

**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.

ПРОГРАММА

Химия элементоорганических соединений

(кандидатский экзамен)

основная профессиональная образовательная программа высшего образования -

программа 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

Введение

В основу настоящей программы положены следующие дисциплины: Б1.В.ОД.2 «Современные физико-химические методы исследования органических, элементоорганических и координационных соединений», Б1.В.ОД.3 «Классификация и общие характеристики элементоорганических соединений», Б1.В.ОД.4 «Синтетические методы элементоорганической химии».

Программа разработана экспертным советом Высшей аттестационной комиссии по химии (по органической химии) при участии Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

1. Требования к результатам освоения дисциплины

В процессе выполнения научных исследований формируются следующие компетенции аспирантов:

Универсальными компетенциями (УК):

- способностью к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях (УК-1);
- способностью проектировать и осуществлять комплексные исследования, в том числе междисциплинарные, на основе целостного системного научного мировоззрения с использованием знаний в области истории и философии науки (УК-2);
- готовностью участвовать в работе российских и международных исследовательских коллективов по решению научных и научно-образовательных задач (УК-3);
- готовностью использовать современные методы и технологии научной коммуникации на государственном и иностранном языках (УК-4);
- способностью планировать и решать задачи собственного профессионального и личностного развития (УК-5).

Общепрофессиональными компетенциями (ОПК):

- способностью самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий (ОПК-1);
- готовность организовать работу исследовательского коллектива в области химии и смежных наук (ОПК-2);

– готовностью к преподавательской деятельности по основным образовательным программам высшего образования (ОПК-3);

Профессиональные компетенции (ПК):

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 органической химии, механизмах органических реакций, стереохимии, органической химии;

ПК-4 умение применять физико-химические методы исследования структуры для изучения структуры элементоорганических соединений, знание основ квантово-химического моделирования строения молекул и реакционной способности вещества.

За время проведения научно-исследовательской работы аспирант должен выработать следующие профессиональные умения и навыки.

Знать:

- основные направления научных исследований по профилю, приоритетные задачи в фундаментальной и прикладной науке.
- классификацию металлоорганических соединений по типу реакционной способности; каталитические свойства органических производных переходных и непереходных металлов, особенности их применения в тонком и основном органических синтезах;
- положения теории электронного строения металла, его лигандного окружения, способность к изменению координационного числа и степени окисления;

Уметь:

- определять оптимальные пути синтеза как целевых металлоорганических соединений, так и целевых органических продуктов с использованием в качестве реагентов наиболее подходящих ЭОС;
- оценить научную и практическую значимость проводимых исследований, а также экономическую эффективность разработок;

- проводить экспериментальные исследования в рамках поставленных задач;
- оценить стабильность и лабильности элементоорганических соединений.

Владеть:

- навыками работы на экспериментальных установках, научных приборах;
- навыками систематизации и обобщения научной информации по теме исследований, анализа достоверности полученных результатов;
- информацией об основных типах реакций с участием ЭОС; современными физическими методами исследования строения и реакционной способности ЭОС.

2. Перечень контрольных вопросов для проведения экзамена.

1. Теоретические представления о природе химических связей и электронном строении элементоорганических соединений. Реакционная способность элементоорганических соединений

Классификация элементоорганических соединений (ЭОС). Основные этапы развития химии ЭОС. Ее влияние на теорию химического строения молекулярных систем.

Основные положения квантовой химии. Уравнение Шредингера для атомно-молекулярной системы как основа для теоретического исследования ее структуры и электронного строения. Электронное строение атомов и их ионов. Атомные орбитали и их классификация.

Теоретические методы моделирования структуры и электронного строения молекул. Адиабатическое приближение. Понятие о поверхности потенциальной энергии молекулы. Метод молекулярных орбиталей (МО) как основа современной квантовой химии. Основные принципы построения неэмпирических и полуэмпирических квантово-химических методов. Использование методов квантовой химии для расчетов наблюдаемых свойств молекул. Анализ электронного строения молекул в терминах эффективных зарядов на атомах и заселенностей (порядков) связей.

Сопряженные молекулы как лиганды в ЭОС. Электронное строение сопряженных молекул в π -электронном приближении. Метод Хюккеля. Схемы π -электронных уровней энергий и π -МО аллила, бутадиена, аниона циклопентадиенила, бензола, циклооктатетраена.

Концепция ароматичности в химии ЭОС. Примеры металлоорганических ароматических систем.

Природа химических связей в ЭОС. Гибридные орбитали и принципы их использования в качественной теории химического строения. Классификация типов химических связей в ЭОС. Природа связи в олефиновых, ацетиленовых, циклопентадиенильных и ареновых комплексах переходных металлов. Кратные связи элемент-углерод и элемент-элемент. Многоцентровые связи.

Симметрия молекул и ее использование в теории химического строения ЭОС.

Молекулярные орбитали в олефиновых, аллильных, циклопентадиенильных и ареновых комплексах. Химические связи в электронодефицитных молекулах (на примерах простейших и полиэдрических гидридов бора и карборанов).

Качественные способы оценки стабильности ЭОС. Правило эффективного атомного номера. Принцип изолобальной аналогии и его приложения.

Теоретические основы стереохимии ЭОС. Понятие о конформациях и конфигурациях. Координационные полиэдры, характерные для координационных чисел 4, 5, 6. Хиральность полиэдров с моно- и бидентатными лигандами. Планарная хиральность и оптическая активность металлокомплексов с π -олефиновыми, π -циклопентадиенильными, π -ареновыми лигандами.

2. Реакционная способность элементорганических соединений

Основные типы реагентов (электрофилы, нуклеофилы, протофилы, радикалофилы, карбеноиды). Классификация основных типов реакций с участием ЭОС. Реакции по связи металл-лиганд (реакции замещения, присоединения, элиминирования, фрагментации, внедрения, окислительного присоединения, восстановительного элиминирования). Превращения лигандов в координационной сфере металлов (структурно нежесткие соединения, внутримолекулярные перегруппировки и молекулярная динамика ЭОС (таутомерия, металлотропия, внутренние вращения вокруг связи металл-лиганд). Окислительно-восстановительные превращения металлоорганических соединений.

Различия в строении и свойствах ЭОС в газовой, жидкой и твердой фазах. Роль полярности среды и специфической сольватации. Ионы и ионные пары, их реакционная способность.

Равновесная СН-кислотность, шкалы СН-кислотности, влияние строения СН-кислот на равновесную СН-кислотность, кинетическая кислотность СН-кислот.

3. **Физические методы исследования структуры и электронного строения ЭОС**

ЯМР-спектроскопии (импульсная ЯМР-фурье спектроскопия, динамический ЯМР) в исследовании строения и реакционной способности ЭОС. Физические и теоретические основы метода. Понятие об основных ЯМР-параметрах: химическом сдвиге, константах спин-спинового взаимодействия, временах релаксации. Области применения в химии ЭОС: изучение строения и динамики молекул, определение примесей.

Масс-спектрометрия. Физические и теоретические основы метода. Области применения в химии ЭОС: установление состава и строения молекул, качественный и количественный анализ смесей (хроматомасс-спектрометрия), определение микропримесей, изотонный анализ, измерение термодимических параметров (энергии ионизации молекул, энергии появления ионов, энергии диссоциации связей), изучение ионно-молекулярных реакций, газофазная кислотность и основность молекул.

Метод рентгеноструктурного анализа (РСА). Физические и теоретические основы метода. Области применения в химии ЭОС: установление строения молекул и кристаллов, исследование природы химических связей.

Фото- (ФЭС) и рентгенофотоэлектронная (ЭСХА) спектроскопии. Физические и теоретические основы методов. Применение в химии ЭОС: изучение электронного строения молекул, измерение энергий ионизации.

Оптическая спектроскопия (ИК-, УФ-, КР). Физические и теоретические основы методов. Применение в химии ЭОС: установление строения молекул, изучение динамики молекул, измерение концентрации. Применение симметрии при интерпретации экспериментальных спектров.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Физические и теоретические основы методов. Применение в химии ЭОС: установление строения радикалов, изучение динамики молекул и механизмов радикальных реакций.

4. Органические производные непереходных элементов

Органические производные щелочных металлов (I группа).

Литийорганические соединения, их свойства, строение, методы получения и применение в органическом синтезе.

Органические соединения натрия и калия.

Реакции металлирования. Ароматические анион-радикалы: образование, строение, свойства.

Органические производные элементов II группы.

Магнийорганические соединения: получение, строение, свойства. Роль растворителя в синтезе магнийорганических соединений. Реакционная способность магнийорганических соединений и их применение в органическом и металлоорганическом синтезе.

Органические производные элементов XII группы.

Цинк- и кадмийорганические соединения: получение, строение, свойства. Реакция Реформатского.

Органические соединения ртути: получение, строение, свойства. Меркурирование ароматических соединений. Реакция Несмеянова.

Симметризация и диспропорционирование ртутьорганических соединений. Ртутьорганические соединения в синтезе органических производных других металлов и органическом синтезе.

Органические соединения элементов III группы.

Борорганические соединения. Основные типы соединений, синтез, свойства, реакции. Гидроборирование ненасыщенных соединений, региоселективность реакции. Применение борорганических соединений в органическом синтезе.

Карбораны, металлокарбораны, получение, свойства. Основные типы карборанов. Икосаэдрические карбораны, основные реакции.

Алюминийорганические соединения. Основные типы соединений, синтез,

свойства, реакции. Катализаторы Циглера-Натта. Применение алюминийорганических соединений в промышленности и органическом синтезе.

Органические соединения элементов XIII группы.

Галлий-, индий- и таллийорганические соединения: получение, строение, свойства.

Применение таллийорганических соединений в органическом синтезе.

Получение полупроводниковых материалов методом газофазного разложения галлий- и индийорганических соединений.

Сравнительная реакционная способность органических производных элементов XIII группы.

Органические соединения элементов XIV группы.

Кремнийорганические соединения: получение, строение, свойства.

Гидросилилирование ненасыщенных производных. Полиорганосилоксаны. Силоловые эфиры. Кремнийорганические соединения в органическом синтезе и промышленности.

Германий-, олово- и свинецорганические соединения. Основные типы соединений, получение, строение, свойства и реакции. Представление о гипервалентных соединениях.

Практическое использование органических производных элементов XIV группы.

Соединения элементов XIV группы с σ -связью элемент-элемент: синтез, строение, свойства.

Соединения элементов XIV группы с кратными связями элемент-элемент: синтез, строение, свойства. Проблема двоевязанности в химии ЭОС непереходных элементов.

Органические производные элементов XV группы.

Органические производные фосфора и мышьяка, основные типы соединений высшей и низшей степеней окисления, методы синтеза, строение, свойства. Гетероциклические соединения фосфора. Реакция Виттига. Применение органических производных элементов V группы в промышленности, сельском хозяйстве, медицине.

Сурьма- и висмуторганические соединения.

5. Органические производные переходных металлов

Классификация металлоорганических соединений переходных металлов по типу лигандов, координированных с металлом.

Карбонильные комплексы переходных металлов.

Основные типы карбониллов металлов. Методы синтеза, строение и реакции. Карбонилат анионы, карбонил галогениды, карбонилгидриды. Природа связи металл-карбонил.

Металлкарбонильные кластеры переходных металлов. Основные типы, получение. Стереохимическая нежесткость: миграция карбонильных, гидридных, углеводородных лигандов и металлического остова. Превращения углеводородов на кластерных карбонилах металлов.

Практическое применение карбониллов металлов.

Соединения с σ -связью металл-углерод

Основные типы σ -органических производных переходных металлов: синтез, строение, свойства. Факторы, влияющие на их устойчивость. Роль стабилизирующих n - и π -лигандов. σ -Ацетиленовые производные переходных металлов.

Реакции σ -производных: расщепление σ -связи M-C, внедрение ненасыщенных молекул, восстановительное элиминирование, σ -перегруппировки.

Гидридные комплексы переходных металлов.

Основные типы водородных комплексов переходных металлов. Соединения с водородным атомом: моно-, би- и полиядерные. Соединения с терминальным и мостиковым атомами водорода. Соединения с молекулярным водородом: синтез, строение, свойства. Характер связи металл-водород, ее полярность, возможность диссоциации. Взаимные превращения водородных комплексов и σ -органических соединений переходных металлов. Роль водородных комплексов в металлоорганическом синтезе и катализе.

Карбеновые и карбиновые комплексы переходных металлов.

Карбеновые комплексы переходных металлов. Электронное строение. σ, π -Синергизм. Карбеновые комплексы Фишера. Карбеновые комплексы Шрока.

Методы синтеза карбеновых комплексов Фишера (по Фишеру, по Лэпперту, из диазоалканов и σ -комплексов переходных металлов.

Реакции карбеновых комплексов Фишера (нуклеофильное присоединение к C(α), депротонирование связей C(β)-H. Роль карбеновых комплексов в катализе (метатезис олефинов). Использование в тонком органическом синтезе. Реакция Децца. Метатезис циклических алкенов.

Карбиновые комплексы переходных металлов. Электронное строение. Карбиновые комплексы Фишера. Карбиновые комплексы Шрока. Синтез карбиновых комплексов действием кислот Льюиса на карбеновые комплексы Фишера. Реакции карбиновых комплексов с нуклеофильными реагентами. Роль карбиновых комплексов в катализе: метатезис и полимеризация алкинов.

π -Комплексы переходных металлов

Общая характеристика строения и устойчивости. Различные типы связей металл-лиганд. Структурно нежесткие соединения. Внутренняя динамика молекул.

π -Комплексы металлов с олефинами

Типы комплексов с линейными и циклическими моно- и полиолефинами. Методы получения, строение, свойства. Природа связи олефина с металлом. Реакции π -координированных лигандов. Циклобутадиенжелезотрикарбонил. Роль олефиновых комплексов в катализе.

π -Ацетиленовые комплексы

Типы ацетиленовых комплексов. Методы получения, строение, свойства. Моно- и биметаллические комплексы. Ацетилен – винилиденная перегруппировка в координационной сфере металлов как метод синтеза винилиденных комплексов. Ацетиленовые комплексы в катализе.

Аллильные комплексы

Типы аллильных комплексов. Методы синтеза, строение, реакции. Роль в катализе.

Циклопентадиенильные комплексы

Типы комплексов. Строение.

Металлоцены: ферроцен, никелецен, кобальтоцен. Синтез. Реакционная способность (замещение в лиганде, реакции с разрывом связи металл-кольцо, редокс-реакции). Металлоценилалкильные катионы.

Циклопентадиенильные производные титана и циркония. Типы комплексов. Синтез, применение в катализе процессов полимеризации.

Циклопентадиенилкарбонильные комплексы. Синтез. Химия циклопентадиенилмарганецтрикарбонила (цимантрена).

Циклопентадиенилкарбонильные комплексы железа, кобальта, молибдена.

Ареновые комплексы

Типы ареновых комплексов.

Бис-ареновые комплексы хрома. Методы получения и реакции.

Аренхромтрикарбонильные комплексы. Методы получения и реакции.

Применение в органическом синтезе.

Катионные ареновые комплексы железа и марганца. Синтез и реакции.

Би- и полиядерные соединения переходных металлов.

Линейные би- и полиядерные соединения переходных металлов: синтез, строение, свойства. Природа связи металл-лиганд. Соединения с кратными связями металл-металл.

Кластерные (каркасные) соединения переходных металлов. Важнейшие структурные типы кластеров, их минимальные и максимальные размеры. Электронное строение. Свойства и динамика молекул.

Каталитические процессы с участием металлоорганических соединений переходных металлов

Олигомеризация олефинов и ацетиленов. Никелевые комплексы в катализе олигомеризации этилена. Циклоолигомеризация (системы, содержащие никель (0)) и линейная олигомеризация бутадиена (системы, содержащие палладий (0)). Циклическая тримеризация и тетрамеризация ацетиленов (синтез производных бензола и циклооктатетраена).

Полимеризация олефинов: катализаторы Циглера-Натта, полиэтилен, полипропилен. Стереоспецифическая полимеризация бутадиена.

Изомеризация олефинов: миграция двойной связи с участием металлалкильных и металлаллильных интермедиатов. Реакция метатезиса олефинов.

Гомогенное гидрирование: комплексы с молекулярным водородом, механизмы активации водорода, родиевые, кобальтовые и рутениевые катализаторы. Селективное гидрирование. Асимметрическое гидрирование.

Каталитические превращения моноуглеродных молекул; оксо-синтез: кобальтовые и родиевые катализаторы. Синтез Фишера-Тропша. Конверсия водяного газа. Карбонилирование и гидрокарбонилирование.

Окисление олефинов: эпоксидование, катализируемое переходными металлами. Получение ацетальдегида и винилацетата из этилена.

Аллильное алкилирование СН-, NH- и OH- органических соединений в условиях металлокомплексного катализа. Моно-, ди- и полидентатные лиганды. Хиральные лиганды и асимметрический синтез.

Метатезис олефинов и ацетиленов. Реакция кросс-сочетания.

Основные представления биометаллоорганической химии

Понятие о металлоферментах: хлорофилл, цитохромы, ферредоксины, витамин В₁₂, строение и биологические функции. Применение металлоорганических соединений в медицине.

Органические соединения f-элементов

Представления об органических соединениях f-элементов. Важнейшие структурные типы, методы синтеза, природа связи, динамика молекул.

3. Описание показателей и критериев оценивания компетенций, шкалы оценивания

Критерии оценивания кандидатского экзамена Химия элементоорганических соединений:

«**Отлично**» – аспирант глубоко и полно владеет содержанием учебного материала и понятийным аппаратом; умеет связывать теорию с практикой, иллюстрировать примерами, фактами, данными научных исследований; осуществляет межпредметные связи, предложения, выводы; логично, четко и ясно излагает ответы на поставленные вопросы; умеет обосновывать свои суждения и профессионально-личностную позицию по излагаемому вопросу. Ответ носит самостоятельный характер.

«**Хорошо**» – ответ аспиранта соответствует указанным выше критериям, но в содержании имеют место отдельные неточности (несущественные ошибки) при изложении теоретического и практического материала. Ответ отличается меньшей обстоятельностью, глубиной, обоснованностью и полнотой; однако допущенные ошибки исправляются самим аспирантом после дополнительных вопросов членов комиссии.

«**Удовлетворительно**» – аспирант обнаруживает знание и понимание основных положений учебного материала, но излагает его неполно, непоследовательно, допускает неточности и существенные ошибки в определении понятий, формулировке положений. При аргументации ответа аспирант не опирается на основные положения исследовательских, концептуальных и нормативных документов; не применяет

теоретические знания для объяснения эмпирических фактов и явлений, не обосновывает свои суждения; имеет место нарушение логики изложения. В целом ответ отличается низким уровнем самостоятельности, не содержит собственной профессионально-личностной позиции.

«**Неудовлетворительно**» – аспирант имеет разрозненные, бессистемные знания; не умеет выделять главное и второстепенное. В ответе допускаются ошибки в определении понятий, формулировке теоретических положений, искажающие их смысл. Аспирант не ориентируется в нормативно-концептуальных, программно-методических, исследовательских материалах, беспорядочно и неуверенно излагает материал; не умеет соединять теоретические положения с практикой; не умеет применять знания для объяснения эмпирических фактов, не устанавливает межпредметные связи.

Основная литература

1. Методы элементоорганической химии. Под редакцией А.Н. Несмеянова и К.А. Кочешкова, “Наука”, Москва, 1973.
2. Ф.Коттон, Дж. Уилкинсон. Основы неорганической химии. “Мир”, Москва, 1979, гл. 28-31.
3. М. Грин Металлоорганические соединения переходных металлов. “Мир”, Москва, 1972.
4. С.П. Губин, Г.Б. Шульпин. Химия комплексов со связями металл-углерод. “Наука”, Новосибирск, 1984.
5. Общая органическая химия. М., т.4,5, 1983; т.6,7, 1984.
6. Органикум, т. 1, 2, "Мир", Москва, 1992.

Дополнительная литература к разделу 1

1. ж.Хьюи, Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность, М., Химия, 1987.
2. В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. Теория строения молекул. М.В.Ш., 1979.
3. Н.П. Гамбарян, И.В. Станкевич, Развитие концепции химической связи от водорода до кластерных соединений, Успехи химии, 1989, **58**, 1945-1970.
4. В.И. Соколов, Теоретические основы стереохимии, М. Наука, 1979.

Дополнительная литература к разделу 2

1. И.П. Белецкая, О.А. Реутов, В.И. Соколов. Механизмы реакций металлоорганических соединений. “Химия”, Москва, 1972.
2. О.А.Реутов, И.П.Белецкая, К.П.Бутин. СН-кислотность. “Наука”, Москва. 1980 г.
- 3.

Дополнительная литература к разделу 3

1. Р. Драго. Физические методы в химии. Т.1,2, М., “Мир”, 1981.
2. Х.Гюнтер. Введение в курс спектроскопии ЯМР. “Мир”, Москва, 1984 г.
3. Некрасов Ю.С. Методологические аспекты масс-спектрометрического анализа органических веществ. ЖАХ, 1991. Т.46, N 9, С.1696-1710.
4. Х.Гюнтер. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М., “Мир”, 1984 г.
5. А.Шашков “Спектроскопия ЯМР”, в книге Ю.С.Шабарова “Органическая химия”, гл.5, стр.277-344. “Химия”. Москва. 2000 г.

Дополнительная литература к разделу 4

1. Михайлов. Химия борводородов. “Наука”, Москва, 1967.
2. Д. Пурдела, Р. Вылчану. Химия органических соединений фосфора. “Химия”, Москва, 1972.
3. Граймс Р.Н. Карбораны. М.: Мир, 1974, 260 с.

Дополнительная литература к разделу 5

1. Г. Хеирици-Оливэ, С. Оливэ. Координация и катализ. “Мир”. Москва,1980.
2. В.Н. Калинин, Успехи химии , 1987, 46, 1900)
3. Г.Б. Шульпин. Органические реакции, катализируемые комплексами металлов. “Наука”, Москва, 1988.
4. Дж. Колмен, Л. Хегедас, Дж. Нортон, Р. Финке, Мир, Металлоорганическая химия переходных металлов, 1989.
5. А.А. Коридзе, Ацетиленовые производные кластерных карбониллов переходных металлов, Изв. РАН, Сер. хим., 2000, №7, 1141.
6. Г. Хеирици-Оливэ, С.Оливэ. Химия каталитического гидрирования СО. “Мир”. Москва,1987.

7. К.Б. Яцимирский. Введение в бионеорганическую химию. "Наукова думка", Киев, 1976.
8. М. Хьюз. "Неорганическая химия биологических процессов". М., "Мир", 1983.