

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

УТВЕРЖДАЮ



И.Л. Федюшкин

«07» *сентября* 2015 г.

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ**

**«ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ»**

Б1.В.ДВ.1 «Вариативная часть»; раздел «Дисциплины по выбору» 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:

Зам. директора по научной работе, чл.-корр. РАН, д.х.н.

В.К. Черкасов

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:

Закрепление аспирантами базовых положений химии металлоорганических соединений переходных элементов.

### Задачи дисциплины:

- Ознакомление с основными типами элементоорганических соединений переходных металлов;
- Ознакомление обучающихся с современными представлениями о синтезе, строении и реакционной способности металлоорганических соединений переходных элементов;
- Формирование представлений о возможном применении металлоорганических соединений переходных элементов в качестве катализаторов в органических синтезах.

## 2. Место дисциплины в структуре ООП

Данная дисциплина относится к группе дисциплин по выбору 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».

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

- "Органическая химия" (теоретические представления органической химии, знания о составе, строении и свойствах основных классов органических соединений, владение основами органического синтеза);
- "Химия элементоорганических соединений" (типы связей элемент(металл)–лиганд, основные методы синтеза ЭОС, химические свойства и реакционная способность, вопросы практического использования);
- "Физические методы исследования" (ИК-, 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;

УК-2 - способность проектировать и осуществлять комплексные исследования, в том числе междисциплинарные, на основе целостного системного научного мировоззрения с использованием знаний в области истории и философии науки;

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

ОПК-2 - готовностью организовать работу исследовательского коллектива в области химии и смежных наук;

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:* основные положения теории строения и реакционной способности металлоорганических соединений переходных элементов; основные области применения МОС переходных элементов в металлоорганическом катализе, органическом синтезе и производстве.

*Уметь:* классифицировать металлоорганические соединения на основные типы;

*Владеть:* базовыми методами синтеза различных типов МОС;

**4. Структура и содержание дисциплины**

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетных единиц (72 часа).

Дисциплина изучается в 4 семестре (2 год обучения). Дисциплина состоит из 13 разделов.

**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	Органические производные переходных металлов	72	36	-	35	-	1	36	Зачет

## 4.2 Содержание дисциплины

### 4.2.1 Разделы дисциплины и виды занятий

№ п/п	Раздел дисциплины	Виды учебной работы и трудоемкость (в часах)				Самостоят. работа
		Лек.	Лаб./ сем.	Пр.	КСР	
1	Основные этапы развития химии металлоорганических соединений.	-	4	-	-	-
2	Карбонильные соединения переходных металлов.	-	4		-	4
3	Реакция Хибера	-	4		-	4
4	Бис(бензол)хром. Бисареновые производные	-	4		-	4
5	Циклопентадиенильные производные переходных металлов.	-	3		-	4
6	Циклопентадиенилнитрозилов металлов.	-	2		-	4
7	Металлоорганические соединения переходных металлов с алкенами (олефиновые комплексы).	-	2		-	4
8	Металлоорганические соединения переходных металлов с алкинами.	-	2		-	2
9	Карбеновые комплексы переходных металлов.	-	2		-	2
10	Аллильные комплексы переходных металлов.	-	2		-	2
11	Металлоорганические соединения переходных металлов с $\sigma$ -связями металл-углерод.	-	2		-	2
12	Металлоорганический катализ в органическом синтезе и производстве.	-	2		-	2
13	Метатезис алкенов. Олигомеризация олефинов.	-	2		1	2

### 4.2.2 Содержание разделов дисциплины

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела (темы)	Форма проведения занятий  (лекции, семинары и т.д.)
1	Основные этапы развития химии металлоорганических соединений.	Классификация металлоорганических соединений. Металлоорганические соединения переходных элементов. Энергия, полярность и реакционная способность связей переходный металл-углерод. Типология связей и лигандов в	Семинары, самостоятельная работа

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела (темы)	Форма проведения занятий  (лекции, семинары и т.д.)
		металлоорганических соединениях переходных элементов. М-С-связи $\sigma$ -, $\pi$ - и $\delta$ -типа. $\sigma$ -Алкильные, $\sigma$ -арильные и родственные им лиганды. Окись углерода. Карбены. Карбины. Алкены. Алкины. Гетероалкены. Аллильные лиганды. Диены. Циклопентадиенильные лиганды. Арены.	
2	Карбонильные соединения переходных металлов.	Различные типы карбонильных комплексов металлов. Важнейшие методы получения металлкарбониллов. Связывание при образовании связи М-СО. Типичные реакции карбонильных комплексов переходных металлов.	Семинары, самостоятельная работа
3	Реакция Хибера	Синтез карбеновых и карбиновых комплексов Фишера. Структурные параметры карбеновых и карбиновых комплексов.	Семинары, самостоятельная работа
4	Бис(бензол)хром. Бисареновые производные	Аренкарбонильные. Аренциклопентадиенильные. Фенилхромовые соединения Хайна. Бис(бензол)хром. Схема молекулярных орбиталей бис(бензол)хрома. Бис(ареновые) комплексы металлов. Методы синтеза. Синтез Фишера-Хафнера. Соконденсация паров атомов металла и лиганда. Магнитные свойства бис(ареновых) комплексов металлов. Химические свойства.	Семинары, самостоятельная работа
5	Циклопентадиенильные производные переходных металлов.	Бис-циклопентадиенилы. Циклопентадиенил-карбонилы металлов. Методы получения. Терминальные и мостиковые карбонильные лиганды, стереохимическая жесткость карбонильных комплексов металлов. Реакции циклопентадиенилметалл карбониллов.	Семинары, самостоятельная работа
6	Циклопентадиенилнитрозилов металлов.	Нитрозил как амбивалентный лиганд, терминальный и мостиковый нитрозил. Циклопентадиенил-металл гидриды, синтез, свойства. Циклопентадиенил-металл галогениды, синтез, свойства. Реагент Шварца, гидроцирконирующее.	Семинары, самостоятельная работа

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела (темы)	Форма проведения занятий  (лекции, семинары и т.д.)
		Катион Джордана, С-Н активация. Циклопентадиенилметалл карбонил галогениды. Аренциклопентадиенильные комплексы металлов. Трехпалубные арениклопентадиенилы.	
7	Металлоорганические соединения переходных металлов с алкенами (олефиновые комплексы).	Методы получения. Структура и связывание в олефиновых комплексах. Донорно-акцепторный характер связи. Особенности структуры олефиновых комплексов. Структурно-спектральные (ИК, ПМР) корреляции. Структура и связывание в диолефиновых комплексах. Реакции несопряженных олефиновых комплексов. Комплексы с гетероалкенами (аллен, кетен, диоксид углерода и пр.).	Семинары, самостоятельная работа
8	Металлоорганические соединения переходных металлов с алкинами.	Методы получения. Связывание в алкиновых комплексах. Трансформация $\eta^2$ -алкин в $\eta^3$ -аллил и карбин. Олигомеризация алкинов. Синтез пространственно-экранированных аренов. Синтез циклобутадиена. Синтез Реппе (Циклооктатетраен). Синтез карбонильных производных.	Семинары, самостоятельная работа
9	Карбеновые комплексы переходных металлов.	Методы синтеза. Метод Фишера (из карбониллов металлов). Фиксация свободных карбенов. Присоединение стабильных N-гетероциклических карбенов (карбен Ардуенго). Структура и связывание в карбеновых комплексах переходных металлов. Реакции карбеновых комплексов металлов. Реагент Теббе. Винилидены, алленилидены, высшие металакумулены. Карбиновые комплексы переходных металлов. Методы синтеза. Метод Фишера. Структура и связывание в карбиновых комплексах переходных металлов. Свойства карбиновых комплексов.	Семинары, самостоятельная работа
10	Аллильные комплексы переходных металлов.	Структура и связывание в $\eta^1$ -аллил- и $\eta^3$ -аллил-производных. Методы получения. Химические свойства.	Семинары, самостоятельная работа

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела (темы)	Форма проведения занятий  (лекции, семинары и т.д.)
11	Металлоорганические соединения переходных металлов с $\sigma$ -связями металл-углерод.	Методы получения. Свойства металлоорганических соединений переходных металлов с $\sigma$ -связями металл-углерод. Термическая неустойчивость, кинетическая лабильность. $\beta$ -Элиминирование как механизм термораспада. Активация С-Н- $\sigma$ -связей. Агостическое взаимодействие. Активация алканов переходными металлами. Активация С-С- $\sigma$ -связей.	Семинары, самостоятельная работа
12	Металлоорганический катализ в органическом синтезе и производстве.	Изомеризация олефинов. Реакции С-С сочетания. Алкилирование аллильных производных. Реакция Хека. Реакция Сузуки. Реакция Стилла. Гидроцианирование. Аминирование аренов. Гидроаминирование. Гидроборирование. Гидросилилирование. Окисление олефинов. Конверсия водяного газа. Реакция Фишера-Тропша. Карбонилирование спиртов. Гидрогенирование алкенов. Гидроформилирование олефинов (оксо-синтез).	Семинары, самостоятельная работа
13	Метатезис алкенов. Олигомеризация олефинов.	Метатезис с закрытием и открытием цикла. Полимеризация. Формирование активного центра. Метатезис алкинов. Смешанный алкен-алкин-метатезис. Циклотримеризация бутадиена. Полимеризация алкенов. Полиэтилен. Катализаторы Циглера-Натта. Полимеризация пропилена. Изотактический, синдиотактический, атактический, гемиизотактический и стереоблочный пропилен. Механизм полимеризации. Стереоспецифичность. Катализаторы Брукхардта-Гибсона.	Семинары, самостоятельная работа

## 5. Образовательные технологии

1. Активные образовательные технологии: семинары и практические работы.



2. Семинары проводят с использованием современных мультимедийных возможностей (слайды подготовлены с помощью программного пакета Microsoft Office PowerPoint) и проекционного оборудования.
3. Проведение практических работ в научной лаборатории, участие обучаемых в научной работе и выполнении исследовательских проектов.
4. Использование специального программного обеспечения и Интернет-ресурсов для обучения в ходе самостоятельных работ.

## **6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы аспирантов.**

### **Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины.**

Целью самостоятельной работы является овладение навыками работы с литературой (в читальном зале библиотеки, с доступом к ресурсам Интернет), более углубленное изучение отдельных разделов дисциплины при выполнении индивидуальных заданий. Самостоятельная работа подкрепляется учебно-методическим и информационным обеспечением, включающим учебники, учебно-методические пособия. Текущий контроль успеваемости осуществляется в форме собеседования на семинарах и контроля самостоятельной работы.

Итоговый контроль по данной дисциплине: зачет.

#### **Критерии оценок выполнения задания**

Зачтено	Знание основного содержания разделов дисциплины, допускаются неточности, нарушения в последовательности изложения материала. Правильное применение теоретических знаний для решения практических задач. Допускаются незначительные ошибки в решении расчетных задач.
Незачтено	Не знает значительной части основного содержания разделов дисциплины. Имеющихся знаний недостаточно для освоения дисциплин последующих курсов. Не может решать простые основные расчетные и качественные задачи.

### Вопросы для самоконтроля.

1. Классификация металлоорганических соединений. Металлоорганические соединения переходных элементов. Энергия, полярность и реакционная способность связей переходный металл-углерод.
2. Типология связей и лигандов в металлоорганических соединениях переходных элементов. М-С-Связи  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -типа.  $\sigma$ -Алкильные,  $\sigma$ -арильные и родственные им лиганды. Окись углерода. Карбены. Карбины. Алкены. Алкины. Гетероалкены. Аллильные лиганды. Диены. Циклопентадиенильные лиганды. Арены.
3. Карбонильные соединения переходных металлов. Различные типы карбонильных комплексов металлов. Важнейшие методы получения металлкарбониллов.
4. Связывание при образовании связи М-СО. Типичные реакции карбонильных комплексов переходных металлов. Реакция Хибера. Синтез карбеновых и карбиновых комплексов Фишера. Структурные параметры карбеновых и карбиновых комплексов.
5. Ареновые производные переходных металлов. Бисареновые производные. Аренкарбонильные. Аренциклопентадиенильные. Фенилхромовые соединения Хайна. Бис(бензол)хром. Схема молекулярных орбиталей бис(бензол)хрома.
6. Бис(ареновые) комплексы металлов. Методы синтеза. Синтез Фишера-Хафнера. Соконденсация паров атомов металла и лиганда. Магнитные свойства бис(ареновых) комплексов металлов. Химические свойства.
7. Циклопентадиенильные производные переходных металлов. Бис-циклопентадиенилы. Методы получения. Структура и связывание. Химические свойства.
8. Циклопентадиенил-карбонилы металлов. Методы получения. Терминальные и мостиковые карбонильные лиганды, стереохимическая нежесткость карбонильных комплексов металлов. Реакции циклопентадиенилметалл карбониллов.
9. Циклопентадиенил-нитрозилы металлов. Нитрозил как амбивалентный лиганд, терминальный и мостиковый нитрозил. Циклопентадиенил-металл гидриды, синтез, свойства.
10. Циклопентадиенил-металл галогениды, синтез, свойства. Реагент Шварца, гидроцирконирующее. Катион Джордана, С-Н активация. Циклопентадиенилметалл карбонил галогениды. Аренциклопентадиенильные комплексы металлов.
11. Металлоорганические соединения переходных металлов с алкенами (олефиновые комплексы). Методы получения. Структура и связывание в олефиновых комплексах. Донорно-акцепторный характер связи. Особенности структуры олефиновых комплексов. Структурно-спектральные (ИК, ПМР) корреляции.

12. Структура и связывание в диолефиновых комплексах. Реакции несопряженных олефиновых комплексов. Комплексы с гетероалкенами (аллен, кетен, диоксид углерода и пр.).
13. Металлоорганические соединения переходных металлов с алкинами. Методы получения. Трансформация  $\eta^2$ -алкин в  $\eta^3$ -аллил и карбин. Олигомеризация алкинов. Синтез пространственно-экранированных аренов. Синтез циклобутадиена. Синтез Реппе (Циклооктатетраен). Синтез карбонильных производных. Связывание в алкиновых комплексах.
14. Карбеновые комплексы переходных металлов. Методы синтеза. Метод Фишера (из карбониллов металлов). Фиксация свободных карбенов. Присоединение стабильных N-гетероциклических карбенов (карбен Ардуенго).
15. Структура и связывание в карбеновых комплексах переходных металлов. Реакции карбеновых комплексов металлов. Реагент Теббе. Виниледены, алленилидены, высшие металлокумулены
16. Карбиновые комплексы переходных металлов. Методы синтеза. Метод Фишера. Структура и связывание в карбиновых комплексах переходных металлов. Свойства карбиновых комплексов.
17. Аллильные комплексы переходных металлов. Структура и связывание в  $\eta^1$ -аллил- и  $\eta^3$ -аллил-производных. Методы получения. Химические свойства.
18. Металлоорганические соединения переходных металлов с  $\sigma$ -связями металл-углерод. Методы получения. Свойства металлоорганических соединений переходных металлов с  $\sigma$ -связями металл-углерод. Термическая неустойчивость, кинетическая лабильность.
19.  $\beta$ -Элиминирование как механизм термораспада. Активация C-H- $\sigma$ -связей. Агостическое взаимодействие. Активация алканов переходными металлами. Активация C-C- $\sigma$ -связей.
20. Металлоорганический катализ в органическом синтезе и производстве. Изомеризация олефинов. Реакции C-C сочетания. Алкилирование аллильных производных. Реакция Хека. Реакция Сузуки. Реакция Стилла.
21. Металлоорганический катализ в органическом синтезе и производстве. Гидроцианирование. Аминирование аренов. Гидроаминирование. Гидроборирование. Гидросилилирование.
22. Металлоорганический катализ в органическом синтезе и производстве. Окисление олефинов. Конверсия водяного газа. Реакция Фишера-Тропша. Карбонилирование спиртов. Гидрогенирование алкенов. Гидроформилирование олефинов (оксо-синтез).

23. Металлоорганический катализ в органическом синтезе и производстве. Метатезис алкенов. Метатезис с закрытием и открытием цикла. Полимеризация. Формирование активного центра. Метатезис алкинов. Смешанный алкен-алкин-метатезис.

24. Олигомеризация олефинов. Циклотримеризация бутадиена. Полимеризация алкенов. Полиэтилен. Катализаторы Циглера-Натта. Полимеризация пропилена. Изотактический, синдиотактический, атактический, гемиизотактический и стереоблочный пропилен. Механизм полимеризации. Стереоспецифичность. Катализаторы Брукхардта-Гибсона.

## **7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины**

а) основная литература:

1. Методы элементоорганической химии. Подгруппы меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца. Лантаноиды и актиноиды. / Под ред. Несмеянова А.Н. - М.: Наука, 1974.
2. Методы элементоорганической химии. Типы металлоорганических соединений переходных металлов. Кн. 1,2 - М.: Наука, 1975.
3. Грин М. Металлоорганические соединения переходных металлов. М.: Мир, 1972.
4. Цудзи Д. Органические синтезы с участием комплексов переходных элементов. М.: Химия, 1979.
7. Никитина Т. В. Методы элементоорганической химии. Металлоорганические соединения железа. - М.: Наука, 1985.
8. Перевалова Э.Г. Методы элементоорганической химии: Железоорганические соединения. Ферроцен. - М.: Наука, 1983.

б) дополнительная литература:

1. Comprehensive Organometallic Chemistry / Ed.G. Wilkinson et al. Oxford: Pergamon Press, 1982. Vol. 1-9.
2. Organometallics. 3<sup>rd</sup> Ed. C. Elschenbroich., 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & KgaA, Weinheim.
3. Химия металлоорганических соединений. / под ред. Г. Цейсса. - М.: Мир, 1964.
4. Химия металлоорганических соединений. / под ред. Посона П. - М.: Мир, 1970.
5. Коллмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. Металлоорганическая химия переходных металлов. М.: Мир, 1989.
6. К. Эльшенбройх, Металлоорганическая химия, М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы

<http://www.sciencedirect.com>

<http://www.springerlink.com>

<http://pubs.acs.org/>

[http:// elibrary.ru](http://elibrary.ru)

## **8. Материально-техническое обеспечение дисциплины**

ИМХ РАН располагает материально-технической базой, обеспечивающей проведение всех видов теоретической и практической подготовки, предусмотренных учебным планом, а также эффективное выполнение диссертационной работы:

Читальный зал для проведения лекций и семинаров оснащен компьютером и проектором для демонстрации презентаций.

Компьютеры, объединенные в локальную сеть с выходом в Интернет, имеют доступ к международным и российским научным базам данных и электронным библиотекам с основными международными научными журналами.

Работы по получению органических, элементоорганических и координационных соединений выполняются в специализированных лабораториях, оснащенных стандартным комплексом оборудования как для проведения синтезов, так и для исследования их физико-химических свойств. Работы с использованием МОС проводятся на рабочих местах в рамках тематики научных исследований, как по известным методикам, так и по вновь разрабатываемым.

Инструментальная база ИМХ РАН основана на центре коллективного пользования физико-химических методов исследования.

Для самостоятельной подготовки обучающиеся используют читальный зал библиотеки.