

К распоряжению первого проректора –
проректора по научной работе
от _____ № _____

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

УТВЕРЖДАЮ
Первый проректор-проректор
по научной работе

_____ А.В. Коржов

« _____ » _____ 2022 г.

ПРОГРАММА

кандидатского экзамена по специальной дисциплине:

Научная специальность: 1.4.8. Химия элементоорганических соединений

Разработчик:

Шарутина О.К.,

д.х.н, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии

Челябинск 2022 г.

1. Перечень тем для подготовки к кандидатскому экзамену

Введение

Настоящая программа базируется на основополагающих разделах элементоорганической химии, включая теоретические представления о природе химических связей и электронном строении элементоорганических соединений (ЭОС), методы синтеза ЭОС, физические методы исследования структуры и электронного строения ЭОС, органические производные непереходных элементов, органические комплексы переходных металлов.

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

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

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.

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. Химические связи в электронодефицитных молекулах

Симметрия молекул и ее использование в теории химического строения ЭОС.

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

2. Реакционная способность элементоорганических 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 (хромато-массспектрометрия), определение микропримесей, изотопный анализ, измерение термохимических параметров (энергии ионизации молекул, энергии появления ионов, энергии диссоциации связей), изучение ионномолекулярных 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 (1 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 2 группы

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

Органические производные элементов 12 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 13 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.

Галлий-, индий- и таллийорганические соединения: получение, строение, свойства. Получение полупроводниковых материалов методом газофазного разложения галлий- и индийорганических соединений.

Применение таллийорганических соединений в органическом синтезе.

Сравнительная реакционная способность органических производных элементов 13 группы.

Органические соединения элементов 14 группы

Кремнийорганические соединения: получение, строение, свойства. Гидросилилирование ненасыщенных производных. Полиорганосилоксаны. Силиловые 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 14 группы.

Соединения элементов 14 группы с σ -связью элемент-элемент: синтез, строение, свойства.

Соединения элементов 14 группы с кратными связями элемент-элемент: синтез, строение, свойства. Проблема двосвязанности в химии ЭОС непереходных элементов.

Органические производные элементов 15 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 органических соединений переходных металлов по типу лигандов, координированных с металлом.

Карбонильные комплексы переходных металлов

Основные типы карбониллов металлов. Методы синтеза, строение и реакции. Карбонилат анионы, карбонилгалогениды, 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 М-С, внедрение ненасыщенных молекул, восстановительное элиминирование, σ, π -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. Реакции внедрения алкенов и алкинов по связям металл-водород. Роль водородных комплексов в металлорганическом синтезе и катализе.

Карбеновые и карбиновые комплексы переходных металлов

Карбеновые комплексы переходных металлов. Электронное строение. 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 $C(\alpha)$, депротонирование связей $C(\beta)$ -H. Роль карбеновых комплексов в катализе (метатезис олефинов). Использование в тонком органическом синтезе. Реакция Детца. 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-винилиденовая перегруппировка в координационной сфере металлов как метод синтеза винилиденовых 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: 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.

Метатезис олефинов и ацетиленов. Реакция кросс-сочетания.

Основные представления биометаллорганической химии

Понятие о металлоферментах: хлорофилл, цитохромы, ферредоксины, витамин B12, строение и биологические функции. Применение металлоорганических соединений в медицине.

2. Перечень основной и дополнительной учебной литературы

Основная литература

1. Методы элементоорганической химии / Под ред. А.Н. Несмеянова и К.А. Кочешкова. М.: Наука, 1973.
2. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Основы неорганической химии. Гл. 28-31. М.: Мир, 1979.
3. М. Грин. Металлоорганические соединения переходных металлов. М.: Мир, 1972.
4. С.П. Губин, Г.Б. Шульпин. Химия комплексов со связями металл-углерод. Новосибирск: Наука, 1984.
5. Общая органическая химия. Под ред. Н.К. Кочеткова. М., «Химия». Т. 4,5. 1983; Т. 6,7. 1984.
6. К.Эльшенбройх. Металлорганическая химия. Москва, БИНОМ, 2011.
7. Органикум: Практикум по органической химии / Г. Беккер, В. Бергер и др. Т. 1, 2. М.: Мир, 1992. 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. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
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. М.: Химия, 1972.
2. О.А. Реутов, И.П. Белецкая, К.П. Бутин. СН-кислотность. М.: Наука, 1980.

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. М.: Мир, 1984.
3. Ю.С. Некрасов. Методологические аспекты масс-спектрометрического анализа органических веществ. ЖАХ, 1991. Т.46, N 9, С.1696-1710.
4. А. Шашков. Спектроскопия ЯМР, в книге Ю.С.Шабарова "Органическая химия", гл.5, стр.277-344. М.: Химия, 2000.

Дополнительная литература к разделу 4

1. Б. М. Михайлов. Химия бороводородов. М.: Наука, 1967.
2. Д. Пурдела, Р. Вылчану. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972.
3. Р.Н. Граймс. Карбораны. М.: Мир, 1974.

Дополнительная литература к разделу 5

1. Г. Хеирици-Оливэ, С. Оливэ. Координация и катализ. Координация и катализ. М.: Мир, 1980.
2. В.Н. Калинин. Аренхромтрикарбонилы в органическом синтезе. Успехи химии. 1987. Т. 56, №7. С. 1190.
3. Г.Б. Шульпин. Органические реакции, катализируемые комплексами металлов. М.: Наука, 1988.
4. Дж. Колмен, Л. Хегедас, Дж. Нортон, Р. Финке. Металлоорганическая химия переходных металлов. М.: Мир, Т. 1, 2. 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. М.: Мир, 1987.
7. К.Б. Яцимирский. Введение в бионеорганическую химию. Киев: Наукова думка, 1976.
8. М. Хьюз. Нерганическая химия биологических процессов. М.: Мир, 1983.

3. Вопросы для подготовки к сдаче кандидатского экзамена с учетом тематики диссертационного исследования

Специальная часть программы кандидатского минимума разрабатывается индивидуально для каждого соискателя в соответствии с тематикой диссертационного исследования и утверждается на заседании Совета Института естественных и точных наук.

4. Условия допуска к экзамену

Условием допуска аспиранта (соискателя) к кандидатскому экзамену по специальной дисциплине Химия элементоорганических соединений является успешное освоение Образовательной программы высшего образования – программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению подготовки 1.4. Химические науки, а также высокая степень готовности кандидатской диссертации, подтвержденная научным руководителем.

5. Процедура проведения экзамена

Кандидатский экзамен проводится в устной форме по билетам. В каждом билете содержится 3 вопроса из заранее предоставляемого аспиранту списка вопросов, два из которых выбирается из общей, а один – из специальной части. Экзаменуемому дается 1 астрономический час на подготовку. Критериями оценивания ответа являются: 1) уровень и степень владения теоретическим материалом, 2) эрудированность в рамках обсуждаемых вопросов, 3) способность отвечать на дополнительные вопросы и принимать участие в дискуссии. Кандидатский экзамен оценивается как «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно». Итоговая оценка ответа аспиранта выставляется по пятибалльной шкале на основании суммарного оценивания по каждому из вышеуказанных критериев.