи —Si—Br значительно меньше, чем связей —Si—F, поэтому SiBr<sub>4</sub> обычно реагирует более активно. Так, например, взаимодействие SiBr<sub>4</sub> с металлическим калием при обычной температуре происходит со взрывом.

Атом йода связан с кремнием еще менее прочно.



Реакция обычно происходит при действии йода на кремний в токе углекислого газа при температуре порядка 500° или при действии йода на смесь кремнезема и магния.

Тетрайодсилан – кристаллы, хорошо растворимые в сероуглероде; темп. пл. 120,5°; темп. кип. 290°. Продукт хорошо перегоняется в токе углекислого газа. На воздухе пары SiJ<sub>4</sub> самопроизвольно загораются:



### **Моно-, ди- и тригалосиланы**

Моно-, ди- и тригалосиланы обладают свойствами как галоидо-производных кремния, так и силанов. Замещение атома водорода в силане на галоид стабилизирует молекулу соединения; в отличие от силанов, галоидсиланы, как правило, неспособны самовоспламеняться на воздухе. Устойчивость галоидсиланов возрастает с увеличением числа атомов галоида.

Тригалосиланы HSiX<sub>3</sub> являются сравнительно устойчивыми веществами, в связи с чем синтез их может быть осуществлен значительно легче, чем синтез моно- и дигалоидсиланов. Практическое значение три-галосиланов, и прежде всего трихлорсилана, связано главным образом с образованием этих продуктов в качестве примесей при процессах прямого синтеза алкилхлорсиланов и с их способностью замещать водород на органический радикал при взаимодействии с непредельными углеводородами.

## **СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ**

Наиболее удобный метод получения галоидсиланов (главным образом тригалосиланов) основан на реакции взаимодействия галоидоводорода с кремнием или ферросилицием при высокой температуре. Применение металлов, в

том числе меди не улучшает выходов продуктов и не способствует снижению температуры синтеза.

Другим методом получения галоидсиланов является гидрирование тетрагалоедсиланов в паровой фазе. Процесс осуществляется путем пропускания паров тетрагалоедсилана в смеси с водородом над измельченным металлом, способным акцептировать галоид, например над алюминием или цинком. Температура реакции достигает около 400°.

Значительно менее устойчивые моно- и дифторсиланы, а также промежуточные продукты фторирования – фторхлорсиланы – могут быть получены из моно- и дихлорсилана аналогичной реакцией.

Получение моно- и дигалоидсиланов вообще более сложно ввиду их нестойкости. Единственным процессом, протекающим спокойно и дающим более или менее хорошие выходы, является галоидирование силана газообразным галоидоводородом в присутствии хлористого алюминия. При этом образуется смесь продуктов различной степени замещения:

Реакции такого типа характерны только для кремния и возможны, очевидно, вследствие непрочности связи —Si—H. Температура взаимодействия хлористого и бромистого водорода с силанами достигает 100°, йодистого водорода (в присутствии йодистого алюминия)—до 80°.

## Способы получения и химические свойства органилсиланов

**Органилсиланы** – это соединения общей формулы:  $R_xSiH_{4-x}$ . где R – алкил, арил, хлор

### Методы синтеза органилсиланов:

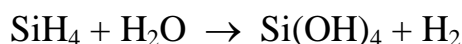
$R_xSiH_{4-x} \leftrightarrow SiH_4$ , где R – алкил, арил, хлор.

1.  $Mg_2Si + HCl \rightarrow MgCl_2 + SiH_4 \uparrow$
2.  $Si + HCl \rightarrow HSiCl_3 + H_2SiCl_2$
3.  $SiH_4 + HCl \rightarrow H_3SiCl$
4.  $HSiCl_3 + 3RMgX \rightarrow HSiR_3 + 3MgXCl$
5.  $C_6H_5SiCl_3 + 3C_6H_{11}MgBr \rightarrow (C_6H_{11})_2C_6H_5SiH + C_6H_{10} + MgBrCl$

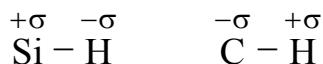
Восстановление гриньяровским реактивом происходит в том случае, если легко удаляется  $\beta$ -атом водорода.

### Химические свойства органилсиланов:

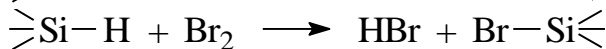
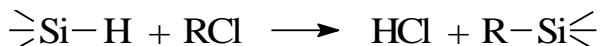
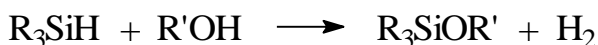
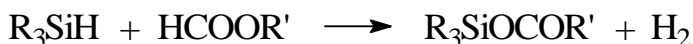
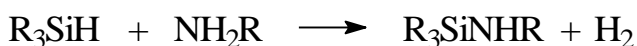
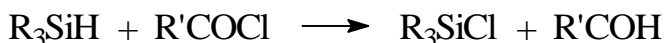
Связь Si–H в органилсиланах легко гидролизуется в мягких условиях:



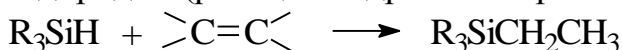
По электроотрицательности связь Si–H близка к C–H, однако, по отношению к нуклеофилам эти связи диаметрально противоположны:



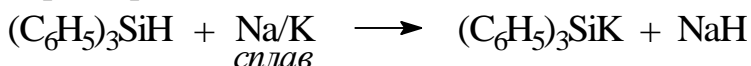
Замещение атома водорода при кремнии происходит при взаимодействии с более электроотрицательными группами:



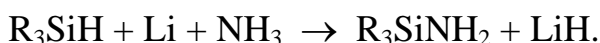
С увеличением числа органических групп у атома кремния реакционная способность связи Si–H увеличивается. В присутствии платины или ее комплексов гидриды Si–H легко присоединяются к непредельным углеводородам (реакция гидросилилирования):



В случае трифенилсилана связь Si–H становится настолько полярной, что может реагировать со щелочными металлами:



Связь Si–H легко взаимодействует с основаниями в присутствии лития:





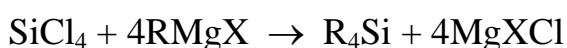
## Способы получения и химические свойства тетраалкил(тетраарил)силанов

**Тетраалкил(тетраарил)силаны** - это соединения общей формулы  $R_4Si$ . Кремний имеет несколько больший объем, чем углерод, что позволяет ему координировать большее число органических групп.

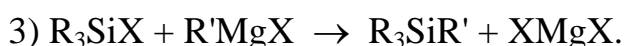
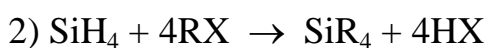
Так тетраафтилсилан не имеет аналога среди производных углерода. В молекулу силана удается ввести только три изопропильные, три циклогексильные и две третбутильные группы. До настоящего времени не удалось получить тетра-замещенные О-толил- и мезитилсиланы.

### Методы синтеза тетраалкил(тетраарил)силанов:

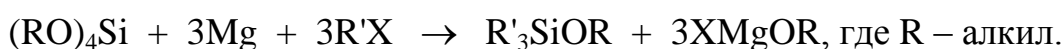
1) Взаимодействие  $SiHal_4$  с органилмагнийгалогенидами:



При реакции  $SiF_4$  с фенилмагнийбромидом тетрафенилсилан не образуется. С этил-, пропил-, бутил- и аллилмагнибромидом реакция протекает с образованием смеси три- и четырех-замещенных фторсиланов.



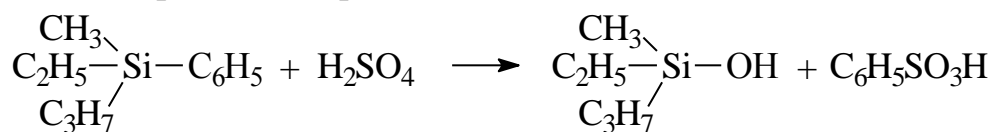
4) Тетраалкоксипроизводные кремния хорошо взаимодействуют с алкилмагнийгалогенидами:



С алкилмагнийбромидом тетраароксипроизводные кремния не взаимодействуют.

### Химические свойства тетраалкил(тетраарил)силанов:

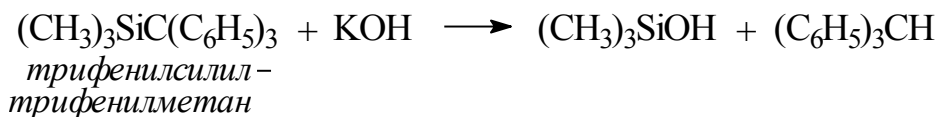
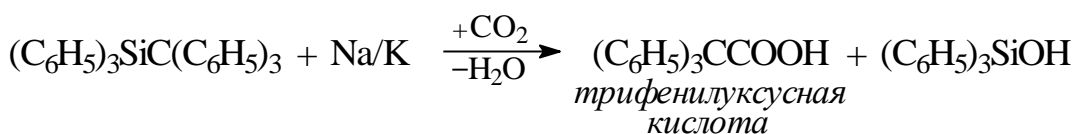
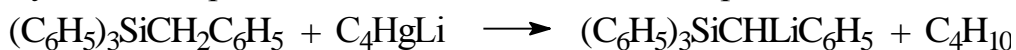
Тетраалкил(тетраарил)силаны проявляют неплохую устойчивость по отношению к электро- и нуклеофильным реагентам. Однако в достаточно жестких условиях они вступают в реакции расщепления, особенно легко отщепляется фенильный радикал:



Кислоты Льюиса также расщепляют связь Si-C:



Бутиллитий расщепляет связь в бензильном радикале по схеме:

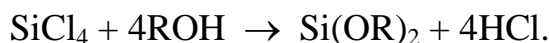


### Способы получения и химические свойства

#### алкокси(арокси)силанов

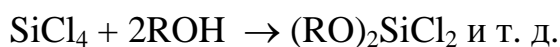
**Алкокси(арокси)силаны** – это соединения общей формулы:  $\text{Si}(\text{OR})_4$ ,  $(\text{RO})_n\text{SiX}_{4-n}$ .

#### Методы синтеза алкокси(арокси)силанов:

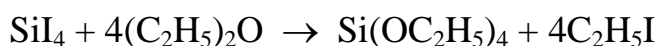
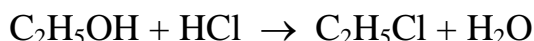


Метанол реагирует при комнатной температуре, фенол – только при температуре, выше 200°C. Особенно легко протекает синтез с метиловым спиртом, а также с бромо- и хлороводородами.

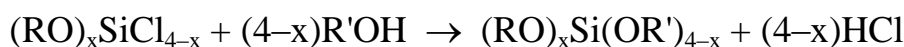
Синтез алкокси(арокси)галогенсиланов:



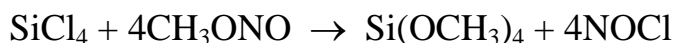
При недостатке спирта и наличии воды в системе синтез протекает с получением олигоалкоксисиланов. Кроме того, протекают побочные реакции с выделением галогеналкилов:



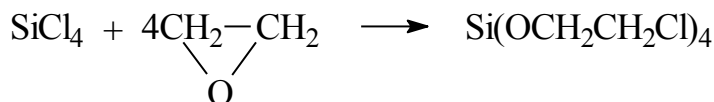
Синтез смешанных алкокси(арокси)силанов можно провести по схеме:



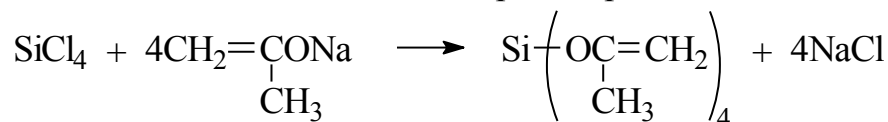
Таким же образом можно получить алкоксисиланы, используя эфиры азотистой кислоты:



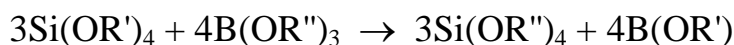
или эпокси-производные:



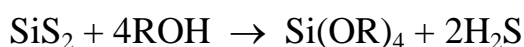
Натриевый енолят ацетона  $\text{SiCl}_4$  дает тетраизопрпенилоксисилан:



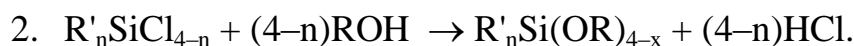
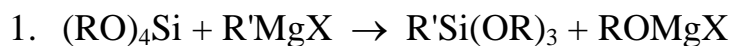
Реакция переэтерификации:



Другие реакции получения алкоксисиланов:

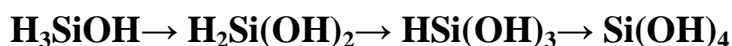


Синтез соединений формулы  $\text{R}'_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$ :



### Синтез гидроксопроизводных органилсиланов формулы $\text{R}_n\text{Si}(\text{OH})_{4-n}$

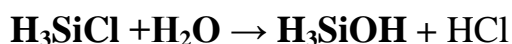
Гидроксилпроизводные силаны являются основными мономерными соединениями, поликонденсация которых приводит к образованию полисилоксанов. Теоретически могут существовать следующие гидроксилпроизводные силаны:



Вследствие исключительной склонности к конденсации гидроксилпроизводные силанов, за исключением дигидроксисилана  $\text{H}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ , в мономерной форме не выделены. Дигидроксисилан был получен в количестве  $0,5 \text{ см}^3$ , но изучить его свойства не удалось, так как через небольшой промежуток времени произошла конденсация продукта. Молекулярный вес продуктов его конденсации равен 2% (что соответствует гексамеру).

Возможно, что гидроксисиланы образуются как промежуточные продукты при многих реакциях.

При гидролизе моногалогидсилана предполагается образование моногидроксисилана.



Моногидроксисилан немедленно уплотняется, образуя дисилоксан.

Гидролиз дигалогидсилана приводит к образованию дигидроксисилана, который быстро конденсируется, образуя полимеры.

Предполагают, что при гидролизе тригалогидсилана образуется тригидроксисилан, который немедленно конденсируется.

Большой практический интерес представляют органогидроксисиланы:

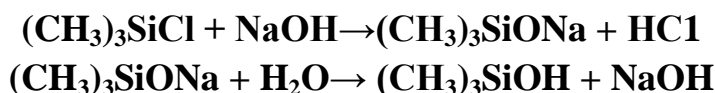


При конденсации органогидроксисиланов типа  $\text{R}_3\text{SiOH}$  могут образоваться только димеры - органодисилоксаны  $\text{R}_3\text{SiOSiR}_3$ . Однако при соконденсации с органодингидроксисиланами и органотригидроксисиланами они участвуют в построении цепей полиорганосилоксанов более высокого молекулярного веса и, присоединяясь к полиорганосилоксанной цепи своим единственным гидроксигруппами,

лом, прекращают ее рост. Таким образом, органогидроксисиланы представляют интерес в тех случаях, когда необходимо получить инертные полимерные соединения с короткими цепями.

Наиболее распространенными и общепризнанными реакциями образования органогидроксисиланов являются реакции гидролиза триалкил и триарилхлорсиланов, трехзамещенных эфиров ортокремневой кислоты и некоторых других соединений.

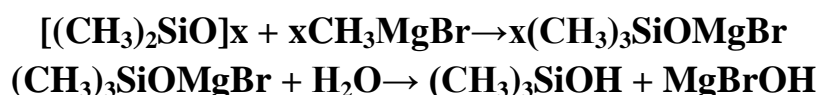
Первый представитель этого класса соединений триметилгидроксисилан образуется непосредственно при гидролизе триметилхлорсилана в щелочной среде:



Мономерный триметилгидроксисилан образуется в небольших количествах при гидролизе триметилхлорсилана 1 н. раствором щелочи в растворе эфира. Главным продуктом этой реакции является гексаметилдисилоксан, образующий с триметилгидроксисиланом азеотропную смесь, в результате чего триметилгидроксисилан может быть выделен в чистом виде лишь с трудом. При гидролизе триметилфторсилана слабым раствором щелочи в эфирном растворе при низкой температуре образуется триметилгидроксисилан. Выход составляет до 70 % от теоретического.

Гидролиз триметилбромсилана в аналогичных условиях приводит к образованию гексаметилдисилоксана.

При действии метилмагнийбромида на полимерный полидиметилдисилоксан и при последующем гидролизе продуктов реакции образуется триметилгидроксисилан:



Триметилхлорсилан реагирует с жидким аммиаком, образуя гексаметилиминдисилан жидкость, кипящую при температуре 126° (758 мм).



При гидролизе гексаметилиминдисилана водой или водной щелочью образуется триметилгидроксисилан:



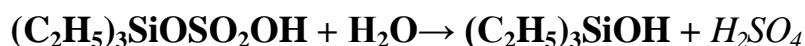
При кислотном гидролизе гексаметилиминдисилана образуется только гексаметилдисилоксан.

Гидролиз триметилхлорсилана избытком воды приводит к образованию только гексаметилдисилоксана. Гидролиз эфирного раствора триметилхлорсила-

на 20%-ным водным раствором KOH приводит к азеотропной смеси гексаметилдисилоксана с триметилгидроксисиланом.

Диметилдихлорметилгидроксисилан  $(\text{CH}_3)_2(\text{CHCl}_2)\text{SiOH}$  образуется в незначительном количестве при гидролизе диметилдихлорметилхлор-силана в эфирном растворе ледяной водой. Диметилдихлорметилгидроксисилан представляет собой жидкость с темп. кип.  $89^\circ$  (при 40 мм).

Триэтилгидроксиетилан может быть получен путем щелочного гидролиза, триэтилсульфатсилана:



Триэтилсульфатсилан получается при действии 20%-ного олеума на гексаэтилдисилоксан по реакции:

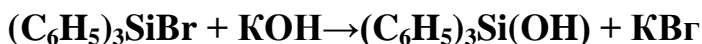


При этой реакции образования дисилоксана не наблюдается, что свидетельствует о значительной стабильности  $\alpha$ -хлорэтилдиэтилгидроксисилана. Нагревание продукта с водными растворами щелочей вызывает отщепление хлорэтильной группы:



Образующийся диэтилдигидроксисилан конденсируется с образованием полимерных продуктов.

Трифенилгидроксисилан был получен также из трифенилбромсилана при гидролизе водой в щелочной среде по описанной выше методике:



Различные гидроксисиланы получены действием на четырехзамещенные силаны, содержащие одну фенильную группу, крепкой серной кислоты. При этом фенильная группа отщепляется и образуется соответствующий гидроксисилан.

Аналогичное действие дымящей HCl при  $180^\circ$  обнаружено на примере образования триэтилгидроксисилана из триэтилфенилсилана.

Органодисилоксаны гидролизуются при нагревании со щелочами, превращаясь в гидроксисиланы.

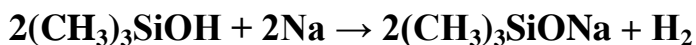
Большое число смешанных гидроксисиланов можно получить, гидролизуя в щелочной среде смешанные хлорсиланы или смешанные трехзамещенные эфиры ортокремневой кислоты.

Химические свойства третичных спиртов и гидроксисиланов различны. Триалкил- и триарилгидроксисиланы в отличие от спиртов склонны к конденсации. С увеличением органического радикала конденсация триалкилгидроксисиланов в гексаалкилдисилоксаны несколько затрудняется. Одновременно облегчается обратный процесс разрыва силоксанной связи с образованием триалкилгаллоидосиланов. Реакция для гексаметилдисилоксана сильно сдвинута вле-

во. В случае же обработки триэтилгидроксисилана концентрированной соляной кислотой процесс конденсации его в гексаэтилдисилоксан не наблюдается. Реакция в этом случае сдвинута вправо, и триэтилгидроксисилан может быть переведен в триэтилхлорсилан. Выход 75% от теоретического. При действии бромистоводородной кислоты триэтилгидроксисилан количественно переходит в гексаэтилдисилоксан; при этом триэтилбромсилан не образуется.

Несмотря на сравнительную легкость конденсации триалкилгидроксисиланов в момент образования, в особенности при кислотном гидролизе, выделенные триалкилгидроксисиланы достаточно стабильны. При кипячении триэтилгидроксисилана с водой, 0,01 н. соляной кислотой или 0,01 н. щелочью дегидратация протекает только на 10%. Триметилгидроксисилан в этих же условиях дегидратируется на 50%. При пропускании триэтилгидроксисилана над активной окисью алюминия при 360° дегидратация протекает только на 8%.

Водород гидроксильной группы в триалкилгидроксисиланах способен реагировать с металлическим натрием; при этом образуется триалкилнатрийоксисилан:

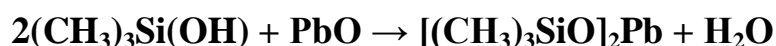


*В том* случае, если триалкилгидроксисилан реагирует с натрием в растворе сухого ксилола, происходит количественное выделение водорода, и эта реакция может быть использована для аналитических целей.

При действии концентрированной (12 н.) щелочи на триметилгидроксисилан образуется триметилнатрийоксисилан, который выпадает в виде белого осадка. Реакцию проводят при сильном перемешивании и охлаждении. При взбалтывании водной суспензии триметилнатрийоксисилана с эфиром осадок переходит в эфирный слой и таким путем отделяется от водного слоя. Осадок промывают эфиром и сушат над пятиокисью фосфора. Выход продукта составляет 87% от теоретического.

Триметилнатрийоксисилан может быть с трудом перекристаллизован из смеси эфира с ацетоном. Он плавится при 147—150° с частичным разложением. При кислотном гидролизе триметилнатрийоксисилана образуется гексаметилдисилоксан.

В литературе имеются также указания на то, что при взаимодействии триметилгидроксисилана с окисью свинца образуется гексаметилплюмбумоксидисилан



При повышенной температуре и давлении гексаметилдисилоксан реагирует с водным раствором щелочи с образованием метана и силиката натрия.

При действии на триметилхлорсилан серной кислоты получается гексаметилсульфондиоксидисилан.

Триэтилгидроксисилан реагирует с 38%-ной соляной кислотой с образованием триэтилхлорсилана. При действии крепкой бромистоводородной кислоты в этих же условиях получается только гексаэтилдисилоксан.

При нагревании триэтилгидроксисилана с уксусным ангидридом получается триэтилацетоксисилан. При кипячении триэтилгидроксисилана в течение 6 часов дегидратация не проходит

## Полигетерсилоксаны

Полигетеросилоксанами называются высокомолекулярные соединения, главная цепь которых состоит из чередующихся атомов кремния, кислорода и металла (элемента), связанных между собой ковалентной связью  $>M-O-Si\equiv$  (образованной по обменному или донорно-акцепторному механизму). В качестве групп обрамления у атомов кремния и металла выступают органические или элементоорганические радикалы.

### Способность элементов к образованию полимеров с ковалентным типом связи.

Образование полимерных соединений с ковалентным типом связи возможно только в том случае, если каждый из входящих в цепь атомов способен образовать со своими партнерами не менее двух ковалентных связей, для чего он должен иметь не менее двух неспаренных электронов, или приобретать их в возбужденном состоянии. Однако достаточное число электронов не является единственным достаточным условием полимерообразования. Оно возможно при выполнении целого ряда условий:

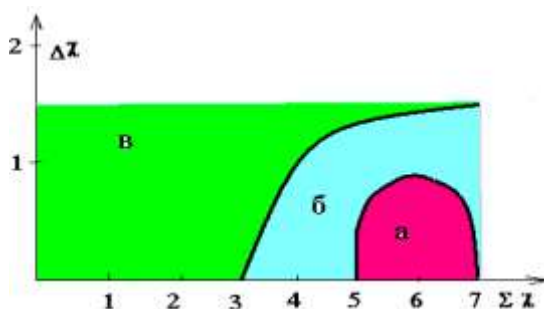
- Для обеспечения ковалентного типа связи разность электроотрицательностей формирующей цепь атомов не должна превышать двух литиевых единиц. Например, для  $>Al-O-Si\equiv$  Э.О.(Al)=1,5; Э.О.(O)=3,5; Э.О.(Si)=1,8.

Чаще всего в качестве более электроотрицательного элемента выступают кислород, азот, сера, мышьяк: Э.О.  $O > N > S > As$

$\equiv Si-O$  – силоксановая группировка

$\equiv Si-N$  – силозановая группировка

Способность к полимерообразованию может быть понижена за счет большой склонности элементов к образованию двойных и тройных связей. Зависимость кратности связи от соотношения суммы и разницы электроотрицательностей может быть проиллюстрирована следующим графиком:



В зону А попадают элементы, склонные к образованию кратных связей.

В зону Б - элементы, склонные к образованию полимеров (Si, C, Ge, S, Se,

В)



В зону **B** – элементы с металлическим или ионным типом связи.

• Энергия связи между элементами, образующими полимерную цепь, должна быть достаточно высокой для того, чтобы обеспечить устойчивость соединений. Минимальное значение энергии однозначно определить сложно, т.к. прочность связи зависит от многих **факторов**, таких как

- 1) строение полимерной молекулы,
- 2) наличие и характера групп органического обрамления
- 3) возможность и легкость образования переходных комплексов в процессе термоокислительной и гидролитической деструкции и т.п.

Однако с некоторым приближением можно считать, что способностью к полимерообразованию обладают те элементы, энергия связи которых лежит выше 37 ккал/моль.

#### **Энергия связи в гетерополимерах:**

| Связь  | Энергия связи<br>(ккал/моль) |
|--------|------------------------------|
| >B-O-  | 119                          |
| >B-N-  | 104                          |
| >B-C≡  | 100                          |
| ≡Si-O- | 90                           |
| ≡C-O-  | 79                           |
| ≡Si-S- | 61                           |
| ≡Si-C≡ | 58                           |

(Энергия связи ≡C-C≡ равна 80 ккал/моль)

Энергия связи в гетерополимерах обычно выше энергии связи в гомополимерах.

#### **Способы получения полигетеросилоксанов**

Можно выделить четыре основных метода синтеза полигетеросилоксанов:

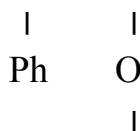
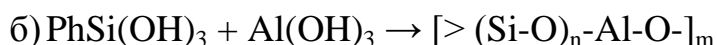
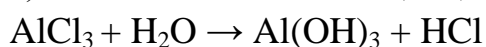
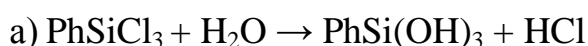
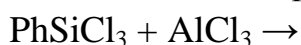
- 1) метод гидролитической поликонденсации или согидролиз
- 2) метод гетерофункциональной поликонденсации
- 3) метод взаимодействия органилсиланолятов щелочных металлов с галогенидами металлов (обменного разложения)
- 4) метод расщепления силоксановой связи

#### **Метод гидролитической поликонденсации или согидролиз.**

Гидролитическая поликонденсация является одним из наиболее простых способов получения полиметаллоорганосилоксанов. Метод заключается в совместном щелочном гидролизе кремнийорганических функциональных соединений с солями металлов, с последующей конденсацией образующихся гидроксилпроизводных по схеме:

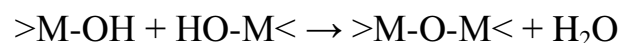
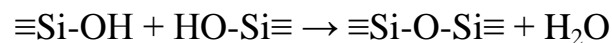


В качестве кремнийорганических соединений чаще всего используются соответствующие оргонохлорсиланы, из соединений металлов – растворимые неорганические соли: хлориды, сульфаты, реже – алкоксиды металлов. Взаимодействие проводится в системе органический растворитель – вода, добавка бутанола повышает выход полимеров. Реакционная среда в процессе должна быть щелочной или, по крайней мере, нейтральной, в противном случае образующиеся полимеры металла не содержат. В случае использования трехфункциональных производных кремния образуются полимеры циклоразветвленной структуры с выходом 30 – 50%. Так, например, взаимодействие фенилтрихлорсилана с хлоридом алюминия протекает в два этапа:



В качестве акцептора хлороводорода можно использовать аммиак или амины.

Побочные процессы протекают по следующим схемам:



Скорость полигомоконденсации в несколько раз выше скорости гетерополиконденсации, поэтому соотношение Si/M полученных полимеров отличается от заданного. Состав и выход полигетеросилоксанов определяется соотношением скоростей этих реакций и природой исходных реагентов.

В настоящее время гидролитическая поликонденсация имеет ограниченное значение для синтеза полигетеросилоксанов, т.к. вследствие протекания ряда побочных процессов, выходы полимеров, как правило, не превышают 40-60%, и соотношение кремния к металлу в них отличается от исходного.

### Метод гетерофункциональной поликонденсации

Метод гетерофункциональной поликонденсации основан на взаимодействии функциональных производных кремния и металлов, имеющих неодинаковые реакционноспособные группы. Наиболее распространенными сочетаниями реакционных групп при синтезе полиметаллоорганосилоксанов данным методом являются:

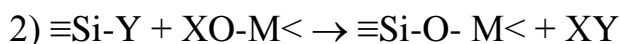
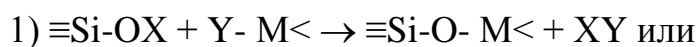
1) алкокси-гидрокси-

2) алкокси-ацетокси, реже используются сочетания:

3) галоген-ацетокси,

4) галоген-гидрокси и некоторые другие.

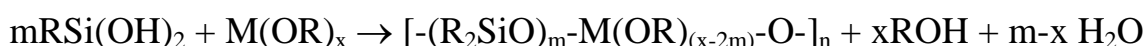
Образование металлсилоксановой связи наиболее гладко протекает при использовании алкоксидов металлов и гидроксилсодержащих кремнийорганических соединений по схемам:



где X = H, R, COR, SiR<sub>3</sub> и др.

Y = Hal, OH<sup>-</sup>, RO, RCOO, и др.

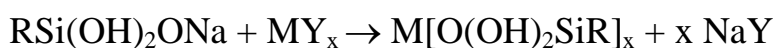
Более подробно одну из схем можно записать следующим образом:



При соотношении исходных продуктов 1:1 образуются полимеры преимущественно линейного строения. Метод является достаточно чистым, т.е. полимеры получаются с заданным соотношением, регулируемой структуры. Основным недостатком данного метода синтеза является труднодоступность исходных реагентов и их крайняя гидролитическая неустойчивость.

#### **Метод взаимодействия органилсиланолятов щелочных металлов с галогенидами металлов.**

Удобным и универсальным методом синтеза полиметаллоорганосилоксанов остается реакция взаимодействия хлоридов металлов с органилсиланолятами щелочных металлов. Основное достоинство метода заключается в доступности исходных реагентов и, как следствие, в простоте аппаратного оформления. Первооткрыватели данного метода отразили процесс образования полимеров следующими схемами:



R = -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -CH=CH<sub>2</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и т. д.



Первая стадия реакции предусматривает образование мономерного гетеросилоксана, поликонденсация которого собственно и приводит к образованию полимера. Несмотря на кажущуюся простоту вышеприведенных схем, соотношение кремния к металлу в полученных полигетеросилоксанах часто отличается от исходного, и они неоднородны по составу, что указывает на сложность процессов полимерообразования. При проведении процесса в водно-органических средах, из-за гидролиза исходных соединений, реакция по своему характеру мало чем отличается от реакции согидролиза. Полученные полимеры характеризуются завышенным соотношением кремния к металлу и нерегулярным распределением его в полимере.

К.А. Андриановым и А.Д. Ждановым предложен метод, основанный на взаимодействии хлоридов металлов с мононатровыми солями органилсилант-

риолов в безводной среде, с помощью которого удастся достигнуть значительно лучших результатов. При проведении процесса в среде инертного растворителя (толуол), выход полимеров значительно улучшается в присутствии бутилового или этилового спирта (вероятно, вследствие гомогенизации реакционной системы). Но и в этом случае характер и выход продуктов в значительной степени определяется типом вводимого в силоксановую цепь металла. Так если при синтезе полиалюмо- и полититанофенилсилоксанов соотношение кремния к металлу практически равно исходному, то при получении аналогичных соединений железа и хрома имеет место как завышенное соотношение кремния к металлу, так и нерегулярное распределение металла в полимерах. Образование олигометаллоорганосилоксанов как с завышенным, так и с заниженным содержанием металла, может быть обусловлено процессами гидролиза и алкоголиза исходных реагентов и последующими превращениями образовавшихся соединений.

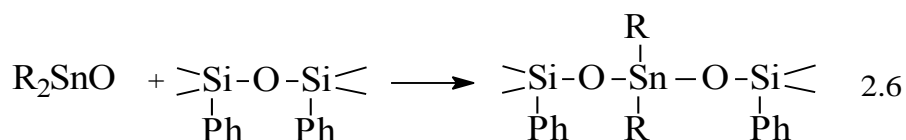
Фенилсиликонат натрия  $\text{PhSi}(\text{OH})_2\text{ONa}$  (ФСН) в действительности является циклическим тримером, содержащим кристаллизационную воду и не содержащим гидроксильных групп у атома кремния. Кристаллизационную воду, которую в своем составе содержат натриевые соли органилсилантриолов, не удастся удалить обычными методами. Ее присутствие приводит к тому, что даже в условиях перекристаллизации эти соли могут частично изменять свой состав, меняя при этом атомные соотношения кремния к натрию, вследствие чего может наблюдаться и неравномерное распределение металла в полимерах.

Для исключения влияния рассматриваемых побочных процессов предложен новый метод получения ПМОС, содержащих атомы железа, кобальта, меди и других металлов, в среде диметилсульфоксида (ДМСО), который эффективней чем вода сольватирует ионы металлов. Насыщая координационную сферу металла, ДМСО препятствует протеканию нежелательных побочных процессов, что приводит к получению ПМОС более регулярного строения. Таким образом, исключив побочные процессы, вызванные гидролизом исходных реагентов, удалось достигнуть желаемых результатов. Предложенный метод не требует использования в синтезе ПМОС безводных галогенидов металлов и абсолютных растворителей.

#### **Метод расщепления силоксановой связи.**

Одним из путей формирования гетеросилоксановой структуры являются реакции расщепления силоксановой связи под действием оксидов элементов. Например:

Из схемы видно, что дибутил- и трибутилстанноксаны способны



расщеплять силоксановую связь с образованием группировки  $\equiv\text{Si-O-Sn}\equiv$ . Данное взаимодействие может служить удобным методом синтеза полиолово- и полигерманоорганосилоксанов. Возможность расщепления силоксановой связи органическими окисями металлов показана Воронковым М.Г. Способность к такому расщеплению, вероятно, связана с тем, что наличие алифатических радикалов у атомов олова или германия способствует увеличению эффективного отрицательного заряда на атоме кислорода. В этом случае алкоксиды олова подобны оксидам и гидроксидам щелочных металлов.

Для выяснения реакционной способности алкилоксидов олова в этом взаимодействии был проведен расчет формальных зарядов атомов для алкилоксидов олова на основе статистических значений электроотрицательностей элементов по эмпирическому методу, предложенному Б.В. Некрасовым.

**Данные расчета эффективных зарядов атомов по методу Б.В. Некрасова**

| формула соединения                 | заряд атома металла | заряд атома кислорода | Полярность связи Me-O |
|------------------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\text{Na}_2\text{O}$              | 0.685               | -1.370                | 0.685                 |
| $\text{NaOH}$                      | 0.777               | -1.004                | 0.777                 |
| $\text{SnO}_2$                     | 1.845               | -0.922                | 0.461                 |
| $(\text{BuSnO}_{1.5})_n$           | 1.582               | -0.976                | 0.488                 |
| $(\text{Bu}_2\text{SnO})_n$        | 1.406               | -1.023                | 0.512                 |
| $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ | 1.301               | -1.063                | 0.532                 |

Полученные значения сравнивались с аналогичными параметрами таких известных нуклеофильных расщепляющих агентов силоксановой связи как оксид и гидрооксид натрия. Из приведенных в таблице данных видно, что значение эффективного отрицательного заряда на атоме кислорода у алкилоксидов олова, содержащих два или три алифатических радикала у атома металла, приближается к аналогичным значениям для окиси и гидроокиси натрия.

Синтез полигетеросилоксанов путем расщепления силоксановой связи позволяет получать соединения, содержащие группировки  $\equiv\text{Si-O-Sn}\equiv$  и  $\equiv\text{Si-O-Ge}\equiv$  как полимерного, так и мономерного характера.

### **Метод механохимической активации.**

Особенность данного метода заключается в том, что взаимодействие проводится в отсутствие органических растворителей, без нагревания в специальных реакторах (мельницах). Это позволяет:

- 1) избежать влияния органических растворителей на состав полученных полимеров и избавиться от проблемы утилизации растворителей.
- 2) создать более эффективные в экологическом отношении способы производства элементоорганических полимеров и мономеров.

Данный метод позволяет использовать в качестве исходных соединений разнообразные кремнийорганические производные: силанолы, натриевые соли и т.п., а в качестве металлосодержащих соединений – галогениды, ацетилацетонаты, алкоголяты металлов.

Процесс механохимической активации состоит из нескольких стадий:

- 1) измельчение и перемешивание исходных соединений,
- 2) активация реакционной системы,
- 3) взаимодействие компонентов с образованием целевого продукта.

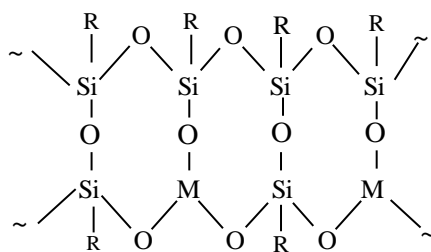
Независимо от функциональности исходных соединений, полученные полимеры отличаются по своему составу от полученных в растворе. Они практически всегда содержат растворимую и нерастворимую фракции.

### **Структура и свойства полиметаллоорганосилоксанов**

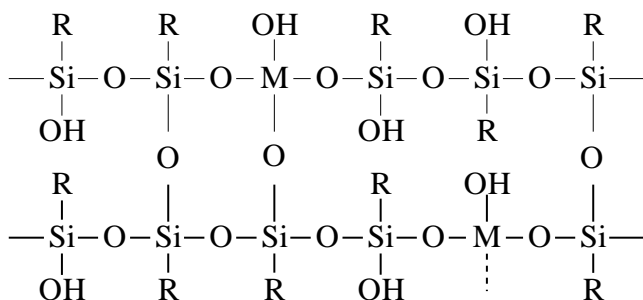
Полимеры, полученные на основе трехфункциональных соединений кремния, обладают рядом физических свойств, отличающих их от полимеров обычного строения. Так они сочетают в себе такие противоречивые свойства, как растворимость в большинстве органических растворителей и неплавкость вплоть до температуры разложения. Данное обстоятельство рядом авторов объясняется специфическим циклолинейным строением основных полимерных молекул, аналогичным строению полиорганосилсесквиоксанов.

Введение атомов металла в полимерную цепь может привести и, по-видимому, приводит к нарушению такой структуры. Поэтому значительное число работ посвящено изучению строения фрагментов, образование которых сопровождается введением атомов того или иного металла [53-55].

К.А. Андриановым предложена следующая структура основных цепей молекул, с которой хорошо согласуется присутствие в ИК-спектрах таких полимеров полос поглощения в области  $1080-1090\text{ см}^{-1}$ , характерных для шести и восьмичленных силоксановых циклов[56]:



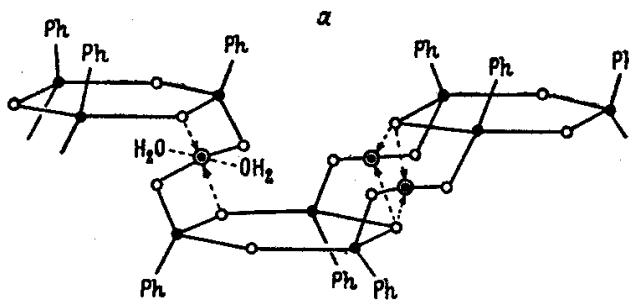
По мнению А.А. Жданова полимеры состава  $[(R\text{SiO}_{1.5})_m\text{MO}_{m/2}]_n$  имеют незавершенную циклолинейную структуру и в зависимости от метода получения и условий синтеза способны переходить в нерастворимое состояние. Вязкость растворов полимеров при уменьшении числа гидроксильных групп уменьшается, а растворимость сохраняется только при упорядоченном их замыкании [34]. Значения характеристической вязкости таких полимеров слабо зависят от величины молекулярного веса. Так как полимеры содержат в своем составе 4-5% гидроксильных групп, авторы [57] предложили для них циклоразветвленную структуру:



Такая структура хорошо объясняет свойства частиц по форме близких к сферической. Однако степень завершенности реакции в исследуемых полимерах во много раз выше, чем следует из приведенной выше формулы. А.А. Жданов, К.А. Андрианов и М.М. Левицкий [58] пришли к выводу, что для исследуемой группы полимеров может быть принята разветвленная структура, отличающаяся тем, что точки ветвлений и структура разветвляющихся цепей носят циклолинейный характер. Приведены наиболее вероятные схемы ветвлений полимерных молекул, которые приводят к продуктам с максимально низким содержанием полимерных молекул, которые приводят к продуктам с максимально низким содержанием гидроксильных групп, что отвечает высокой степени завершенности реакции.

Строение цепи и элементарного звена полиметаллофенилсилоксанов и полидибутилфосфинатометаллофенилсилоксанов исследовано в работе [59]. Авторы подтверждают зависимость строения полиметаллофенилсилоксанов от состава и структуры исходного фенилсиликоната натрия. В литературе рассматривается кристаллическая структура фенилсиликоната натрия [42], полученного по традиционной методике [60], который является тримером и имеет следующие характерные особенности: а) гидрофобные поверхности,

образованные фенильными радикалами, накладываются друг на друга, образуя слои; б) двойные слои обращены друг к другу своими гидрофильными поверхностями, покрытыми группами Si - O, между ними расположены слои из ионов натрия и молекул воды; в) кислородное окружение трех катионов натрия различно, два из них имеют координационный полиэдр – сильно искаженную тригональную бипирамиду, третий имеет полиэдр – искаженный октаэдр. Координацию первых двух ионов натрия можно также описать как 4+1, т.е. искаженный тетраэдр с одним атомом кислорода на значительно большем расстоянии. При растворении соли в ДМСО, так же как и в спирте [61], происходит пересольватация атомов натрия, раздвигаются слои, но дальний порядок, т. е. ориентация гидрофобных и гидрофильных поверхностей, по-видимому, сохраняется. Это позволяет представить образование поликобальтфенилсилоксана следующим образом: места 1 и 3 ионов натрия в структуре фенилсиликоната занимают атомы кобальта в тетраэдрической координации, где его координационную емкость насыщают атомы кислорода воды, о чем свидетельствует наличие в ИК спектрах полосы поглощения в области 3200—3400 см<sup>-1</sup>. Позицию 2 иона натрия [42] занимает ион кобальта в октаэдрической конфигурации, с которой координационно связан кислород двух соседних циклов. Таким образом, введение атомов кобальта можно сравнить с эффектом замка «молнии», который как бы застегивает фенилсиликонатный остов в циклолинейную структуру, содержащую шестичленные циклы.

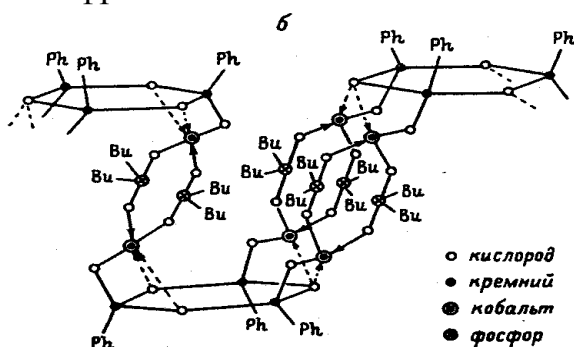


### Предполагаемая структура поликобальтфенилсилоксана

Основываясь на этих представлениях, а также на тетраэдрическом окружении кобальта в полидибутилфосфинате кобальта, можно предположить, что дибутилфосфинатный фрагмент будет присоединяться к тетраэдрическому атому кобальта в структуре поликобальтфенилсилоксана. При этом могут реализоваться два варианта — либо фрагмент замыкается на металл, образуя четырехчленный цикл, либо появляется мостик между двумя атомами кобальта, образуя восьмичленный цикл. По первому варианту могут образоваться тримеры, однако при гелехроматографировании продуктов



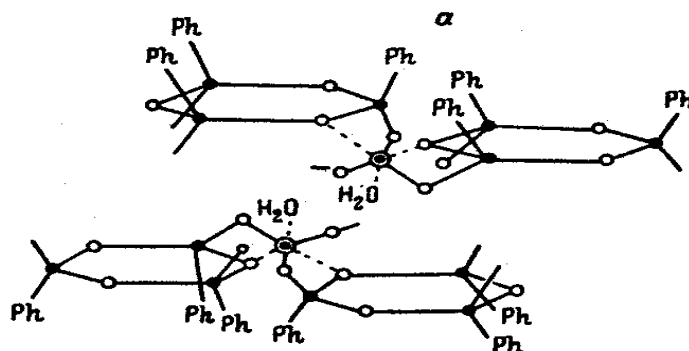
синтеза они не обнаружены. Следовательно, реализуется второй вариант структуры с фосфинатным фрагментом.



### Предполагаемая структура полидибутилфосфинатокобальтфенилсилоксана.

При этом во фракциях полимера увеличивается доля октаэдрического окружения иона кобальта кислородом, связанным с кремнием. Введение фосфинатного фрагмента приводит к насыщению координационной сферы иона кобальта, при этом падает содержание ассоциированного гидроксила. Четко разрешенная колебательная структура ИК спектров свидетельствует о регулярном строении фракций с отношением фосфора к кобальту, близким к 1, а полосы  $960, 940 \text{ см}^{-1}$  отвечают колебаниям связи Si-O-Co, P-O-Co в шести- и восьмичленных циклах соответственно.

Высокие значения квадрупольного расщепления ПФФС, исследованных методом гамма-резонансной спектроскопии, свидетельствовали о сильном искажении октаэдрического окружения иона железа, что, по мнению авторов [59], могло быть связано с введением в координационную сферу атома металла молекул воды или различно связанного атома кислорода фенилсиликоната натрия. Атомы железа сшивали плоские циклы фенилсиликоната натрия в две параллельные сетки, где между слоями находились атомы железа, а фенильные группы - снаружи. При длительном нагревании предложенная структура металлосилоксана могла превращаться в циклосетчатую за счет конденсации по OH-группам металла и кремния. Введение фосфинатных мостиков оказалось возможным не только между слоями вещества, но и внутри слоя, что приводило к неупорядоченности структуры полимера.

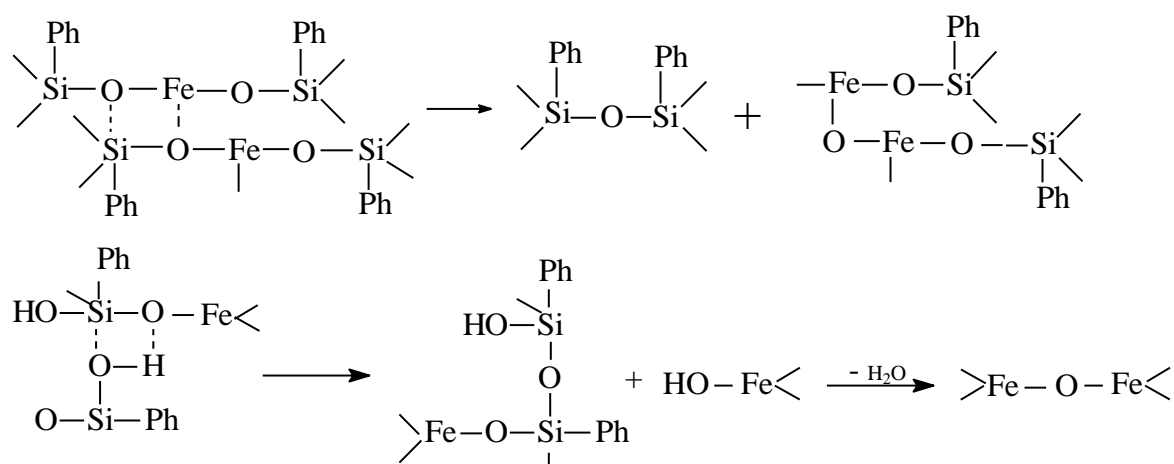


### Строение цепи и элементарного звена полиферрофенилсилоксана (• кремний; -O- кислород)

Позже подобные структуры (каркасного типа) предлагались для фенилсилоксанов, содержащих атомы кобальта, хрома и других металлов [51, 62].

Работы [63-66,50] посвящены исследованию магнитных свойств полиферро- и поликобальтсилоксанов в рамках идеи химического конструирования новых металлоорганических ферромагнетиков. Как известно, в ПМОС атомы металла разделены изолирующими органическими фрагментами и не связаны обменным взаимодействием. Однако авторы [64-66] считали, что включить обмен можно различными путями, в том числе за счет механохимического воздействия, когда в системе полностью перемещаются все атомы, создается структурный и химический хаос в атомной организации и обменное взаимодействие включается по закону случая. Можно было ожидать, что химическое конструирование даст новые металлоорганические ферромагнетики.

Продолжая данные исследования, в работе [64] получены полиферроорганосилоксаны (ПФОС) с атомным соотношением  $Si/Fe > 1$  и  $Si/Fe < 1$ . В первом случае предположено преимущественное существование металлосилоксановых фрагментов типа  $-Si-O-M-O-$ , во втором случае – фрагментов типа  $-OM-O-MO-$  (M – атом железа). Наличие подобных фрагментов и их кластеров в ПФОС представляет особый интерес с точки зрения магнитных свойств, поскольку именно в таких фрагментах должно возникать сильное обменное взаимодействие между атомами металла. Кроме того, по мнению авторов [64], одной из возможных причин появления группировок  $-O-M-O-M-$  в полимерах этого типа может быть перестройка полимерных цепей по одной из схем:



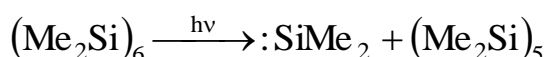
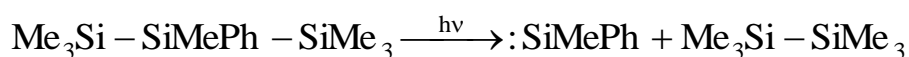
Как обнаружилось [64], исследованные полимеры являлись истинными парамагнетиками. Исходя из данных  $\gamma$ -резонансной спектроскопии, наличие в спектрах трех дублетов с различными квадрупольными расщеплениями указывало на существование трех типов координационных узлов высокоспиновых ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , каждый из которых являлся центром несимметричного октаэдра. Причина существенных отличий трех дублетов заключалась в различиях в стерических искажениях октаэдрического окружения ионов атомами кислорода, которые могут возникать в случае объемных лигандов или при наличии напряжений в полимерной цепи, препятствующих построению идеального октаэдра. Соотношение же количества различных форм железа в определенной степени зависело от соотношения Fe/Si.

Продолжением работы явилось исследование термоконденсации ПФОС в различных термических режимах без доступа кислорода. Оказалось, что в процессе пиролиза практически 90% имеющегося в веществе железа переходило в восстановленные формы ( $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^0$ ), причем в присутствии кобальта происходило полное восстановление формы  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\alpha$ -Fe. Продуктами термической конденсации ПМОС явились также углеводороды, образующиеся при отрыве органических групп от атома кремния. Авторами предложен ряд схем, описывающих протекание термоконденсационных процессов ПМОС.

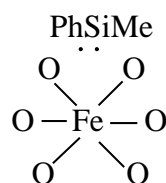
Магнитные свойства продуктов термоконденсации ряда ПМОС, содержащих Fe и Co, исследованы в [65]. Установлено, что продукты термоконденсации проявляя ферромагнитные свойства, что объяснялось появлением в них восстановленных форм металла, причем совместное присутствие в полимере кобальта и железа заметно увеличивало содержание полностью восстановленного железа в продуктах термоконденсации, т.е. наличие кобальта в системе катализировало восстановление железа. Таким образом, магнитные свойства материалов определялись тем, в каких условиях возникала металлическая фаза, и зависели от размеров частиц металлов,

степени аморфности металла и полноты его восстановления. По мнению авторов [65], вклад в намагниченность продуктов термоконденсации внесло образование фазы Fe-Co.

Фотохимические превращения металлополимеров также могут представлять собой один из возможных путей синтеза магнитно упорядоченных структур. В работе [67] впервые исследовано фотохимическое поведение ПФФС в бензольных растворах в присутствии ряда олигоорганосилоанов. Последние являлись источниками фотолитически генерируемых силиленов. При облучении растворов ПФФС в бензоле УФ-светом в течение длительного времени никаких изменений обнаружено не было. При введении в систему 2-фенилгептаметилтрисилана в количестве, эквимолярном содержанию железа, достаточно быстро происходило визуальное изменение окраски раствора. Авторы [67] предположили, что в результате фотолитического разложения органосилоксанов образуются силиленовые частицы, которые могут восстанавливать железо (III), входящее в состав ПФФС по схемам:



В результате приведенной фотохимической реакции высокоспиновое железо (III) в исходном феррисилоксане превращалось в низкоспиновое железо (II). Начало фотохимической реакции в данном случае происходило с прямого взаимодействия электронной пары силиленовой частицы с d-орбиталями иона железа в октаэдрическом кислородном окружении. Последующее превращение интермедиата

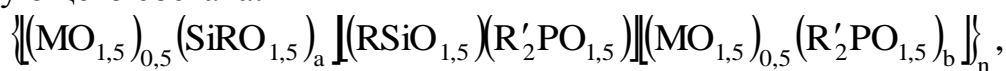


приводило к возникновению  $\sigma$ -связи Fe-Si и перегруппировке силоксановых единиц, координированных на ионе железа. Доказательствами образования связи Fe-Si служили данные ЭПР и ИК-спектроскопии, а также реакция гидролиза продукта фотореакции. Таким образом, удалось в результате фотохимической реакции получить и выделить устойчивое соединение, содержащее ковалентную связь Fe(II)-Si, стабилизированную в полисилоксановой матрице.

В работе [68] исследована возможность создания конструктивных элементов на основе полифенилгетеросилоксанов, имеющих следующую формулу:  $\left\{ \text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5} \left[ \text{m} \text{ЭO}_{1,5} \right]_n \right\}$ , где Э = Fe, Cr.

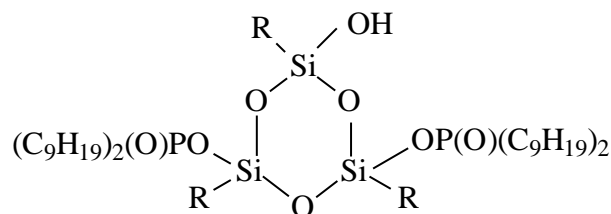
В этой работе изучен механизм процессов структурообразования при воздействии лазерного излучения и установлены оптимальные составы и условия получения конструкционных элементов малой величины.

В качестве примера исследования структуры, физических и химических свойств хромсодержащих ПМОС можно привести работу [14], в которой показано, что при взаимодействии трис(органоцигидроксисилоксанов) железа и хрома с диорганодифосфорными кислотами идет образование продукта следующего состава:



где  $M = \text{Fe}, \text{Cr}$ ;  $a = \text{Si}/M - 1$ ;  $b = \text{P}/M - 1$ ;  $R = \text{Ph}, \text{Et}$ ;  $R' = \text{Ph}, \text{Bu}$ ,

а при взаимодействии с динонилфосфорной кислотой  $(\text{C}_9\text{H}_{19})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  получаются продукты, имеющие следующую структуру:



где  $R = \text{Ph}, \text{Et}$ .

В этой работе также исследовано образование различных по растворимости фракций фосфорсодержащих металлосилоксанов в зависимости от содержания фосфора и металла. Нерастворимые фракции имели высокое содержание фосфора и металла. Анализ молекулярных масс показал, что в данных фракциях происходило взаимодействие кислорода группы  $\text{P}=\text{O}$  и вакантных d-орбиталей атома металла, что вело к образованию четырех- и восьмичленных колец в структуре полиорганодифосфатометаллооксанов. Дальнейшие исследования этих авторов посвящены изучению возможности использования данных соединений в качестве модификатора поверхности силикагеля [14].

### Органические производные германия

Последние годы химии германийорганических соединений уделяют большое внимание, значительно увеличилось число монографий, обзорных статей и оригинальных научных публикаций.

Использование германийорганических соединений тормозится их дороговизной. Хотя среди них найдены эффективные противоопухолевые препараты, триалкилгерманы подавляют рост грамположительных бактерий. Соединения германия предложены в качестве катализаторов и как компоненты катализаторов Циглера-Натта.

Германийорганические соединения подобны стабильным кремнийорга-

ническим соединениям и не проявляют высокой реакционной способности, характерной для соединений олова и свинца, имеющих менее прочные и более полярные связи углерод-металл. Для них характерно четырехвалентное состояние элемента. Тогда как двухвалентные соединения элементов относительно менее распространены и имеют меньшее значение. Координационное число выше четырех также редко встречается у германийорганических соединений.

Схожесть германия с кремнием - велика, поэтому предварительно назвали его экосилицием. В 1871 Менделеев предсказал его свойства. Через 15 лет К. Винклер выделил из минерала аргиродита и назвал в честь своей родины - Германии. Он в природе очень рассеян.

В 1948 году на его основе были сконструированы первые транзисторы и диоды. Относительно большое количество германия - 0,02-0,07% содержится в женьшене, в чайном листе, алоэ, бамбуке, чесноке и др. В 1947 году Асан (японский химик) получил водорастворимое соединение германия -  $(\text{HO}-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{GeO}i55)_n$  - карбоксилэтилгерманийсесквиоксан. Это дало толчок к развитию биоактивных соединений германия. Оно обладает противораковой активностью и радиопротекторными свойствами, понижает кровяное давление.

В настоящее время для германийорганических соединений используют две системы номенклатуры. В одной системе - органической соединения рассматриваются как производные германов  $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$  (также как в кремнийорганических соединениях), а в другой - неорганической - как производные элемента германия. Так,  $\text{Me}_3\text{GeCl}$  называют триметилхлоргерманом или триметилгерманий хлоридом. Причем большинство авторов используют в равной мере названия той и другой системы.

Внешний электронный слой у германия построен также как у углерода и кремния и имеют конфигурацию  $4s^2 4p^2$  и занимают  $sp^3$ -гибридные орбитали, образуя четыре одинаковые связи с тетраэдрическим расположением в пространстве. Между связями C-C и Ge-C имеются значительные различия, к которым относятся удлинение связи от 0,154 до 0,196 нм и ее поляризации  $\text{Ge}^+-\text{C}$ . Последнее свойство обусловлено различной электроотрицательностью этих атомов. Германий не относится к явно электроположительным элементам, вследствие чего связь Ge-C имеет низкую полярность и сравнительно устойчива к атаке полярных реагентов. Связь Ge-X, где X-элемент более электроотрицателен, чем углерод (кислород, азот, галоген) обладает большей реакционной способностью. Другой важной особенностью является неспособность германия образовывать  $p_x$ - $p_y$  двойные и тройные связи, характерные для органических соединений.

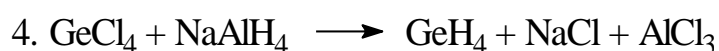
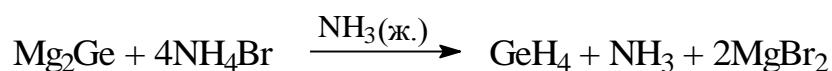
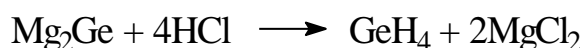
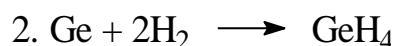
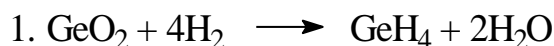
### ***Типы германийорганических соединений:***

#### **I. Гидрогерманы:**

- а) германы  $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ ;
  - б) полигерманы  $(\text{GeH})_n$ ;
  - в) галоидзамещенные германы  $\text{H}_3\text{GeCl}$ ,  $\text{H}_2\text{GeCl}_2$ ,  $\text{HGeCl}_3$ .
- II. Органические гидрогерманы  $\text{R}_n\text{GeH}_{4-n}$ .
- III. Германийорганические соединения.

### Гидрогерманы

#### Синтез:



В большинстве случаев, наряду с  $\text{GeH}_4$ , получают высшие германы.

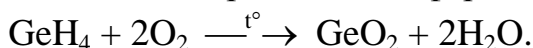
#### Физические свойства

$\text{GeH}_4$  при обычных условиях – газ,  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  – жидкость (температура кипения равна  $31^\circ\text{C}$ ).

#### Химические свойства

1.  $\text{GeH}_4$  устойчив к нагреву, разлагается лишь при  $340\text{--}360^\circ\text{C}$ . Он используется для получения сверхчистого германия.

2. При обычных температурах  $\text{GeH}_4$  устойчив к кислороду воздуха, однако он сгорает в атмосфере кислорода:



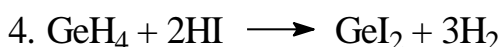
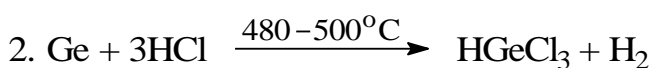
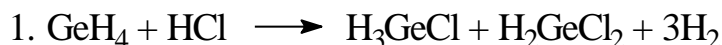
3.  $\text{GeH}_4$  в отличие от  $\text{SiH}_4$  не реагирует с водным  $\text{KOH}$ .

4. Атом водорода в  $\text{GeH}_4$  способен замещаться на натрий в среде жидкого аммиака:



#### Галогензамещенные германы

#### Синтез:



#### Физические свойства

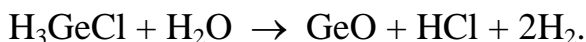
Температура плавления германохлороформа равна  $-71^\circ\text{C}$ , а температура кипения –  $+75^\circ\text{C}$ .

## Химические свойства

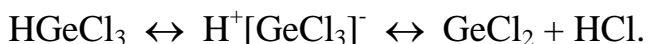
Моно- и дигалогенгерманы являются бесцветными жидкостями с резким запахом. Они разлагаются по схеме:



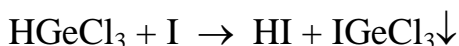
а также реагируют с водой с образованием GeO:



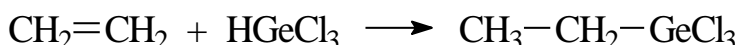
Широко используется  $\text{HGeCl}_3$ . Для этого соединения характерно равновесие:



1. Взаимодействие  $\text{HGeCl}_3$  с иодом:

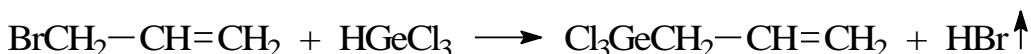


2. Взаимодействие  $\text{HGeCl}_3$  с непредельными соединениями:



Если в олефине присутствует хлор, то германий присоединяется к нехлорированному углероду.

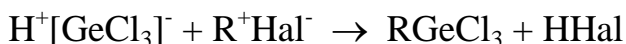
3. Реакция конденсации:



Конденсация также идет с хлористым аллилом, если вести реакцию в среде эфира, так как в эфире водород более протонизирован. В отсутствие же эфира реакция идет по двойной связи.

Данная реакция не имеет аналогов, она протекает только для германия.

Реакция с RCl идет так же, как реакция замещения:



4. При взаимодействии с диенами (по механизму  $\text{HGeCl}_3 \leftrightarrow \text{HCl} + \text{GeCl}_2$ ) получают гетероциклы:

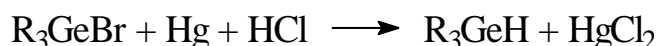
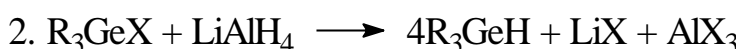
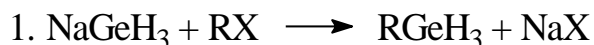


С  $\text{HSiCl}_3$  реакция идет исключительно по механизму 1,4-присоединения с образованием линейных продуктов.

## Органические гидрогерманы

**Общая формула:**  $\text{R}_n\text{GeH}_{4-n}$ .

**Синтез:**

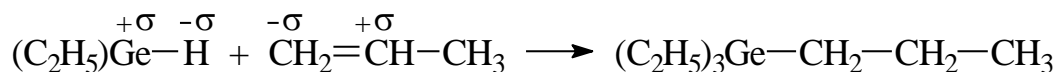


Реакция (3) не имеет аналогов.

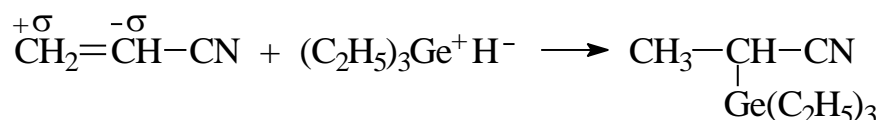


## Химические свойства

1. Гидрогермелирование непредельных соединений протекает по ионному механизму:

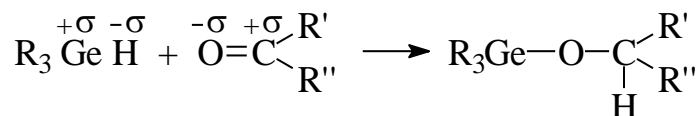


Данная реакция протекает против правила Морковникова. Если же взять соединение, в котором у  $\alpha$ -углеродного атома есть электроотрицательный заместитель, то гермелирование идет по правилу Морковникова:



Активность галогенгерманов в данной реакции падает в ряду:  
 $\text{HGeCl}_3 > \text{RGeCl}_2 > \text{R}_2\text{HGeCl} > \text{R}_3\text{GeH}$ .

2. Взаимодействие с соединениями, содержащими карбонильную группу:

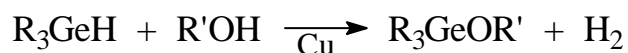


3. По отношению к кислороду, к щелочам устойчивость падает в ряду:

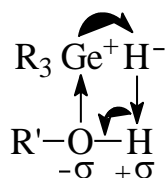


$\text{R}_3\text{GeH}$  не реагирует с  $\text{KOH}$ .

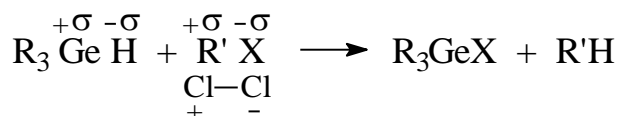
4. В присутствии меди (порошок) реакция протекает по аналогии с органосиланами:



Механизм:



5. Взаимодействие с галогенами и  $\text{RHal}$ :

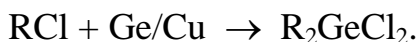


## Органические галогенгерманы

**Общая формула:**  $R_n\text{GeHal}_{4-n}$ .

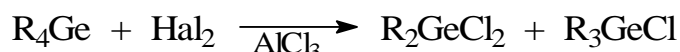
**Синтез:**

1. Прямой синтез:



При переходе от кремния к германию склонность к образованию  $R_2\text{GeCl}_2$  перед  $R\text{GeCl}_3$  возрастает. В случае кремния возможно образование  $\text{Si-H}$ , для германия этого не наблюдается.

2. Расщепление связи германий–углерод:



Легкость расщепления падает в ряду:

Дифенил > фенил > аллил >  $\text{H-Bu}$  >  $\text{Изо-Pr}$  >  $\text{H-Pr}$  >  $\text{Et}$  >  $\text{Me}$ .

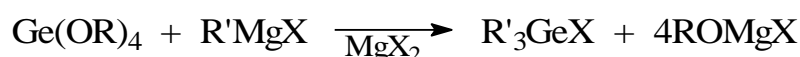
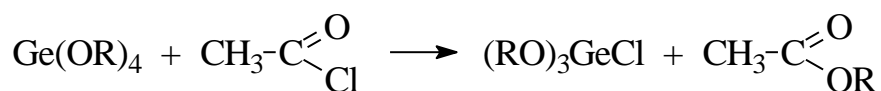
При наличии фенильных радикалов не требуется даже  $\text{AlCl}_3$ .

Отщепление третьего радикала, то есть образование  $R\text{GeCl}_3$ , происходит редко. При использовании  $\text{HCl}$  отщепляется только один радикал. Ряд тот же.

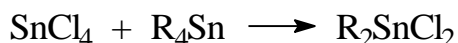
3. Реакция Вязанкина, Разуваевой, Дьячковской:



4. Расщепление связей германий–элемент:



5. Перераспределение радикалов:

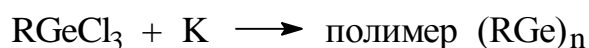
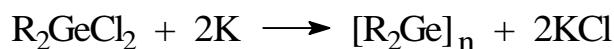


Для кремния реакция Кочешкова идет в присутствии  $\text{AlCl}_3$ , для германия – и с  $\text{AlCl}_3$  и без него.

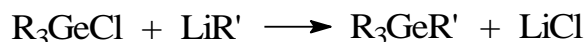
В случае фенильного радикала, меняя соотношение  $\text{GeCl}_4$  и  $(C_6H_5)_4\text{Ge}$ , можно получать с высоким выходом различные фенилхлоргерманы.

### Химические свойства

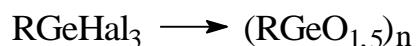
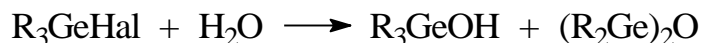
1. Взаимодействие с металлами:



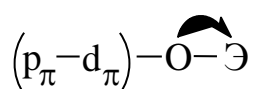
2. Взаимодействие с металлоорганическими соединениями:



3. Взаимодействие с водой:

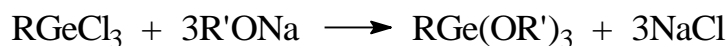


В случае объемных радикалов  $\text{R}_3\text{GeOH}$  выделяются в чистом виде и довольно устойчивы. Дативная связь:

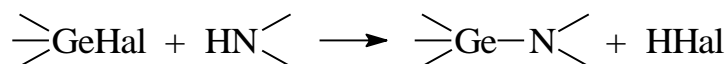


у германия слабее выражена, чем у кремния, и совсем слабая у остальных элементов этой группы.

4. Взаимодействие со спиртами, алкоксидами:



5. Взаимодействие с аминами и аммиаком:



### Вопросы для самоподготовки

1. Как первоначально называли германий?
2. По какой, системе строится номенклатура германийорганических соединений?
3. Можно ли получить германийорганические соединения, используя органические соединения ртути?
4. Перечислите общие методы синтеза германийорганических соединений.
5. Как протекает реакция присоединения гидридгерманов  $\text{R}_3\text{GeH}$  к непредельным соединениям?
6. Сравните способность германия и кремния к образованию полимеранов типа  $\text{R}_3\text{Ge}-(\text{-GeR}_2)_n\text{-GeR}_3$ ?
7. Какие соединения называются герматранами, как они получают-ся?
8. Как относятся германийорганические соединения к действию галогеноводорода и галогенов?
9. Оцените реакционную способность связи Н-Ge в германийорганических соединениях.
10. Что можно сказать о реакционной способности германийорганических соединений, имеющих связь Ge-N?

## Оловоорганические соединения

Устойчивость оловоорганических соединений в атмосфере воздуха в сочетании с высокой реакционной способностью и наличием областей промышленного применения обусловили широкое и плодотворное развитие химии оловоорганических соединений в последние годы.

Оловоорганические соединения часто классифицируются в соответствии с числом связей Sn-C:  $R_4Sn$ ,  $R_3SnX$ ,  $R_2SnX_2$ ,  $RSnX_3$ .

Известны многочисленные соединения, содержащие цепочки из атомов олова которые могут быть циклическими и линейными. Вследствие более металлического характера оловоорганические соединения рассматривают как производные металла и в номенклатуре используется «неорганический стиль». Так  $Me_3SnCl$  называют хлоридом триметилолова. Иногда используют названия производимые от станнана  $SnH_4$ , например,  $Me_3SnCl$  – триметилхлорстаннан.

Интересно, что триалкильные соединения олова токсичны ( $R_3SnX$ ), а его неорганические соединения - нетоксичны.

Оловоорганические соединения ингибируют процессы фосфорилирования в митохондриях, хлоропластах и бактериях.

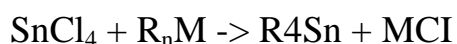
Оловоорганические соединения действуют не только на млекопитающих, но и на грибы, растения, насекомых и бактерий, что обуславливает широкое применение их в качестве биоцидов. Очень большое количество оловоорганических соединений используется в качестве биоцидных добавок к краскам используемых для окраски морских судов. Большое применение оловоорганические соединения нашли в качестве ингибиторов термического разложения поливинилхлорида (ПВХ). В их присутствии ПВХ начинает разлагаться с выделением HCl при температурах (120-180°C) при переработке в изделия (трубы, детали) и полимер приобретает темную окраску и ухудшаются его механические свойства. Обычно для стабилизации ПВХ используют  $R_2SnX_2$  ( $R=Me, Bg$  и  $X=SCH_2COOC_8H_{17}$ ), но для изделий, применяемых для пищевых продуктов, используют менее токсичные октилзамещенные. Используются они и в качестве катализаторов для получения полиуретанов, для холодной сшивки силиконовых резин.

### Способы получения оловоорганических соединений

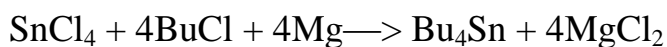
Рассмотрим их способы получения в соответствии с принятой классификацией оловоорганических соединений.

#### 1. Соединения с четырьмя связями Sn-C

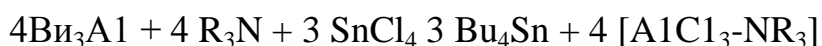
Наиболее широко используется реакция  $SnCl_4$  с металлоорганическими соединениями.



Способ, как вариант магнийорганического синтеза, предназначенного для промышленности, заключается в обработке  $\text{SnCl}_4$  соответствующим алкил (арил) хлоридом и магниевой стружкой в толуоле с небольшим количеством эфира.



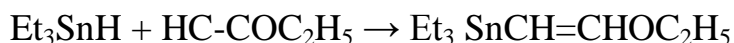
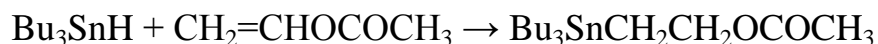
В промышленности также используют метод, основанный на реакции алкилзамещенных алюминия с хлоридом олова(IV). Лучше, если присутствует основание Льюиса - амин для связывания  $\text{AlCl}_3$ .



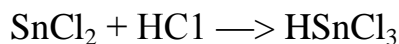
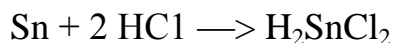
## 2. Карбофункциональные оловоорганические соединения.

Ввиду высокой реакционной способностью соединения олова, содержащие органические функциональные группы (H, алкен, алкин и др.) нашли широкое

применение в реакции присоединения  $\text{R}_3\text{SnH}$  к функциональнозамещенным алкенам и алкинам

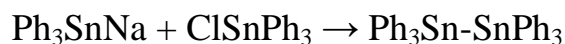


В этой же реакции используют и оловодихлориды  $\text{H}_2\text{SnCl}_2$  и  $\text{Cl}_3\text{SnH}$ , которые получают действием на олово хлороводородной кислоты:



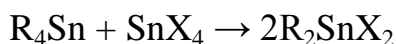
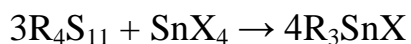
## 3. Соединения со связями Sn-Sn.

Первым методом получения линейных полистаннанов была реакция между натриевыми производными оловоорганических соединений и галогензамещенными оловоорганическими соединениями.

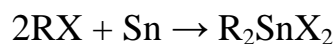


## 4. Галогениды и псевдогалогениды.

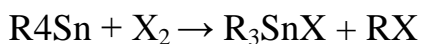
Наиболее широко используется реакция перераспределения, протекающая при нагревании тетраалкилолова с соответствующим количеством галогенидов олова.



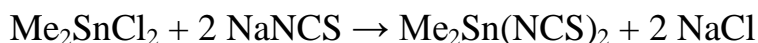
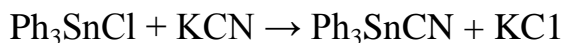
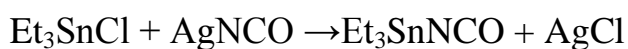
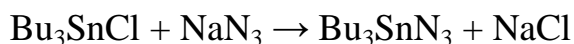
Их можно получить и при взаимодействии олова с алкилгалогенидами;



В лабораторной практике удобнее использовать реакцию расщепления связи Sn-C галогенами:

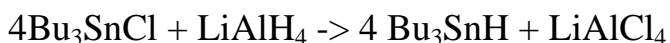


Оловоорганические псевдогалогениды обычно получают из алкилоловогалогенидов путем нуклеофильного замещения атомов галогена.



#### 5. Гидриды алкилолова.

Общим методом синтеза этих соединений было восстановление соответствующих алкилоловогалогенидов литийалюминийгидридом:



В настоящее время эти соединения обычно синтезируют взаимодействием соответствующих алкилоловооксидов с полиметилгидросилоксаном при комнатной температуре:



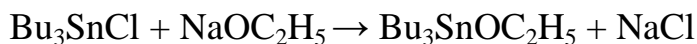
#### 6. Соединения со связью Sn-O.

Оловоорганические гидроксиды и оксиды можно рассматривать как продукты обмена галогена на гидроксил в моно-, ди- и тригалогенидах, сопровождающегося межмолекулярным отщеплением воды.

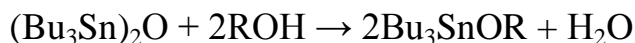


Гидроксиды при нагревании или хранении отщепляют воду, превращаясь в оксиды. В качестве исключения только  $Me_3SnOH$  можно выделить возгонкой при  $80^\circ C$  без разложения. Оловоорганические дигидроксиды весьма нестабильны и были выделены лишь в немногих случаях, когда имелись объемные органические заместители, которые препятствуют межмолекулярной конденсации.

Оловоорганические алкоксиды получают взаимодействием алкилоловогалогенидов с алкоксидами щелочных металлов.

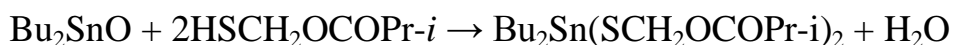
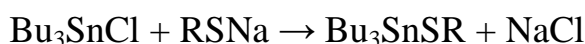


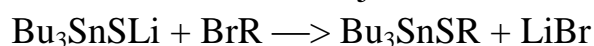
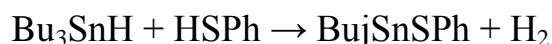
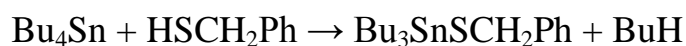
Более удобным методом является реакция гексаалкилоловооксидов со спиртами, воду при этом отгоняют азеотропной отгонкой.



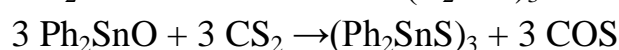
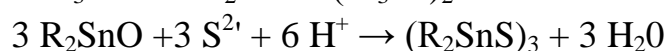
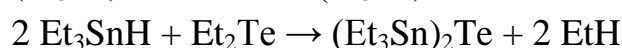
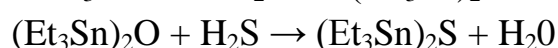
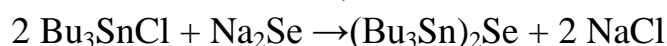
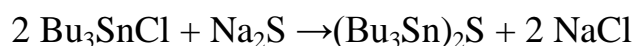
#### 7. Соединения со связью Sn-S.

Связи Sn-S образуются легко. Эти связи устойчивы к воздействию атмосферы и входят в состав наиболее эффективных оловоорганических стабилизаторов для поливинилхлоридных полимеров. Можно назвать ряд методов их получения в виде схем:





Следующим наиболее важным классом соединений со связью Sn-S являются сульфиды, содержащие группировку Sn-S-Sn. Простейшие соединения этого типа состоят из двух триорганилолово- групп, связанных с атомом серы. Эти вещества, а также производные селена и теллура синтезируют методами, приведенными в схемах:



#### 8. Соединения со связями Sn-N.

Станниламины содержат группировки Sn-NHR или Sn-NRR'. Эти вещества чувствительны к влаге и углекислому газу и все операции с ними должны проводиться в инертной атмосфере. Соединения этого типа обычно получают реакций  $\text{R}_3\text{SnCl}$  с амидами лития.

#### Свойства оловоорганических соединений

Большой размер и более выраженный металлический характер олова по сравнению с германием приводит к тому, что связи Sn-C длиннее, более поляризованы и вследствие этого термодинамически менее стабильны и более чувствительны к химическим воздействиям. Однако при использовании оловоорганических соединений обычно не требуются особые меры предосторожности, и лишь немногие классы этих веществ нуждаются в защите от атмосферы.

Вследствие более металлического характера олова оловоорганические соединения различных классов проявляют свойства кислот Льюиса. Наиболее распространенными типами комплексов с основаниями Льюиса являются  $\text{R}_3\text{SnCl-L}$ ,  $\text{R}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{L}$ ,  $\text{RSnCl}_3 \cdot 2\text{L}$ , где L-монодентатное основание, например пиридин.

Легкость, с которой олово увеличивает координационное число выше четырех, имеет важные последствия; Так, например, если X в  $\text{Me}_3\text{SnX}$  имеет одну неподеленную пару электронов, то в твердом состоянии это соединение имеет полимерную структуру/

Органические производные олова(II) проявляют отчетливую тенденцию к полимеризации и при попытках получения этих веществ обычно образуются олигомерные или полимерные производные Sn(II).  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn}$  и  $\text{C}_5\text{H}_5\text{SnCl}$  являются соединениями мономерной структуры, причем циклопентадицильные

группы связаны с атомом олова  $\pi$ -связью.

Большинство главнейших реакций оловоорганических соединений упоминались при рассмотрении методов получения, поэтому полное рассмотрение реакций оловоорганических соединений не имеет смысла.

### Вопросы к самоподготовке

1. Как строится номенклатура оловоорганических соединений?
2. В чем различие в свойствах атома олова от свойств атомов германия и
3. кремния?
4. Что можно сказать о биологической активности соединений олова?
5. Имеются ли различия в реакциях присоединения  $R_3SnH$  к алкенам и алкинам и реакциями гидросилилирования?
6. Как осуществляется синтез полистаннанов типа:  $R_3Sn(-SnR_2-)_nSnR_3$ ?
7. Какой метод получения галогенстаннанов  $R_3SnX$  более удобен?
8. Насколько устойчивы оловоорганические гидроксиды и дигидроксиды  $R_3SnOH$ ,  $R_2Sn(OH)_2$ ?
9. Приведите примеры получения оловоорганических сульфидов  $R_3SnSR'$ .
10. ....Станниламины  $R_3SnNRR'$  получают реакцией  $R_3SnCl$  с.....
11. Вследствие чего оловоорганические соединения проявляют свойства кислот Льюиса?
12. Склонны ли оловоорганические соединения к реакциям полимеризации?



## Список литературы

1. Воронков М.Г., Малетина Е.А., Роман В.К. Гетерополисилоксаны.-Новосибирск: Наука, 1984. - 495с.
2. Чернышев Е.А., Таланов В.Н. Химия элементоорганических мономеров и полимеров. М.:Колос, 2011 - 439 с.
3. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. - Новосибирск: Наука, 1976. - 414с.
4. Борисов С.Н., Воронков М.Г., Лукевиц Э.Я., Кремнеэлементоорганические соединения. - Л.: Химия, 1966. - 542с.
5. Андрианов К.А., Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: - Наука, 1976. – 560с.
6. Чернов, Н.Ф. Химия элементоорганических соединений// Чернов Н.Ф. Учебное пособие. Иркутск. 2006. 101с.
7. эл. ресурс <http://www.penta-91.ru/organoelement.htm>
8. Химия элементоорганических соединений./ Интернет-книга Иркутского государственного университета [www.chem.isu.ru/eos/index.html](http://www.chem.isu.ru/eos/index.html)
9. Методы ЭПР и ЯМР в органической и элементоорганической химии: электронное учебное пособие/В.К.Черкасов, Ю.А.Курский, К.А. Кожанов и др.- Нижний Новгород: Нижегородский университет, 2010-53с [ourhttp://window.edu.ru/resource/052/74052](http://window.edu.ru/resource/052/74052)
10. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия./ Эльшенбройх К. М.: БИНОМ. - Лаборатория знаний. -2011. - 746 с.
11. Жауэн Ж. Биометаллоорганическая химия Жауэн Ж./ М.: БИНОМ. Лаб. Знаний.- 2010. – 494с.
12. Гринвуд Н. Химия элементов. Гринвуд Н., Эрншо А. / М.: БИНОМ. Лаб.знаний.- 2008.- 607 с.
13. Comprehensive Organometallic Chemistry I–XI. Elsevier, 2007