

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

УТВЕРЖДЕНО
решением ученого совета ННГУ
протокол от
«16» января 2024 г. № 1

Рабочая программа дисциплины
«Химия элементоорганических соединений
(кандидатский экзамен)»

Уровень высшего образования
Подготовка научных и научно-педагогических кадров

Научная специальность
1.4.8 Химия элементоорганических соединений

Форма обучения
Очная

Нижний Новгород
2024 год

1. Место и цель дисциплины в структуре ПА

Дисциплина «Химия элементоорганических соединений (кандидатский экзамен)» относится к числу элективных дисциплин образовательного компонента программы аспирантуры и изучается на 4 году обучения в 7 семестре.

Цель дисциплины.

Целью освоения дисциплины является изучение основных закономерностей строения, свойств и взаимных превращений органических соединений различных классов. При изучении данной дисциплины студенты изучат основные концепции теоретической органической химии, ознакомятся с основными путями практического использования элементоорганических соединений, современными методами определения состава, строения и реакционной способности органических веществ.

2. Планируемые результаты обучения по дисциплине

Выпускник, освоивший программу, должен

Знать:

- современное состояние науки в области химии элементоорганических соединений и в смежных областях,
- требования к содержанию и правила оформления рукописей к публикации в рецензируемых научных изданиях,
- требования к корректному выбору методов обработки экспериментальных данных и/или методов численного моделирования химических процессов; современные направления развития методом обработки экспериментальных данных и/или методов численного моделирования в своей профессиональной области,
- основные приемы химического эксперимента, методы получения полимеров и исследования их свойств,
- химические, физические и технические аспекты химических промышленных процессов; основные требования правил безопасности при работе с оборудованием различных классов сложности и опасности; цели и задачи научных исследований по направлению деятельности, базовые принципы и методы их организации; требования к представлению отчетных материалов; основные методы обработки экспериментальных данных.

Уметь:

- представлять научные результаты по теме диссертационной работы в виде публикаций в рецензируемых научных изданиях,
- представлять результаты НИР (в т.ч., диссертационной работы) академическому и бизнес-сообществу,
- корректно использовать современные методы обработки экспериментальных данных и/или современные методы численного моделирования сложных химических процессов в своей профессиональной области,
- осуществлять исследования реакций с участием элементоорганических соединений,
- использовать новое сложное технологическое (в том числе – нанотехнологическое) оборудование для получения перспективных материалов (в том числе – наноматериалов) различного функционального назначения; использовать современные физические модели, а также результаты фундаментальных и прикладных исследований для разработки новых методик аттестации структуры и свойств перспективных материалов различного функционального назначения.

Владеть:

- методами планирования, подготовки, проведения НИР, анализа полученных данных, формулировки выводов и рекомендаций научной специальности,
- современными методами обработки экспериментальных данных и/или современными методами численного моделирования химических процессов полимеризации; систематическими знаниями в области современных методов обработки экспериментальных данных в области химии элементоорганических соединений,
- навыками разработки фундаментальных основ технологических процессов получения элементоорганических веществ,
- навыками работы со сложным исследовательским, контрольно-измерительным и технологическим оборудованием (в том числе – нанотехнологическим оборудованием мирового уровня),
- навыками разработки и верификации новых методик аттестации структуры и свойств конструкционных и многофункциональных материалов (в том числе – наноматериалов).

3. Структура и содержание дисциплины.

Объем дисциплины (модуля) составляет 1 зачётная единица, всего - 36 часов, из которых 28 часов составляет контактная работа обучающегося с преподавателем (занятия лекционного типа), 8 часов составляет самостоятельная работа обучающегося.

Таблица 1

Структура дисциплины

Наименование раздела (модуля) дисциплины	Всего, часов	В том числе					
		Контактная работа, часов					Самостоятельная работа обучающегося, часов
		Занятия лекционного типа	Занятия семинарского типа	Занятия лабораторного типа	Консультации	Всего	
Теоретические представления о природе химических связей и электронном строении элементоорганических соединений. Реакционная способность элементоорганических соединений	8	6	-	-	-	6	2
Реакционная способность элементоорганических соединений	7	6	-	-	-	6	1
Физические методы исследования структуры и электронного строения ЭОС	5	4	-	-	-	4	1
Органические производные непереходных элементов	8	6	-	-	-	6	2
Органические производные переходных металлов	8	6	-	-	-	6	2
<i>в том числе текущий контроль</i>	1 час.						
Промежуточная аттестация: – Экзамен							
Итого	36	28	-	-	-	28	8

Таблица 2**Содержание дисциплины**

№ п/п	Наименование раздела (модуля) дисциплины	Содержание раздела	Форма проведения занятия	Форма текущего контроля*
1.	Теоретические представления о природе химических связей и электронном строении элементоорганических соединений. Реакционная способность элементоорганических соединений	<p>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.</p> <p>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.</p> <p>Сопряженные молекулы как лиганды в ЭОС. Электронное строение сопряженных молекул в р-электронном приближении. Метод Хюккеля. Схемы р-электронных уровней энергии и р-МО аллила, бутадиена, аниона циклопентадиенила, бензола, циклооктатетраена.</p> <p>Концепция ароматичности в химии ЭОС. Примеры металлоорганических ароматических систем.</p> <p>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.</p> <p>Молекулярные орбитали в олефиновых, аллильных, циклопентадиенильных и ареновых комплексах. Химические связи в электронодефицитных молекулах (на примерах простейших и полиэдрических гидридов бора и карборанов).</p> <p>Качественные способы оценки стабильности ЭОС. Правило эффективного атомного номера. Принцип изолобальной аналогии и его приложения.</p>	Лекции	Реферат

		<p>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 р-олефиновыми, р-циклопентадиенильными, р-ареновыми лигандами.</p>		
2.	Реакционная способность элементоорганических соединений	<p>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 вращение вокруг связи металл-лиганд). Окислительно-восстановительные превращения металлоорганических соединений.</p> <p>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.</p> <p>Равновесная СН-кислотность, шкалы СН-кислотности, влияние строения СН-кислот на равновесную СН-кислотность, кинетическая кислотность СН-кислот.</p>	Лекции	Реферат
3.	Физические методы исследования структуры и электронного строения ЭОС	<p>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.</p> <p>Области применения в химии ЭОС: изучение строения и динамики молекул, определение примесей.</p> <p>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, изотопный анализ, измерение термодинамических параметров (энергии ионизации молекул, энергии появления ионов, энергии диссоциации связей), изучение ионно-молекулярных реакций, газофазная кислотность и основность молекул.</p> <p>Метод рентгеноструктурного анализа (РСА). Физические и теоретические основы метода. Области применения в химии ЭОС:</p>	Лекции	Реферат

		<p>установление строения молекул и кристаллов, исследование природы химических связей. Фото- (ФЭС) и гентгенофотоэлектронная (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.</p>		
4.	Органические производные непереходных элементов	<p>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</p>	Лекции	Реферат

		<p>соединений в промышленности и органическом синтезе.</p> <p>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.</p> <p>Сравнительная реакционная способность органических производных элементов XIII группы.</p> <p>Органические соединения элементов XIV группы. Кремнийорганические соединения: получение, строение, свойства. Гидросилилирование ненасыщенных производных. Полиорганосилоксаны. Силиловые эфиры. Кремнийорганические соединения в органическом синтезе и промышленности.</p> <p>Германий-, олово- и свинецорганические соединения. Основные типы соединений, получение, строение, свойства и реакции. Представление о гипервалентных соединениях. Практическое использование органических производных элементов XIV группы.</p> <p>Соединения элементов XIV группы с сигма-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.</p> <p>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.</p> <p>Применение органических производных элементов V группы в промышленности, сельском хозяйстве, медицине.</p> <p>Сурьма- и висмуторганические соединения.</p>		
5.	Органические производные переходных металлов	<p>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.</p> <p>Соединения с сигма-связью металл-углерод. Основные типы сигма-органических производных переходных металлов: синтез,</p>	Лекции	Реферат

		<p>строение, свойства. Факторы, влияющие на их устойчивость. Роль стабилизирующих π- и σ-лигандов. Сигма-ацетиленовые производные переходных металлов. Реакции сигма-производных: расщепление сигма-связи $M-C$, внедрение ненасыщенных молекул, восстановительное элиминирование, сигма-перегруппировки.</p> <p>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.</p> <p>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).</p> <p>Реакции карбеновых комплексов Фишера (нуклеофильное присоединение к $C(a)$, депротонирование связей $C(b)-H$). Роль карбеновых комплексов в катализе (метатезис олефинов). Использование в тонком органическом синтезе. Реакция Децца. Метатезис циклических алкенов.</p> <p>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.</p> <p>π-Комплексы переходных металлов. Общая характеристика строения и устойчивости. Различные типы связей металл-лиганд. Структурно нежесткие соединения. Внутренняя динамика молекул.</p> <p>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. Циклобутadiенжелезотрикарбонил. Роль олефиновых комплексов в катализе.</p> <p>π-Ацетиленовые комплексы. Типы ацетиленовых комплексов. Методы получения, строение, свойства. Моно- и биметаллические комплексы. Ацетилен – винилиденная</p>		
--	--	---	--	--

		<p>перегруппировка в координационной сфере металлов как метод синтеза винилиденовых комплексов. Ацетиленовые комплексы в катализе.</p> <p>Аллильные комплексы. Типы аллильных комплексов. Методы синтеза, строение, реакции. Роль в катализе.</p> <p>- Циклопентадиенильные комплексы. Типы комплексов. Строение. Металлоцены: ферроцен, никелецен, кобальтоцен. Синтез. Реакционная способность (замещение в лиганде, реакции с разрывом связи металл-кольцо, редокс-реакции).</p> <p>Металлоценилалкильные катионы.</p> <p>Циклопентадиенильные производные титана и циркония. Типы комплексов. Синтез, применение в катализе процессов полимеризации.</p> <p>Циклопентадиенилкарбонильные комплексы. Синтез. Химия циклопентадиенилмарганецтрикарбонила (цимантрена).</p> <p>Циклопентадиенилкарбонильные комплексы железа, кобальта, молибдена.</p> <p>Ареновые комплексы. Типы ареновых комплексов. Бис-ареновые комплексы хрома. Методы получения и реакции.</p> <p>Аренхромтрикарбонильные комплексы. Методы получения и реакции. Применение в органическом синтезе. Катионные ареновые комплексы железа и марганца. Синтез и реакции.</p> <p>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.</p> <p>- Кластерные (каркасные) соединения переходных металлов. Важнейшие структурные типы кластеров, их минимальные и максимальные размеры. Электронное строение. Свойства и динамика молекул.</p> <p>- Каталитические процессы с участием металлоорганических соединений переходных металлов</p> <p>Олигомеризация олефинов и ацетиленов.</p> <p>Никелевые комплексы в катализе олигомеризации этилена.</p> <p>Циклоолигомеризация (системы, содержащие никель (0)) и линейная олигомеризация бутадиена (системы, содержащие палладий (0)). Циклическая тримеризация и тетрамеризация ацетиленов (синтез производных бензола и циклооктатетраена).</p> <p>- Полимеризация олефинов: катализаторы Циглера-Натта, полиэтилен, полипропилен.</p> <p>Стереоспецифическая полимеризация бутадиена. Изомеризация олефинов: миграция двойной связи с участием металлалкильных и металлаллильных интермедиатов. Реакция метатезиса олефинов.</p>		
--	--	--	--	--

		<p>Гомогенное гидрирование: комплексы с молекулярным водородом, механизмы активации водорода, родиевые, кобальтовые и рутениевые катализаторы. Селективное гидрирование. Асимметрическое гидрирование.</p> <p>Каталитические превращения моноуглеродных молекул; оксо-синтез: кобальтовые и родиевые катализаторы. Синтез Фишера-Тропша.</p> <p>Конверсия водяного газа. Карбонилирование и гидрокарбонилирование. Окисление олефинов: эпоксидирование, катализируемое переходными металлами. Получение ацетальдегида и винилацетата из этилена.</p> <p>Аллильное алкилирование CH-, NH- и OH- органических соединений в условиях металлокомплексного катализа. Моно-, ди- и полидентатные лиганды. Хиральные лиганды и асимметрический синтез.</p> <p>Метатезис олефинов и ацетиленов. Реакция кросс-сочетания.</p> <p>Основные представления биометаллоорганической химии. Понятие о металлоферментах: хлорофилл, цитохромы, ферредоксины, витамин B_{12}, строение и биологические функции. Применение металлоорганических соединений в медицине.</p> <p>Органические соединения f-элементов.</p> <p>Представления об органических соединениях f-элементов. Важнейшие структурные типы, методы синтеза, природа связи, динамика молекул.</p>		
--	--	---	--	--

4. Формы организации и контроля самостоятельной работы обучающихся

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 подготовке к написанию реферата, подготовке к экзамену. Самостоятельная работа подкрепляется учебно-методическим и информационным обеспечением, включающим учебники, учебно-методические пособия, конспекты лекций. Текущий контроль успеваемости осуществляется в форме контроля самостоятельной работы (защита рефератов).

Итоговый контроль проводится в виде экзамена.

Темы рефератов:

1. 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).
2. Полимеризация олефинов: катализаторы Циглера-Натта, полиэтилен, полипропилен. Стереоспецифическая полимеризация бутадиена.
3. Изомеризация олефинов: миграция двойной связи с участием металлалкильных и металлаллильных интермедиатов. Реакция метатезиса олефинов.

4. Гомогенное гидрирование: комплексы с молекулярным водородом, механизмы активации водорода, родиевые, кобальтовые и рутениевые катализаторы. Селективное гидрирование. Асимметрическое гидрирование.
5. Каталитические превращения моноуглеродных молекул; оксо-синтез: кобальтовые и родиевые катализаторы. Синтез Фишера-Тропша. Конверсия водяного газа. Карбонилирование и гидрокарбонилирование. Окисление олефинов: эпоксирирование, 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.
6. Метатезис олефинов и ацетиленов. Реакция кросс-сочетания.
7. Основные представления биометаллоорганической химии. Понятие о металлоферментах: хлорофилл, цитохромы, ферредоксины, витамин В₁₂, строение и биологические функции. Применение металлоорганических соединений в медицине.
8. Органические соединения f-элементов. Представления об органических соединениях f-элементов. Важнейшие структурные типы, методы синтеза, природа связи, динамика молекул.

5. Фонд оценочных средств для аттестации по дисциплине

5.1. Критерии и процедуры оценивания результатов обучения по дисциплине.

При выполнении всех работ учитываются следующие **основные критерии**:

- уровень теоретических знаний (подразумевается не только формальное воспроизведение информации, но и понимание предмета, которое подтверждается правильными ответами на дополнительные, уточняющие вопросы, заданные членами комиссии);
- умение использовать теоретические знания при анализе конкретных проблем, ситуаций;
- качество изложения материала, то есть обоснованность, четкость, логичность ответа, а также его полнота (то есть содержательность, не исключающая сжатости);
- способность устанавливать внутри- и межпредметные связи,
- оригинальность мышления, знакомство с дополнительной литературой и другие факторы.

Экзамен проводится в устной форме в виде ответа обучающегося на теоретические вопросы курса (с предварительной подготовкой) и последующим собеседованием в рамках тематики курса. Собеседование проводится в форме вопросов, на которые аспирант должен дать полный и развернутый ответ.

К экзамену допускаются обучающиеся, написавшие реферат по предлагаемой преподавателем теме.

Описание шкалы оценивания на промежуточной аттестации в форме экзамена

Оценка *отлично* – исчерпывающее владение программным материалом, понимание сущности рассматриваемых процессов и явлений, твердое знание основных положений

дисциплины, умение применять концептуальный аппарат при анализе актуальных проблем. Логически последовательные, содержательные, конкретные ответы на все вопросы.

Оценка *хорошо* – достаточно полные знания программного материала, правильное понимание сути вопросов, знание определений, умение формулировать тезисы и аргументы. Ответы последовательные и в целом правильные, хотя допускаются неточности, поверхностное знакомство с отдельными теориями и фактами, достаточно формальное отношение к рекомендованным для подготовки материалам.

Оценка *удовлетворительно* – фрагментарные знания, расплывчатые представления о предмете. Ответ содержит как правильные утверждения, так и ошибки, возможно, грубые. Испытуемый плохо ориентируется в учебном материале, не может устранить неточности в своем ответе даже после наводящих вопросов.

Оценка *неудовлетворительно* – отсутствие ответа хотя бы на один из основных вопросов, либо грубые ошибки в ответах, полное непонимание смысла проблем, не достаточно полное владение терминологией.

5.2. Примеры типовых заданий для самостоятельной работы или иных материалов, необходимых для оценки результатов обучения

Контрольные вопросы к экзамену:

1. Классификация элементоорганических соединений (ЭОС). Основные этапы развития химии ЭОС. Ее влияние на теорию химического строения молекулярных систем.
2. 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.
3. 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.
4. Сопряженные молекулы как лиганды в ЭОС. Электронное строение сопряженных молекул в р-электронном приближении. Метод Хюккеля. Схемы р-электронных уровней энергий и р-МО аллила, бутадиена, аниона циклопентадиенила, бензола, циклооктатетраена.
5. Концепция ароматичности в химии ЭОС. Примеры металлоорганических ароматических систем.

- 6.- 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.
7. 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).
8. Качественные способы оценки стабильности ЭОС. Правило эффективного атомного номера. Принцип изолобальной аналогии и его приложения.
9. 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.
10. 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).
11. Окислительно-восстановительные превращения металлоорганических соединений.
12. 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.
13. 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.

14. 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, изотопный анализ, измерение термодинамических параметров (энергии ионизации молекул, энергии появления ионов, энергии диссоциации связей), изучение ионно-молекулярных реакций, газопереносная кислотность и основность молекул.
15. Метод рентгеноструктурного анализа (РСА). Физические и теоретические основы метода. Области применения в химии ЭОС: установление строения молекул и кристаллов, исследование природы химических связей.
16. Фото- (ФЭС) и рентгенофотозлектронная (ЭСХА) спектроскопии. Физические и теоретические основы методов. Применение в химии ЭОС: изучение электронного строения молекул, измерение энергий ионизации.
17. 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.
18. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Физические и теоретические основы методов. Применение в химии ЭОС: установление строения радикалов, изучение динамики молекул и механизмов радикальных реакций.
19. Органические производные щелочных металлов (I группа).
Литийорганические соединения, их свойства, строение, методы получения и применение в органическом синтезе.
20. Органические соединения натрия и калия. Реакции металлизации. Ароматические анион-радикалы: образование, строение, свойства.
21. Магнийорганические соединения: получение, строение, свойства. Роль растворителя в синтезе магнийорганических соединений. Реакционная способность магнийорганических соединений и их применение в органическом и металлоорганическом синтезе.
22. Органические производные элементов XII группы. Цинк- и кадмийорганические соединения: получение, строение, свойства. Реакция Реформатского.
23. 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.
24. 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.

25. Алюминийорганические соединения. Основные типы соединений, синтез, свойства, реакции. Катализаторы Циглера-Натта. Применение алюминийорганических соединений в промышленности и органическом синтезе.

26. 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.

27. Органические соединения элементов XIV группы. Кремнийорганические соединения: получение, строение, свойства. Гидросилилирование ненасыщенных производных. Полиорганосилоксаны. Силиловые эфиры. Кремнийорганические соединения в органическом синтезе и промышленности.

28. Германий-, олово- и свинецорганические соединения. Основные типы соединений, получение, строение, свойства и реакции. Представление о гипервалентных соединениях. Практическое использование органических производных элементов XIV группы.

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

30. 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.

31. Сурьма- и висмуторганические соединения.

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

33. 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.

34. Соединения с сигма-связью металл-углерод. Основные типы сигма-органических производных переходных металлов: синтез, строение, свойства. Факторы, влияющие на их устойчивость. Роль стабилизирующих π - и σ -лигандов. Сигма-ацетиленовые производные переходных металлов. Реакции сигма-производных: расщепление сигма-связи М-С, внедрение ненасыщенных молекул, восстановительное элиминирование, сигма-перегруппировки.

35. 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.

36. 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 С(а), депротонирование связей С(б)-Н. Роль карбеновых комплексов в катализе (метатезис олефинов). Использование в тонком органическом синтезе. Реакция Делца. Метатезис циклических алкенов.

37. 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.

38. π -Комплексы переходных металлов. Общая характеристика строения и устойчивости. Различные типы связей металл-лиганд. Структурно нежесткие соединения. Внутренняя динамика молекул.

39. 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.

Циклобутadiенжелезотрикарбонил. Роль олефиновых комплексов в катализе.

40. Пи-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.
41. Аллильные комплексы. Типы аллильных комплексов. Методы синтеза, строение, реакции. Роль в катализе.
42. 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.
43. 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.
44. 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.
45. Кластерные (каркасные) соединения переходных металлов. Важнейшие структурные типы кластеров, их минимальные и максимальные размеры. Электронное строение. Свойства и динамика молекул.
46. 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).
47. Полимеризация олефинов: катализаторы Циглера-Натта, полиэтилен, полипропилен. Стереоспецифическая полимеризация бутадиена.
48. Изомеризация олефинов: миграция двойной связи с участием металлалкильных и металлаллильных интермедиатов. Реакция метатезиса олефинов.

49. Гомогенное гидрирование: комплексы с молекулярным водородом, механизмы активации водорода, родиевые, кобальтовые и рутениевые катализаторы. Селективное гидрирование. Асимметрическое гидрирование.
50. Каталитические превращения моноуглеродных молекул; оксо-синтез: кобальтовые и родиевые катализаторы. Синтез Фишера-Тропша. Конверсия водяного газа. Карбонилирование и гидрокарбонилирование. Окисление олефинов: эпоксидирование, 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.
51. Метатезис олефинов и ацетиленов. Реакция кросс-сочетания.
52. Основные представления биометаллоорганической химии. Понятие о металлоферментах: хлорофилл, цитохромы, ферредоксины, витамин В₁₂, строение и биологические функции. Применение металлоорганических соединений в медицине.
53. Органические соединения f-элементов. Представления об органических соединениях f-элементов. Важнейшие структурные типы, методы синтеза, природа связи, динамика молекул.

6. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

а) основная литература:

1. Металлоорганическая химия [Электронный ресурс] / К. Эльшенбройх ; пер. с нем. -2-е изд. (эл.). - М. : БИНОМ, 2014 — 746 с.
<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996313327.html>
2. Биометаллоорганическая химия [Электронный ресурс] / ред. Ж. Жауэн - М. : БИНОМ, 2015. - 505 с.
<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996324033.html>
3. Киселев, Ю. М. Химия координационных соединений в 2 ч. Часть 1. : учебник и практикум для бакалавриата и магистратуры / Ю. М. Киселев. — М. : Издательство Юрайт, 2016. — 439 с.
<https://biblio-online.ru/book/EBA9B14E-733D-4223-AEE0-751D820EC127>

б) дополнительная литература:

1. Травень, В. Ф. Органическая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие для вузов : в 3 т. Т. I / М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. — 368 с.
<http://znanium.com/catalog.php?bookinfo=485774>
2. Травень, В. Ф. Органическая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие для вузов : в 3 т. Т. III / М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. - 388 с.
<http://znanium.com/catalog.php?bookinfo=500800>

3. [Киселев, Ю. М. Химия координационных соединений в 2 ч. Часть 2. : учебник и практикум для бакалавриата и магистратуры / Ю. М. Киселев. — М. : Издательство Юрайт, 2017. — 229 с. <https://biblio-online.ru/book/29B623B4-9585-4AE3-B588-D309512FB4BF>](https://biblio-online.ru/book/29B623B4-9585-4AE3-B588-D309512FB4BF)

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы

1. Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия [Электронный ресурс] / К. Эльшенбройх ; пер. с нем. - 2-е изд. (эл.). - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. - 746 с. <http://znanium.com/catalog.php?bookinfo=478047#none>
2. Биометаллоорганическая химия [Электронный ресурс] / Ж. Жауэн М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — 505 с. <http://znanium.com/catalog.php?bookinfo=541203>

7. Материально-техническое обеспечение дисциплины

- помещения для проведения занятий: лекционного типа, семинарского типа, групповых и индивидуальных консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации, а также помещения для хранения и профилактического обслуживания оборудования и помещения для самостоятельной работы обучающихся, оснащенные компьютерной техникой с возможностью подключения к сети "Интернет" и обеспечением доступа в электронную информационно-образовательную среду ННГУ;
- материально-техническое обеспечение, необходимое для реализации дисциплины, включая лабораторное оборудование;
- лицензионное программное обеспечение: *Windows, Microsoft Office*;
- обучающиеся из числа лиц с ограниченными возможностями здоровья обеспечиваются электронными и (или) печатными образовательными ресурсами в формах, адаптированных к ограничениям их здоровья.

Рабочая программа учебной дисциплины составлена в соответствии с учебным планом, Положением о подготовке научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (адъюнктуре) (Постановление Правительства РФ от 30.11.2021 № 2122), Федеральными государственными требованиями к структуре программ подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (адъюнктуре) (Приказ Минобрнауки РФ от 20.10.2021 № 951).

Автор:

Профессор кафедры органической химии
химического факультета, д.х.н.

_____ Гущин А.В.

Рецензент:

Заведующий кафедрой физической химии
химического факультета, д.х.н.

_____ Маркин А.В.

Заведующий кафедрой

органической химии химического факультета,
д.х.н., профессор

_____ Федоров А.Ю.

