Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук
(ИМХ РАН)

УТВЕРЖДАЮ
Директор
Чл.-корр. РАН

_____И.Л. Федюшкин
«01» сентября 2015 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

«СИНТЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»

Б1.В.ОД.4 «Вариативная часть»; раздел «Обязательные дисциплины» основной профессиональной образовательной программы высшего образования - программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению подготовки кадров высшей квалификации ***04.06.01 Химические науки***

Направленность (профиль) **02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»**

Форма обучения **очная**

Нижний Новгород

2015

Рабочая программа составлена на основании федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки (уровень подготовки кадров высшей квалификации), утвержденного приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 30.07.2014 г. № 869.

Разработчики:

Зав. лабораторией МОК, д.х.н., профессор Л.Н. Бочкарев

Программа принята на заседании Ученого совета ИМХ РАН

Протокол № 10 от « 24 » июня 2015 г.

Ученый секретарь, к.х.н. К.Г. Шальнова

1. Цели и задачи освоения дисциплины

Цели дисциплины:

Подготовка высококвалифицированных специалистов в области синтетической элементоорганической химии.

Задачи дисциплины:

- Формирование у обучающихся современных представлений о синтезе и реакционной способности элементоорганических соединений (ЭОС);
- Формирование знаний о перспективах использования ЭОС в тонком органическом синтезе в качестве реагентов и катализаторов.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Данная дисциплина относится к группе обязательных дисциплин в Вариативной части образовательной компоненты основной профессиональной образовательной программы высшего образования – программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению подготовки *04.06.01 «Химические науки»* по специальности *02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»*. Данная дисциплина является теоретическим базисом к дисциплине: "Химия ЭОС (кандидатский экзамен)".

Для успешного усвоения дисциплины аспирант должен знать базовые теоретические положения следующих дисциплин:

– "Химия элементоорганических соединений" (теоретические основы строения, методов синтеза и реакционной способности ЭОС);

– "Физико-химические методы исследования" (ИК-, УФ-, ЯМР-, ЭПР-спектроскопия).

3. Требования к результатам освоения дисциплины

В рамках данной дисциплины углубляются и развиваются следующие компетенции:

УК-1 - способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях;

ОПК-1 - способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий;

ПК-1 - углубленное знание теоретических и методологических основ химии элементоорганических соединений, умение работать с аппаратурой и приборами, предназначенными для исследований элементоорганических веществ;

ПК-2 - Способность ставить и решать инновационные задачи в области химии элементоорганических соединений, связанные с получением элементоорганических веществ, их практическим применением, определением строения и реакционной способности с использованием глубоких фундаментальных и специальных знаний;

ПК-3 - Умение проводить анализ и отбор задач и проблем, самостоятельно ставить цель исследования наиболее актуальных проблем, имеющих значение для химической отрасли, грамотно планировать эксперимент и осуществлять его на практике, владение базовыми представлениями о теоретических основах элементоорганической химии, механизмах органических реакций, стереохимии, органической химии;

Аспиранты, завершившие изучение данной дисциплины, должны:

Знать: классификацию металлоорганических соединений по типу реакционной способности; каталитические свойства органических производных переходных и непереходных металлов, особенности их применения в тонком и основном органических синтезах;

Уметь: определять оптимальные пути синтеза как целевых металлоорганических соединений, так и целевых органических продуктов с использованием в качестве реагентов наиболее подходящих ЭОС;

Владеть: информацией об электронном строении металла, его лигандном окружении, способности к изменению координационного числа и степени окисления;

4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 4 зачетные единицы (144 часа). Дисциплина изучается в 6 и 7 семестрах (3 и 4 год обучения). Дисциплина состоит из 21 раздела.

4.1. Структура дисциплины

№ п/п	**Наименование дисциплины**	**Объем учебной работы (в часах)**							**Вид итогового контроля**
		Всего	Всего аудит.	Из аудиторных				Сам. работа	
				Лекц.	Лаб./ сем.	Прак.	КСР.		
1	Синтетические методы элементоорганической химии	144	72	70	-	-	2	72	Зачет

4.2. Содержание дисциплины

4.2.1. Разделы дисциплины и виды занятий

№ п/п	Раздел дисциплины	Виды учебной работы и трудоемкость (в часах)				Самостоятельная работа
		Лек.	Лаб./ сем.	Пр.	КСР	
1.	Методы получения и строение литийорганических соединений. МОС натрия.	3	-	-	-	4
2.	МОС щелочных металлов в органическом синтезе.	3	-	-	-	4
3.	Синтез и строение магнийорганических соединений.	3	-	-	-	4
4.	Применение МОС магния в органическом синтезе.	3	-	-	-	4
5.	Методы получения цинк- и кадмийорганических соединений.	3	-	-	-	4
6.	Цинк- и кадмийорганические соединения в органическом синтезе.	3	-	-	-	4
7.	Методы синтеза и строение МОС ртути.	3	-	-	-	4
8.	Получение и строение борорганических соединений.	3	-	-	-	4
9.	Применение борорганических соединений в органическом синтезе.	3	-	-	-	4
10.	Методы получения и строение алюминийорганических соединений.	3	-	-	-	4
11.	МОС алюминия в органическом синтезе.	4	-	-	-	4
12.	Получение кремнийорганических соединений и их применение в органическом синтезе.	4	-	-	1	4
13.	Оловоорганические соединения. Получение, строение и использование в органическом синтезе.	4	-	-	-	3
14.	Методы синтеза и применение сурьма- и висмуторганических соединений в органическом синтезе.	4	-	-	-	3
15.	Титанорганические соединения в органическом синтезе.	4	-	-	-	3
16.	Медьорганические соединения в органическом синтезе.	4	-	-	-	3
17.	Катализаторы Циглера-Натта в синтезе полимерных продуктов.	4	-	-	-	3
18.	Получение и реакционная способность органических производных редкоземельных металлов.	4	-	-	-	3
19.	Методы синтеза и строение алкилиденовых	4	-	-	-	3

№ п/п	Раздел дисциплины	Виды учебной работы и трудоемкость (в часах)				Самостоятельная работа
		Лек.	Лаб./ сем.	Пр.	КСР	
	комплексов молибдена, вольфрама и рутения.					
20.	Применение карбеновых комплексов молибдена, вольфрама и рутения в реакциях метатезиса олефинов.	4	-	-	-	3
21.	Комплексы переходных металлов – катализаторы реакций гидрирования, гидроформилирования, карбонилирования, кросс-сочетания, измеризации алкенов.	4	-	-	1	3

4.2.2 Содержание разделов дисциплины

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела (темы)	Форма проведения занятий (лекции, семинары и.т.д.)
1.	Методы получения и строение литийорганических соединений. МОС натрия.	Реакции алкилгалогенидов с литием. Металлирование углеводородов. Реакции переметаллирования. Присоединение лития к сопряженным диенам. Строение МОС лития и натрия.	Лекции, самостоятельная работа
2	МОС щелочных металлов в органическом синтезе.	Взаимодействие МОС щелочных металлов с простыми и циклическими эфирами, с CO, CO_2 и карбонилсодержащими соединениями (синтез спиртов, кетонов, альдегидов). Взаимодействие с кратными связями углерод – азот (синтез циклических и ациклических кетонов), углерод – углерод (полимеризация диенов). Реакция Вюрца.	Лекции, самостоятельная работа
3	Синтез и строение магнийорганических соединений.	Реакция Гриньяра. Реакция Иоцича. Реакции переметаллирования. Строение МОС магния. Равновесие Шленка.	Лекции, самостоятельная работа
4	Применение МОС магния в органическом синтезе.	Реакции с галогенидами металлов. Синтез альдегидов, спиртов (основные и побочные процессы), кетонов. Сходство и отличия от литийорганических соединений. Реакции с амидами, имидами, органическими окисями, диоксидом углерода.	Лекции, самостоятельная работа
5	Методы получения цинк- и кадмийорганических соединений.	Синтез с использованием литий- и магнийорганических реагентов. Реакции цинка с галогеналкилами. Реакции переметаллирования.	Лекции, самостоятельная работа
6	Цинк- и кадмийорганические соединения в органическом	Синтез углеводородов, аминов, спиртов кетонов. Реакции Реформатского. Циклопропанирование олефинов (реакция	Лекции, самостоятельная работа

	синтезе.	Симмонса-Смита).	
7	Методы синтеза и строение МОС ртути.	Синтез с использованием литий- и магнийорганических реагентов. Строение МОС ртути.	Лекции, самостоятельная работа
8	Получение и строение борорганических соединений.	Синтез борорганических соединений с использованием МОС лития, магния, цинка. Присоединение галогенидов и гидридов бора к непредельным соединениям. Строение соединений бора.	Лекции, самостоятельная работа
9	Применение борорганических соединений в органическом синтезе.	Гидроборирование алканов, циклоалканов и ацетиленовых соединений. Замещение бора на водород или функциональные группы. Синтез органических галогенидов. Карбонилирование органоборанов – синтез альдегидов, кетонов, спиртов.	Лекции, самостоятельная работа
10	Методы получения и строение алюминийорганических соединений.	Реакции алюминия с галогеналкилами, -арилами. Синтез с использованием реактивов Гриньяра. Присоединение гидридов алюминия к непредельным соединениям.	Лекции, самостоятельная работа
11	МОС алюминия в органическом синтезе.	Реакции МОС алюминия с алкенами: гидро- и карбалюминирование, синтез α-алкенов. Взаимодействие алюминийорганических соединений с алкинами: стереохимия, металлирование и гидроалюминирование, карбалюминирование. Окисление соединений алюминия, промышленный метод синтеза спиртов. Реакции органических галогенидов с МОС алюминия – синтез труднодоступных алкенов, алкинов. Реакции алкилирования, восстановления, енолизации. Синтез кетонов (галогенангидриды кислот), кетокислот (ангидриды дикарбоновых кислот), кетена. Карбоксилирование алюминийорганических соединений: синтез кислот предельного ряда, α, β-непредельных кислот.	Лекции, самостоятельная работа
12	Получение кремнийорганических соединений и их применение в органическом синтезе.	Прямой синтез органохлорсиланов. Синтез кремнийорганических соединений с использованием МОС лития, магния, цинка. Реакции гидросилилирования. Получение полиорганосилоксанов.	Лекции, самостоятельная работа
13	Оловоорганические соединения. Получение, строение и использование в органическом синтезе.	Синтез МОС олова с использованием литий- и магнийорганических реагентов. Реакции олова с галогеналкилами. Гидростаннилирование. Восстановление оловоорганическими гидридами галогеналкилов и –арилов. Взаимодействие гидридов олова с альдегидами, кетонами, ацилгалогенидами. Реакции несимметричных α-замещенных МОС олова с карбонильными соединениями (образование замещенных спиртов).	Лекции, самостоятельная работа

14	Методы синтеза и применение сурьма- и висмуторганических соединений в органическом синтезе.	Синтез МОС сурьмы и висмута с использованием литий- и магнийорганических реагентов. Арилирование и алкилирование спиртов соединениями сурьмы (синтез простых эфиров). Синтез кетонов, спиртов из пентаалкилпроизводных сурьмы и альдегидов, галогенангидридов. Ацилаты триарилсурьмы в реакциях каталитического β-арилирования непредельных соединений. Окисление спиртов соединениями висмута (V) (диацилатами и производными неорганических кислот).	Лекции, самостоятельная работа
15	Титанорганические соединения в органическом синтезе.	Синтез смешанных производных R_nTiX_{4-n} (X=OPr-*i*, NR_2, Hal). Хемоселективность МОС титана в реакциях с карбонильными соединениями. Реакции титанорганических соединений с CO_2. МОС титана – компоненты каталитических систем в синтезе полимеров.	Лекции, самостоятельная работа
16	Медьорганические соединения в органическом синтезе.	Получение углеводородов окислением σ-ковалентных МОС меди. Каталитическое кросс-сочетание. Диалкил-, диалкенилкупраты лития (магния). Синтез углеводородов перекрестным кросс-сочетанием, синтез кетонов из ацилгалогенидов и органокупратов лития. Взаимодействие диалкилкупратов лития с эфирами α, β-непредельных кислот этиленового и ацетиленового ряда.	Лекции, самостоятельная работа
17	Катализаторы Циглера-Натта в синтезе полимерных продуктов.	Строение катализаторов Циглера-Натта. Полимеризация алкенов. Изотактический, синдиотактический, атактический, гемиизотактический и стереоблочный пропилен. Механизм полимеризации.	Лекции, самостоятельная работа
18	Получение и реакционная способность органических производных редкоземельных металлов (РЗМ).	Алкильные и арильные соединения РЗМ. π-Аллильные производные. Комплексы с циклопентадиенильными, инденильными, флуоренильными и ареновыми лигандами. Органогидриды РЗМ. Реакционная способность органолантаноидов.	Лекции, самостоятельная работа
19	Методы синтеза и строение алкилиденовых комплексов молибдена, вольфрама и рутения.	Синтез с использованием диимидодиалкильных комплексов молибдена и вольфрама. Реакции галогенидов рутения с арил- и алкилдиазо соединениями. Строение алкилиденовых комплексов.	Лекции, самостоятельная работа
20	Применение карбеновых комплексов молибдена, вольфрама и рутения в реакциях метатезиса олефинов.	Реакции кросс-метатезиса. Метатезис с раскрытием и образованием цикла. Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла. Метатезис алкинов. Смешанный алкен-алкин-метатезис. Общий механизм реакций метатезиса олефинов.	Лекции, самостоятельная работа
21.	Комплексы переходных металлов – катализаторы реакций гидрирования, гидроформилирования, карбонилирования, кросс-	Комплексы рутения, родия (катализатор Уилкинсона) в каталитическом гидрировании непредельных соединений. Карбонильные комплексы кобальта и родия в реакциях гидроформилирования олефинов.	Лекции, самостоятельная работа

	сочетания, изомеризации алкенов.	Карбонилирование алкенов, алкинов, спиртов с участием кобальтовых, никелевых, родиевых катализаторов. Реакции кросс-сочетания, катализируемые комплексами палладия и никеля. Гидридные комплексы родия, кобальта, никеля в каталитической изомеризации алкенов. Механизмы каталитических процессов.	

5. Образовательные технологии

При проведении лекций и семинаров используют современные мультимедийные возможности (программный пакета Microsoft Office PowerPoint) и проекционное оборудование. Практические работы проводятся в оборудованных научных лабораториях, обучаемые непосредственно участвуют в научной работе и выполнении исследовательских проектов. В распоряжении аспирантов компьютеры с установленным специальным программным обеспечением и доступными Интернет-ресурсами для обучения в ходе практических и самостоятельных работ.

6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы аспирантов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины.

Самостоятельная работа для более углубленного изучения отельных разделов дисциплины обеспечивается доступом к литературе в библиотеке Института и к научным базам через Интернет-ресурсы. Промежуточный и итоговый контроль освоения дисциплины осуществляется в форме зачетов. Часть разделов данной дисциплине входят в программу кандидатского экзамена по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений, утвержденную приказом Министерства образования и науки Российской Федерации "Об утверждении программ кандидатских экзаменов" от 08 октября 2007 г. № 274.

Вопросы для самоконтроля:

1. Реакция металлирования и ее синтетические возможности. Взаимодействие диалкил- и алкилвиниловых эфиров с RLi. Реакции алкилгалогенидов с литием.
2. Основные и побочные процессы при взаимодействии литийорганических соединений с карбонильными соединениями и производными карбоновых кислот.
3. Присоединение RLi к аренам, диенам, нафталину, пиридину. Образование замещенных аренов. Механизм.

4. Синтез углеводородов реакцией Вюрца.

5. Получение реактивов Гриньяра, равновесие Шленка.

6. Синтез спиртов и альдегидов посредством реактивов Гриньяра.

7. Взаимодействие RMgX с изобутиленоксидом, CO_2, непредельными кетонами. Основные и побочные процессы.

8. Получение цинк- и кадмийорганических соединений с использованием реактивов Гриньяра.

9. Реакция Реформатского. Синтезы β-гидрокси, β-оксокислот с использованием функциональных производных карбоновых кислот RC(O)X [(X=Cl, OR, OCOR), RCN] β-гидрокси, β-оксокислот.

10. Синтез циклопропановых соединений реакцией Симмонса-Смита.

11. Получение МОС ртути использованием литий- и магнийорганических реагентов.

12. Взаимодействие солей ртути с алкилвиниловыми эфирами, виниловыми эфирами карбоновых кислот (синтез альдегидов и кетонов).

13. Присоединение галогенидов и гидридов бора к непредельным соединениям.

14. Восстановление альдегидов и кетонов боралкилами и реакции присоединения к α, β–непредельным карбонильным соединениям (синтез насыщенных альдегидов и кетонов).

15. Методы протолиза борорганических соединений. Синтез углеводородов.

16. Синтез алюминийорганических соединений с использованием реактивов Гриньяра и МОС лития. Строение триалкилалюминия.

17. Реакции гидро- и карбалюминирования и их особенности. Синтез алканов и цис-алкенов с использованием МОС алюминия.

18. Окисление МОС алюминия, образование основных и побочных продуктов.

19. Карбоксилирование алюминийорганических соединений: синтез кислот предельного ряда, α, β-непредельных кислот.

20. Синтез кремнийорганических соединений с использованием МОС лития, магния, цинка.

21. Органосиланы в реакциях гидросилилирования.

22. Получение оловоорганических соединений с использованием литий- и магнийорганических реагентов.

23. Восстановление галогеналкилов и –арилов оловоорганическими гидридами.

24. Методы синтеза МОС сурьмы и висмута с использованием реактивов Гриньяра.

25. Синтез аллилтрибутилсурьмы и реакции ее с альдегидами и галогенангидридами карбоновых кислот.

26. Методы получения диацилатов триарилвисмута и их действие в реакциях С-арилирования, О-арилирования спиртов и фенолов, N-арилирования аминов.

27. Синтез алкил(арил)алкоксисоединений титана. Хемоселективность в реакциях с альдегидами и кетонами. Отличия от МОС лития и магния.

28. Влияние стерических факторов в реакциях титанорганических соединений с альдегидами и кетонами.

29. Образование катализаторов Циглера-Натта с участием соединений титана.

30. Схемы синтеза диорганокупратов лития и магния.

31. Нуклеофильное присоединение диалкилкупратов лития к α-оксиранам (на примере 1,2-эпоксибутана), непредельным циклическим кетонам.

32. Применение катализаторов Циглера-Натта в синтезе полимеров. Получение полиэтилена, полипропилена. Механизм полимеризации.

33. Синтез алкильных, арильных и циклопентадиенильных производных редкоземельных металлов (РЗМ).

34. Основные типы реакций с участием органолантаноидов.

35. Образование карбеновых комплексов молибдена и вольфрама при взаимодействии диалкильных производных с трифторметансульфоновой кислотой.

36. Синтез карбеновых комплексов рутения реакцией дихлорида рутения с арил- и алкилдиазо соединениями.

37. Типы реакций метатезиса олефинов. Общий механизм, основные интермедиаты.

38. Получение полимерных продуктов реакцией метатезисной полимеризации циклоолефинов.

39. Общая схема гидрирования. Катализаторы на основе рутения, родия, катализатор Уилкинсона.

40. Гидроформилирование олефинов с участием карбонильных комплексов кобальта и родия в качестве катализаторов.

41. Изомеризация алкенов. Механизмы. Алкилгидридная изомеризация на катализаторах типа $HCo(CO)_4$, $HRh(CO)(PR_3)_3$.

42. Схема реакций кросс-сочетания. Реакция Сузуки. Реакция Стилла. Реакция Кумада.

7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

а) основная литература:

1. Цудзи Д. Органические синтезы с участием комплексов переходных элементов. М.: Химия. 1979.

2. К. Коттон, Д. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, М.: Мир, 1974, т. 1-3.

3. Грин М. Металлоорганические соединения переходных металлов. М.: Мир, 1972.
4. Реутов О.А., Белецкая И.П., Соколов В.И. Механизмы реакций металлоорганических соединений. М.: Химия. 1972.
5. Коллмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. Металлоорганическая химия переходных металлов. М.: Мир, 1989.
6. Методы элементоорганической химии / под ред. А.Н. Несмеянова, М.: Наука, 1965-1978 гг.
7. Мандельштам Т.В. Стратегия и тактика органического синтеза: Учебное пособие. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989.
8. Темникова Т.И. Молекулярные перегруппировки в органической химии. - Л.: Химия, 1983.

б) дополнительная литература:

1. Михайлов Б.М., Бубнов Ю.Н. Борорганические соединения в органическом синтезе. М.: Наука, 1977.
2. Уэйкфилд Б. Методы синтеза с использованием литийорганических соединений. М.: Мир, 1991.
3. Кучин А.В., Толстиков Г.А. Препаративный алюминийорганический синтез. Сыктывкар, 1997.
4. Накамура А., Цуцуи М. Принципы и применение гомогенного катализа. М.: Мир, 1983.
5. Comprehensive Organometallic Chemistry / Ed.G. Wilkinson et al. Oxford: Pergamon Press, 1982. Vol. 1-9.
6. Organometallics. 3rd Ed. C. Elschenbroich., 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & KgaA, Weinheim.
7. Химия металлоорганических соединений, под ред. Г. Цейсса, пер. с англ., М., 1964;
8. Рохов Ю., Херд Д., Льюис Р., Химия металлоорганических соединений, пер. с англ., М., 1963.
9. Посон П. Химия металлоорганических соединений. М.: Мир, 1970.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы

http://www.sciencedirect.com

http://www.springerlink.com

http://pubs.acs.org/

http:// elibrary.ru

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

Материально-техническая база, которой располагает ИМХ РАН, обеспечивает проведение всех видов теоретической и практической подготовки, предусмотренных рабочей программой дисциплины и индивидуальным планом аспиранта: наличие оснащенного читального зала для демонстрации презентаций и проведения лекций, компьютеры на рабочих местах с доступом к международным и российским научным базам данных и электронным библиотекам, специализированные лаборатории со стандартным комплексом оборудования для проведения синтезов, центр коллективного пользования научным оборудованием для проведения физико-химических исследований.