

## Программа спецкурса: **Фундаментальные основы неорганического синтеза**

VIII семестр, 72 часа

Программа спецкурса предусматривает рассмотрение принципов синтеза неорганических соединений различных классов. Оригинальность этого курса, не имеющего аналогов в методической литературе по неорганической химии, состоит в том, что он не сводит решение задач синтеза к освоению многообразных методик, а рассматривает эти задачи как приложение общих закономерностей, разделенных на несколько аспектов, которым соответствуют 4 самостоятельных раздела курса:

*Физико-химические и кристаллохимические принципы неорганического синтеза*

*Синтез веществ в различных фазовых состояниях*

*Синтез неорганических продуктов с использованием различных физических воздействий*

*Специфика синтеза, обусловленная природой неорганического продукта*

Эти взаимодополняющие рассмотрения в сумме дают возможность слушателям познакомиться с физико-химическими основами как традиционных, так и развиваемых в последнее время подходов к синтезу неорганических веществ. В каждом из разделов выделяются термодинамические и кинетические аспекты взаимодействия в соответствующих системах. В итоге слушатели получают представление о наиболее рациональном выборе реагентов, путей и условий получения неорганических веществ с учетом их химической природы и дополнительных требований к целевым свойствам

**Форма отчетности:** 4 контрольные работы, соответствующие разделам курса, итоговый экзамен.

### **1. Физико-химические и кристаллохимические принципы неорганического синтеза**

**Составители – акад. Ю.Д.Третьяков, проф. Е.В.Антипов**

**1.1.** Принципы неорганического синтеза. Синтез в равновесных, квазиравновесных и сильно неравновесных условиях. Принципы химического и термодинамического подобия, химического и структурного усложнения и метастабильного многообразия. Топохимическая память, химический гистерезис и темплейтный синтез. Эволюционный характер неорганического синтеза в гетерогенных системах. Аддитивные приближения и синергетические подходы в неорганическом синтезе.

**1.2.** Простейшие неорганические структуры. Факторы, определяющие структуры неорганических соединений: стехиометрия, природа химической связи и размеры атомов (ионов). Плотнейшие упаковки и типы пустот. Основные структурные типы: NaCl, ZnS, CaF<sub>2</sub> и др. Использование ионных радиусов для предсказания простейших структурных типов. Правила Полинга. Метод валентных усилий. Факторы, влияющие на устойчивость структурных типов со стехиометрией AX. Сверхструктуры на примере производных от структуры хлористого натрия: NaCl–NaFeO<sub>2</sub>–NaInO<sub>2</sub>–SrHgO<sub>2</sub>. Кристаллохимический дизайн соединений со структурами, производными от структуры NaCl. Нестехиометрические оксиды FeO, WO<sub>3</sub>. Образование структур с кристаллографическим сдвигом.

**1.3.** Условия образования и трансформации структурных типов ABX<sub>3</sub> и AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub>. Влияние давления, температуры и размерного фактора на структурные превращения: перовскит – ильменит – гексагональные аналоги перовскита “GdFeO<sub>3</sub>” и др. Политипизм перовскитоподобных структур. Условия образования нестехиометрических перовскитоподобных соединений. Аниондефицитные перовскиты. Многообразие перовскитов меди. Катионная нестехиометрия, бронзы A<sub>n</sub>BX<sub>3</sub>. Образование новых соединений за счет изменения соотношения числа чередующихся слоев. Изо- и гетеровалентные замещения. Структура шпинели и ее производные.

**1.4.** Гомологические ряды, образуемые структурами сростания. Факторы, определяющие возможность образования структур сростания. Общие черты и отличия структурных ти-

пов хлористого натрия, флюорита и перовскита. Дизайн новых структур, состоящих из этих блоков.  $\text{Vi}$ - и  $\text{Hg}$ -содержащие сверхпроводники,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{M}_2(\text{R,Ce})_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_{8+\delta}$  и  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{R,Ce})_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ . Сравнение фаз Ауривиллиуса, Силлена и  $\text{Vi}$ -содержащих ВТСП. Влияние степени окисления переходного металла на соразмерность структурных блоков. Дефекты упаковки, синтез соединений  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ,  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  и  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ . Возможности и ограничения структурного дизайна на примере ртути-содержащих сверхпроводников и слоистых оксигалогенидов меди.

#### **Рекомендуемая литература.**

1. А.Вест. Химия твердого тела, т.1, гл.7,8, М., Мир, 1988.
2. Дж.Кемпбел. Современная общая химия., т.3, гл.37, М., Мир, 1995.
3. Ч.Н.Р.Рао и Д.Гопалакришнан. Новые направления в химии твердого тела, гл.1,5,6, Новосибирск, Наука, 1990.

#### **Дополнительная литература.**

1. Современная кристаллография, т.2, гл.1 и 2, М., Наука, 1979.
2. А.Уэллс. Структурная неорганическая химия, т.1, гл.4-6, М., Мир, 1987.
3. Г.Кребс. Основы кристаллохимии неорганических соединений, М., Мир, 1971.
4. Л.М.Ковба. Окислы переходных металлов, М., МГУ, 1973.
5. Природа, 1994, N10, 3-16.
6. Успехи химии, 1995, т.64, 769-780.
7. Журнал ВХО, 1991, т.36, N3.

## **2. Синтез веществ в различных фазовых состояниях**

### **Составитель – проф. Б.А.Поповкин**

**2.1.** Классификация методов синтеза по фазовым состояниям исходных реагентов и продуктов реакции. Гомогенные и гетерогенные процессы.

Термодинамический прогноз возможности реализации синтеза в гомогенной среде. Особенности термодинамического и кинетического описания процессов синтеза в газовой и жидкой фазах. Цепные реакции. Влияние природы растворителя на скорость реакций синтеза в жидкой фазе.

**2.2.** Принципы термодинамического описания процессов неорганического синтеза в гетерогенных системах, включающих фазы переменного состава. Правило фаз Гиббса. Общие принципы аналитического описания термодинамики гетерогенных равновесий. Графическое описание гетерогенных равновесий. Трехмерные  $p$ - $T$ - $x$  диаграммы 2-х компонентных систем. Простейшие случаи: отсутствие соединений и одно соединение в кристаллической фазе. Сечения и проекции.  $T$ - $x$  конденсированные диаграммы как фрагменты  $p$ - $T$ - $x$  диаграмм. Фазовые поля. Геометрическое описание гетерогенных равновесий в 3-х компонентных системах.  $T$ - $x$ - $y$  конденсированные диаграммы трехкомпонентных систем. Изотемпературные и изоконцентрационные сечения  $T$ - $x$ - $y$  конденсированных диаграмм 3-х компонентных систем.

**2.3.** Синтез в гетерогенных системах. Прогноз продуктов равновесного синтеза с использованием начальных (состав, температура, давление) и конечных (температура, давление) термодинамических параметров состояния. Использование аналитического и графического способов описания гетерогенных равновесий. Ограниченность использования графических способов описания. Анализ последовательности процессов, протекающих в двух- и трехкомпонентных системах при изменении исходных  $p$ ,  $T$  или состава.

**2.4.** Принципиальные возможности управления скоростью процессов синтеза в гетерогенных системах. Общие представления о кинетических закономерностях гетерогенных процессов синтеза. Понятие о движущих силах и кинетических коэффициентах. Направление массопереноса. Стационарные и нестационарные процессы. Последовательные стадии, условие непрерывности потоков, выделение лимитирующей стадии. Закономерности массопере-

носа в однофазных средах: газовой, жидкой и твердой. Факторы, определяющие скорость превращений при фазовых переходах кристалл-пар, жидкость-пар, жидкость-кристалл, кристалл-кристалл (без учета зародышеобразования).

**2.5.** Синтез кристаллических фаз из прекурсоров различного фазового состава: жидкой, газообразной и кристаллической фаз. Кинетические особенности образования кристаллических фаз, связанные с зародышеобразованием. Уравнение Гиббса-Томсона. Критические пересыщения. Критический размер зародыша. Кинетические уравнения скорости зародышеобразования. Гетерогенное зародышеобразование. Образование новой фазы при участии модификаторов или подложки. Принципы и методы управления зародышеобразованием при синтезе из газовой, жидкой и кристаллической фаз. Массовая кристаллизация и рост монокристаллов.

Стабильные и метастабильные кристаллические фазы. Роль кинетических затруднений при образовании метастабильных фаз. Синтетические возможности “мягкой” химии.

**2.6.** Синтез неорганических кристаллов из газовой фазы. Синтез в замкнутых системах. Использование  $p$ - $T$ - $x$  диаграмм для выбора условий синтеза. Оценка скорости роста кристаллов из газовой фазы в замкнутой ампуле для случаев различных лимитирующих стадий: испарения, массопереноса через пар и кристаллизации. Синтез кристаллов с заданным отклонением состава от стехиометрии. Отжиг кристаллов в паре компонентов; термодинамическое и кинетическое обоснование метода.

Теоретические основы метода химического осаждения из газовой фазы (CVD). Принципы выбора газообразных прекурсоров. Возможности метода. Матричный синтез из газовой фазы.

Теоретические основы метода химических транспортных реакций. Термодинамические критерии выбора транспортирующего агента. Вывод уравнения для величины потока транспортируемого вещества. Факторы, определяющие скорость процесса и направление транспорта. Синтетические возможности метода химических транспортных реакций.

**2.7.** Синтез кристаллических веществ из жидкой фазы. Кристаллизация из расплавов. Использование  $T$ - $x$  и  $T$ - $x$ - $y$  конденсированных диаграмм для выбора начальных и конечных условий синтеза конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся соединений в двух- и трехкомпонентных системах. Расчет теоретического выхода продукта с помощью фазовых диаграмм. Синтез твердых растворов заданного состава. Синтез кристаллических веществ из растворов в расплаве. Принципы подбора прекурсоров для синтеза тугоплавких соединений из многокомпонентных расплавов.

**2.8.** Кристаллизация из растворов. Использование диаграмм конденсированного состояния (кривых растворимости) для выбора условий синтеза. Синтез методом изотермического испарения растворителя. Анализ изотермических сечений диаграмм состояния трехкомпонентных систем. Методы определения состава твердых фаз по кривым растворимости. Кристаллизация при взаимодействии раствора с раствором. Кинетические особенности кристаллизации из растворов. Возможности управления скоростью процесса, размером и формой частиц образующегося осадка.

Кристаллизация из гелей. Золь-гель метод.

**2.9.** Твердофазный синтез кристаллических веществ. Термодинамика твердофазных реакций синтеза. Расчет направления твердофазной реакции. Выбор условий синтеза на основе анализа изотермических сечений конденсированных диаграмм двух- и трехкомпонентных систем в субсолидусной области. Синтез путем реализации полиморфных превращений и распада твердых растворов.

Механизм и кинетические особенности твердофазных реакций синтеза. Роль точечных и протяженных дефектов. Механизм важнейших твердофазных реакций. Синтез ферритов, алюминатов, вольфраматов, хроматов. Механизм твердофазных превращений без изменения состава.

Формальное уравнение кинетики и способы определения его параметров. Диффузионные модели. Энергия активации твердофазных реакций. Способы активирования твердофазных реагентов. Эволюционный характер твердофазных реакций.

**2.10.** Синтез кристаллических веществ путем взаимодействия прекурсоров в разных фазовых состояниях. Синтез в результате взаимодействия газовой и жидкой фаз. Синтез при взаимодействии газа и твердой фазы. Термодинамическое описание процессов синтеза. Использование изобарических и изотермических сечений фазовых диаграмм для выбора условий синтеза. Монотектические и перитектические процессы. Синтез инконгруэнтно плавящихся фаз взаимодействием расплава и кристаллической фазы в системе.

Кинетические особенности процессов синтеза в перечисленных фазовых ансамблях. Управление скоростью синтеза.

#### ***Рекомендуемая литература***

1. В.П.Зломанов.  $p$ - $T$ - $x$  диаграммы двухкомпонентных систем, М., МГУ, 1980.
2. А.В.Новоселова. Методы исследования гетерогенных равновесий, М., Высшая школа, 1980.
3. А.Вест. Химия твердого тела, М., Мир, 1988.
4. Т.Шефер. Химические транспортные реакции, М., Мир, 1964.
5. Ю.Д. Третьяков. Твердофазные реакции, М., Химия, 1978.

### **3. Синтез неорганических продуктов с использованием различных физических воздействий.**

**Составитель – проф. А.Р.Кауль**

#### **3.1. Общие принципы применения физических воздействий при синтезе.**

"Острова химии" в пространстве энергия - давление - время. Высокотемпературные синтезы. Термодинамика высокотемпературных реакций. Энтальпийный и энтропийный фактор реакций. Закономерности изменения энтропии в реакциях различного типа (газ - твердое, твердое - твердое). Программы термодинамических расчетов с демонстрацией их использования для расчета равновесных составов многокомпонентных систем. Расчет "диаграммы осаждения" для реакции образования SiC (TiC).

Элементарные сведения о технике высоких температур. Материалы нагревателей, термодар, контейнеров, тепловая изоляция. Проблема высокотемпературного взаимодействия материалов и ее решения.

Металлотермия и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Принципы регулирования процесса горения. Синтез боридов, карбидов, силицидов. Закономерности СВС сложных оксидов. Технологическое горение. Преимущества и недостатки СВС.

#### ***Рекомендуемая литература.***

1. Джонсон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии, М., Мир, 1985
2. Процессы горения в химической технологии и металлургии (под ред. Мержанова А.Г.), М., Наука, 1975.
3. Мержанов А.Г., Нерсесян М.Д. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксидных материалов, ЖФХО им. Менделеева, 1990, т. XXXV, № 6.

**3.2.** Плазменный синтез. Механизмы генерации химически активных частиц. Равновесная плазма. Термодинамика плазмы. Сравнение классической и плазмохимической кинетики для гомогенных и гетерогенных реакций.

Неравновесная (низкотемпературная) плазма; принципы получения. Плазмообразующие газовые среды и их выбор на основе термодинамических представлений. Плазма окислительная, восстановительная, нейтральная.

Плазмохимический синтез NO, дициана, нитридов фосфора (термодинамические и кинетические аспекты). Синтез стабильных и метастабильных форм простых и сложных оксидов (ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ферриты, цирконаты, титанаты). Синтез нитридов, карбидов, карбонитридов, оксинитридов, боридов. Синтез метастабильного алмазоподобного углерода.

Гетерогенные процессы в неравновесной плазме низкого давления. Закономерности плазменного окисления металлов и полупроводников. Плазма в микроэлектронике.

***Рекомендуемая литература.***

1. В.Д.Пархоменко и др., Плазмохимическая технология, М., Наука, 1991.
2. Ю.А.Туманов, Химия плазмы, М., Энергоатомиздат, 1987.
3. В.И.Гриневиц, А.И.Максимов, Применение низкотемпературной плазмы в химии (ред.Л.С.Полак), М., Наука, 1981.
4. А.Л.Моссэ, В.В.Печковский, Применение низкотемпературной плазмы в технологии неорганических веществ, Минск, Наука и техника, 1980.

**3.3. Синтез при высоком давлении.** Газы, жидкости и твердые тела под давлением. Последовательность фазовых переходов при повышении давления. Сверхкритическое состояние вещества. Удельные объемы и сжимаемость. Металлизация.

Представление об экспериментальной технике высоких давлений. Уникальные аппараты и предельные возможности. Проблемы диагностики сильносжатого состояния.

Термодинамические и структурные критерии стабилизации твердых фаз при повышении давления. Термодинамика и практика синтеза алмаза из графита и фуллеренов. Структурные превращения корунда, перовскита, ильменита, пирохлора и граната в перовскит (на примерах синтеза сложных оксидов и галогенидов).

Кинетические эффекты высокого давления на примерах реакций  $T_1 + T_2 = T_3$ . Эффекты сочетания высокого давления и сдвиговых деформаций. Синтез в ударных волнах (карбиды, галогениды, халькогениды, интерметаллиды).

Давление и равновесие в системах с участием газовой фазы. Современное состояние проблемы синтеза NH<sub>3</sub>. Синтез под высоким давлением летучего компонента (сложные оксиды и фториды, содержащие элементы в высоких степенях окисления). Лабораторные приемы создания высоких давлений водорода, кислорода и фтора. Подавление летучести компонентов при высоком давлении инертной атмосферы. Рост монокристаллов A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>, A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> под высоким давлением инертной атмосферы и под слоем флюса.

Синтез из флюидов в сверхкритическом состоянии. Гидротермальный синтез, его закономерности. Получение веществ при адиабатическом расширении закритических растворов (RESS-процесс).

***Рекомендуемая литература.***

1. И.Гудинаф, И.Кафалас, Дж.Лонго, Синтезы под высоким давлением, в кн. Препаративная химия твердого тела, М., Мир, 1976.
2. К.Руманс, Структурные исследования некоторых окислов и других халькогенидов при нормальном и высоких давлениях, М., Мир, 1969.
3. Ч.Н.Р.Рао и Д.Гопалакришнан. Новые направления в химии твердого тела, с.127-133, Новосибирск, Наука, 1990.
4. В.И.Пополитов, в сб. Гидротермальный синтез и выращивание монокристаллов, М., Наука, 1982, с.119
5. Л.Н. Демьянец, в сб. Гидротермальный синтез и выращивание монокристаллов, М., Наука, 1982, с. 4
6. В.Hansen et al., Supercritical Fluid Transport - Chemical Deposition of Films, Chem.Mater.,1992, N4, 749-752.

7. В.М.Валяшко, Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем, М., Наука, 1990.

**3.5. Механохимический синтез.** Упругие свойства твердых тел, энергетика и кинетика диспергирования твердых веществ. Дефектообразование и активация при механическом воздействии. Физико-химические явления, сопровождающие диспергирование (локальный разогрев, возникновение высоких давлений, ускорение массопереноса, возникновение контактной разности потенциалов, экзо- и механоэмиссия электронов). Термодинамическая характеристика активированных твердых тел. Сравнительная кинетика тепловых и механохимических реакций. Воззрения на механизм инициирования механохимических реакций (тепловые теории, теории, выделяющие роль дислокаций и пластического течения, механизмы активного поверхностного состояния и электронных возбуждений).

Механохимические реакции тв. + тв., тв. + газ, тв. + жидк. Окислительно-восстановительные механохимические реакции (восстановление оксидов, окисление сульфидов, восстановление нитратов). Реакции соединения (синтез сульфидов, фосфидов, карбидов, галогенидов, интерметаллидов, карбониллов). Механохимические обменные реакции (реакции в солевых системах эвтектического типа; синтез сложных гидридов, безводных ацетилацетонатов). Наиболее целесообразные направления применения механохимического воздействия в неорганическом синтезе.

Синтез при ультразвуковом воздействии. Элементы физики ультразвука. Диагностический и технологический ультразвук. Сонохимическое оборудование. Явление кавитации. Факторы, влияющие на кавитацию (физико-химические свойства растворителя, чистота раствора, температура, давление, частота и мощность УЗ). Взаимодействие УЗ с гомогенной жидкой средой и гетерогенными системами Ж-Ж, Ж-Тв, Ж-Г. Химико-технологические процессы с участием УЗ: диспергирование жидкостей, получение коллоидных металлов, осаждение, фильтрация, измельчение и смешение твердых веществ, кристаллизация и электроосаждение металлов. УЗ-активация катализаторов.

Механизм воздействия ультразвука на кинетику химических превращений. УЗ-интенсификация реакций интеркаляции и ионного обмена. Синтез кластерных карбониллов и солей карбониллов. Синтез металлоорганических соединений (Li-алкилы, реактивы Гриньяра).

#### ***Рекомендуемая литература.***

1. Е.Г.Аввакумов. Механохимические методы активации химических процессов, М., Наука, 1986.
2. Ю.Д.Третьяков, Х.Лепис. Химия и технология твердофазных материалов, М., МГУ, 1985
3. П.Ю.Бутягин, Проблемы и перспективы развития механохимии. Успехи химии, 1994, №12, с. 63
4. Химия и ультразвук (под ред. К. Масон), М., Мир, 1993.
5. Н.С.Ениколопов, О возможности реализации твердофазных химических реакций в ультразвуковом поле, ВМС, 1994, т.36, N46, 588-592.

**3.6. Криохимический неорганический синтез.** Неаррениусовская кинетика при низких температурах. Туннельные эффекты и квантовая диффузия. Синтетические возможности метода матричной изоляции. Синтез гигантских кластеров металлов. Низкотемпературная конденсация (на примере синтеза бис-аренов переходных металлов).

Основные схемы криохимического синтеза многокомпонентных оксидных соединений. Задачи, решаемые с применением криохимической технологии: синтез оксидных продуктов с высокой гомогенностью, высокой дисперсностью, высокой реакционной способностью, синтез метастабильных модификаций.

Механизмы процессов быстрого замораживания водных растворов. Стеклообразное состояние, метастабильные переохлажденные жидкости, кристаллизация при низких температурах.

Физико-химические аспекты сублимации в системах "лед-соль". Роль сублимационного обезвоживания в формировании свойств солевых порошков и продуктов их термической обработки.

Криоэкстрагирование и криоосаждение - альтернатива сублимации льда. Механизмы этих процессов и целесообразные области их применения.

Синтез ферритов, твердых электролитов, ВТСП-материалов, сегнето- и пьезоэлектриков, адсорбентов, контактных композиционных материалов.

#### ***Рекомендуемая литература.***

1. Ю.Д.Третьяков, А.П.Можаев, Н.Н.Олейников. Основы криохимической технологии, М., Высшая школа, 1987.

2. Г.Б.Сергеев, В.А.Батюк. Криохимия, М., Химия, 1978.

**3.7.** Электросинтез. Термодинамический и кинетический аспекты электросинтеза. Электродные потенциалы и перенапряжение. Закон Фарадея, выход по току.

Анодное окисление в водных растворах для синтеза соединений элементов в высоких степенях окисления ( $\text{Hal}^{+5}$ ,  $\text{Hal}^{+7}$ ,  $\text{Mn}^{+7}$ ). Анодное окисление в неводных средах - синтез соединений фтора ( $\text{F}_2\text{O}$ ,  $\text{ClF}_5$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{N}_2\text{F}_2$ ,  $\text{NF}_3$ ). Электросинтез алкоголятов.

Катодное восстановление в расплавах как путь получения твердых веществ заданного состава (бориды, карбиды, силициды, фосфиды, арсениды, сульфиды). Электрохимический рост монокристаллов (шпинелей, неорганических бронз, перовскитов). Электросинтез интеркалятов.

Получение многокомпонентных оксидных покрытий из растворов в режиме нефарадеевского электролиза.

Активация неорганических реакций переменным током (синтез соединений родия, иридия).

Электрохимический твердофазный синтез (влияние электрического поля на кинетику образования молибдатов, вольфраматов, висмутатов, электрохимическое замещение в структурах с высокой катионной подвижностью).

#### ***Рекомендуемая литература.***

1. М.Г.Смирнова, М.Я.Фиошин. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов, М., Наука, 1985.

2. М.Я.Фиошин, В.В.Павлов. Электролиз в неорганической химии, М., Наука, 1976.

3. В.А.Шрейдер, Е.П.Туревская и др., Прямой электрохимический синтез алкоголятов металлов, Изв. АН СССР, сер.хим., 1981, N8, 1687-1692.

4. А.Уолд, Д.Беллаванс. Получение соединений переходных металлов электролитическим восстановлением расплавленных солей, в кн. Препаративная химия твердого тела, М., Мир, 1976.

5. А.Я.Нейман, А.Н.Гусева, Электрохимия, 1993, т.29, 1388.

**3.8.** Синтез с применением фото-, радиационного и лазерного воздействий. Частотная шкала электромагнитного излучения. Резонансное и нерезонансное (тепловое) поглощение энергии веществом. Механизмы фото- и радиационных возбуждений в газах, жидкостях и твердых телах. Эффект клетки. Типы твердофазных превращений под действием радиации (аморфизация, кристаллизация, фазовые переходы).

Закономерности радиолитического неорганического соединений. Проблемы фотокаталитического, фотоэлектрохимического, радиационно-химического способов получения водорода. Фотосинтез комплексных соединений.

Лазерный синтез с использованием резонансного поглощения ( $\text{BCl}_2\text{H}$ ,  $\text{SiF}_3$ ,  $\text{BCl}_2\text{F}$ ,  $\text{BCl}_2\text{H}$ ). Реакции образования смешаннолигандных комплексов.

Нерезонансные лазерно-химические реакции (синтез карбидов, боридов, силицидов). Особенности лазерного нагрева и диагностики температуры в зоне реакции. Синтез неравновесных фаз. Лазерная абляция и синтез из паровой фазы, «лазерное рисование»

Препаративные возможности микроволнового излучения (синтез новых материалов с использованием металлоорганических соединений).

#### ***Рекомендуемая литература.***

1. Л.М.Видавский, М.М.Богородский. Химические реакции под действием лазерного излучения, в сб. Химия нашими глазами, М., Наука, 1981, 528 с.

2. С.В.Волков. Координационные соединения в высокотемпературном и лазерохимическом синтезах, ЖВХО, 1990, №6, 686-696.

3. M.A. Willert-Porada. Microwave processing of metalorganics to form powders, compacts, and functional gradient materials, MRS Bulletin, 1993, v.XVIII, N11, 51-57.

#### **4. Специфика синтеза, обусловленная природой неорганического продукта.**

**Составители – проф. В.П. Зломанов, внс Н.П.Кузьмина**

**4.1.** Типы и стратегия выбора метода синтеза высокочистых простых веществ. Классификация веществ высокой степени чистоты. Основные методы получения (восстановление и разложение соединений, электролиз и другие методы) и очистки простых веществ (химические, дистилляционные, кристаллизационные и электролитические). Стратегия и критерии выбора метода синтеза и очистки. Техника эксперимента при работе с чистыми веществами. Сопоставление типовых методов синтеза и очистки на примере получения кремния. Диагностика степени чистоты. Особенности синтеза высокодисперсных простых веществ.

#### ***Рекомендуемая литература.***

1. Г.Г.Девярых, Ю.Е.Еллиев. Введение в теорию глубокой очистки веществ, М., Наука, 1985.

2. М.Я.Якимов. Основы неорганического синтеза, М., Высшая школа, 1987

#### **4.2.** Синтез нестехиометрических оксидов и халькогенидов металлов.

Неорганические соединения переменного состава. Нестехиометрия и дефекты. Факторы, определяющие величину области гомогенности и ее положение относительно стехиометрического состава. Проблема получения однородных кристаллических фаз в многокомпонентных системах. Основные методы синтеза оксидов металлов (окисление, восстановление, термическое разложение, керамические методы, методы «мягкой» химии). Критерии выбора метода синтеза, обусловленные природой и функциональными особенностями конечного материала. Методы регулирования состава синтезируемых нестехиометрических оксидов.

Методы синтеза халькогенидов непереходных и переходных металлов (взаимодействие металлов, их оксидов и солей с халькогенами и халькогенводородами, восстановление солей оксокислот, электрохимические методы). Особенности техники синтеза (среда, контейнер, способ иницированной реакции). Синтез бинарных и тройных халькогенидов с заданным дефектным составом на примере теллурида свинца и твердых растворов на его основе.

#### ***Рекомендуемая литература.***

1.Ф.А. Креггер. Химия несовершенных кристаллов, М., Мир, 1969

2. В.П.Зломанов. Химия твердого тела. Учебное пособие под ред. Ю.Д. Третьякова, 1992. Ч. 1 и 2



### 4.3. Синтез водородных соединений металлов и неметаллов.

Взаимосвязь между природой и особенностями направленного синтеза ионных, металлических и ковалентных гидридов. Р-Т-х диаграмма и прогноз условий синтеза ионных и металлических гидридов. Аппаратура и основные методы синтеза гидридов: гидрирование металлов, кислотный гидролиз интерметаллидов, восстановление различных соединений металлов (оксиды, галогениды, эфиры, оксосоли), плазмохимический синтез. Динамический и статический методы синтеза энергоемких металлических гидридных фаз типа  $RT_xH_y$  ( $R = PZЭ, T = Co, Ni$ ), соединений гомологических рядов  $RT_n$  ( $n = 1-5$ ), построенных из фрагментов фаз Лавеса и  $CoCu_5$  (обратимая абсорбция и гидрогенолиз). Синтез дейтеридов и тритидов металлов. Особенности синтеза сложных гидридов (литийалюминийгидрид, натрийборгидрид). Водородное охрупчивание и пластифицирование. Техника безопасности при работе с гидридами.

#### *Рекомендуемая литература.*

1. К. Маккей. Водородные соединения металлов, М., Мир, 1968
2. В.В. Бурнашева, К.Н. Семенов, Журн. Общей химии, 1986, т. 56, № 9, с. 1921-1935
3. Г.Г. Девярых, А.Д. Зорин. Летучие неорганические гидриды особой чистоты, М., Наука, 1974

### 4.4. Синтез галогенидов металлов и неметаллов.

Термодинамические и кинетические особенности синтеза галогенидов металлов и неметаллов. Типы и принципы выбора галоидирующих агентов. Техника галоидирования. Синтез безводных соединений: прямое взаимодействие элементов, дегидратация гидратов галогенидов, взаимный обмен галогенов. Методы очистки галогенидов неметаллов. Галоидирование и анодное окисление металлов в неводных растворителях. Особенности синтеза фторидов металлов. Синтез и использование фторидов инертных газов для синтеза фторидов металлов в высоких степенях окисления. Методы синтеза галогенидов металлов в низших степенях окисления.

#### *Рекомендуемая литература.*

Синтезы неорганических соединений (под ред. У. Джолли), М., Мир, 1990, т. II, с. 306-367; т. III, с. 5-35

### 4.5. Синтез пниктогенидов, карбидов, силицидов, боридов.

Взаимосвязь состава и свойств пниктогенидов переходных и непереходных металлов с условиями их синтеза. Выбор исходных веществ. Использование керамических, плазмохимических методов, самораспространяющегося синтеза, лазерных и механических воздействий для получения высокотемпературных пниктогенидов металлов. Синтез нового класса соединений нитридосиликатов, нитридоалюминатов - структурных аналогов силикатов и алюмосиликатов. Особенности синтеза полупроводниковых соединений группы  $A^{III}B^{IV}$  ( $A^{III} = B, Al, Ga, In; B^{IV} = N, P, As$ ), связанные с их структурой и нестехиометрией. Низкотемпературный синтез полимерных неметаллических нитридов кремния ( $Si_3N_4$ ), бора (графито- и алмазоподобного BN), фосфора ( $P_3N_5$ ).

Основные методы синтеза карбидов, силицидов и боридов: взаимодействие металлов, их оксидов, гидридов, галогенидов, карбониллов с углерод (бор, кремний)-содержащими соединениями (простые вещества, гидриды, оксиды); использование высоких температур и давлений, самораспространяющегося и плазмохимического синтеза. Основные приемы порошковой металлургии при синтезе тугоплавких бескислородных соединений. Управление упорядочением дефектов при синтезе нестехиометрических карбидов металлов. Р-Т-х диаграмма и условия синтеза карбида кремния из газовой фазы и расплава. Синтез пленок алмазоподобных карбидов, боридов, нитридов. Особенности синтеза смешанных соединений - карбонитридов и оксонитридов.

### ***Рекомендуемая литература.***

1. Л. Тот. Карбиды и нитриды переходных металлов, М., Мир, 1974, с. 9-28
2. А.Г. Мержанов, М.Д. Нерсесян, ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1990, т. 35, № 6
3. В.И. Гриневич, А.И.Максимов. Применение низкотемпературной плазмы в химии, М., Наука, 1981

### **4.6. Синтез координационных соединений.**

4.6.1. Взаимосвязь природы координационных соединений (КС) (состав, строение, термодинамическая и кинетическая устойчивость) с методами их синтеза и выделения. Целенаправленный выбор исходных веществ с учетом этих взаимосвязей. Выбор метода синтеза лабильных и инертных КС.

Классификация методов синтеза КС:

методы, не зависящие от механизма реакции ("равновесные" методы),

методы, связанные с "замораживанием" равновесий,

"генеалогические" методы (состав продукта зависит от кинетических факторов и от строения исходного КС).

"Равновесные" методы синтеза. Синтез КС в твердой фазе и в расплаве. Определение областей существования на основе Т-х диаграмм (галогенидные комплексы титана и кобальта). Синтез из растворов. Устойчивость КС в растворах, закон последовательного комплексобразования, определение областей существования КС в растворах. Влияние природы растворителя на устойчивость КС в растворах. Способы выделения КС из раствора: кристаллизация, осаждение (эмпирические правила Яцимирского), высаливание, экстракция (комплексонаты металлов, биологически активные КС).

4.6.2. Методы синтеза, связанные с "замораживанием" равновесия. Выбор способа "замораживания" в зависимости от свойств КС. Сокоонденсация из газовой фазы с использованием паров металлов и лигандов (оксихиноляты и бета-дикетонаты металлов). Матричный синтез метастабильных КС при низких температурах, условия их выделения и хранения. Окисление или восстановление доминирующего в системе КС. Окислительно-восстановительные реакции инертных и лабильных комплексов, стабилизация неустойчивых степеней окисления элемента-комплексобразователя.

"Генеалогические" методы синтеза КС.

Методы синтеза, основанные на реакциях замещения лигандов во внутренней сфере инертных КС. Ряды активности лигандов (термодинамическое обоснование). Стереоспецифические методы синтеза.

Методы синтеза, основанные на термических превращениях КС-предшественника. Реакции термоизомеризации. Синтезы с использованием реакций координированных лигандов. Влияние координации на реакционную способность лигандов: изменение относительной активности реакционных центров и геометрический (стерический) эффект, примеры использования в синтезе КС. Темплейтный синтез КС.

### ***Рекомендуемая литература.***

1. Н.А.Костромина, В.Н.Кумок, Н.А.Скорик. Химия координационных соединений, М., Высшая школа, 1990, гл. 9.
2. Ю.Н.Кукушкин. Химия координационных соединений, М., Высшая школа, 1985, гл. 13-15.
3. М.Бек, Р.Надьпал. Новейшие методы исследования комплексобразования в растворах, М., Мир, 1989, гл.3.