

## Приложение 8

Утверждено приказом ФИЦ КазНЦ РАН  
от 15.02.2019 № 5-А

Рекомендовано к утверждению  
Ученым советом ИОФХ им. А.Е. Арбузова –  
обособленного структурного подразделения  
ФИЦ КазНЦ РАН  
15 января 2019, протокол № 1

### ПРОГРАММА ГОСУДАРСТВЕННОГО ЭКЗАМЕНА

Уровень высшего образования  
Подготовка кадров высшей квалификации  
Направление подготовки

#### **04.06.01 ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**

**ОЩЕПКОВА ЕЛЕНА СЕРГЕЕВНА**

Направленность подготовки  
02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

Научно-квалификационная работа на тему: *«Новые хиральные 1-моно- и 1,2-дифосфолы: синтез и свойства»*

Научный руководитель:  
Загидуллин Алмаз Анварович, к.х.н.

Рецензент программы:  
Альфонсов Владимир Алексеевич, д.х.н., профессор

## 1. Перечень вопросов, выносимых на государственный экзамен

1. Электронное строение соединений трехвалентного фосфора. Гибридизация атома P(III). Энергия  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей. Валентные углы. Проблема  $p\pi$ - $d\pi$ -сопряжений. Ориентирующее влияние группировок с P(III). Бифильность. Амбидентность.
2. Электронное строение соединений четырех- и пятикоординированного фосфора. Структура соединений фосфониевого, квазифосфониевого и фосфоранового типов. Фосфорильные и тиофосфорильные соединения. Природа связей P=O и P=S. Форма и симметрия d-орбиталей. Проблема образования  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей с участием d-орбиталей. Электронные эффекты групп, содержащих четырехкоординированный фосфор. Пяти- и шестикоординированные соединения фосфора.
3. Корреляционные уравнения Кабачника.  $\sigma$ -Константы.
4. Вопросы таутомерии и двойственной реакционной способности в химии фосфорорганических соединений.
5. Основные методы синтеза фосфинов – синтез из йодистого фосфония, алкилирование фосфидов металлов, металлоорганический синтез, реакции разложения и диспропорционирования, реакции восстановления. Свойства фосфинов. Основность фосфинов.
6. Фосфины: реакции окисления и присоединения серы, галогенов, галогеноводородов, алкилгалогенидов.
7. Фосфины: реакции присоединения по кратным C=C связям: присоединение без катализатора; присоединение в присутствии кислых и основных катализаторов; присоединение в присутствии радикалов при облучении УФ-светом.
8. Фосфины: реакции присоединения по карбонильной группе, присоединение к гетерокумуленам.
9. Хиральные фосфины. Фосфиновые комплексы переходных металлов. Асимметрический синтез. Синтез хиральных фосфорорганических лигандов. Методы получения энантимерно чистых фосфинов.
10. Фосфаалкины, фосфаалкены: синтез, строение, реакционная способность. Синтез комплексов переходных металлов, содержащих фосфорные гетероциклы, на основе фосфаалкинов. Сходство и различие химического поведения фосфаалкенов и фосфаалкинов.
11. Фосфабензол (Фосфорин). Основные методы синтеза. Электронные свойства, вопрос об ароматичности. Производные фосфининов. Реакции комплексообразования с переходными металлами, применение в гомогенном катализе.
12. Фосфинидены. Реакции комплексообразования с переходными металлами. Электрофильные и нуклеофильные фосфиниденовые комплексы: основные методы получения, реакционная способность (реакции присоединения по кратным связям C=C, реакции внедрения по связям C=O, C=N).

13. Трехчленные циклы, содержащие один атом фосфора: фосфираны и фосфирены. Основные методы синтеза. Реакции, протекающие с сохранением и раскрытием цикла. Реакции увеличения цикла.
14. Получение  $1R$  и  $2R$  фосфациклопентадиенов (фосфолов), их реакционная способность, реакции циклоприсоединения  $1R$  и  $2R$  фосфолов. [1,5]-сигматропный сдвиг, стабильность двух таутомерных форм, вопрос об ароматичности.
15. Химические свойства фосфациклопентадиенов: нуклеофильные и электрофильные свойства атома фосфора в кольце  $1R$  и  $2R$  фосфолов, реакции Дильса-Альдера, трансформации под действием температуры и УФ-излучения. Получение 1- и 7-фосфанорборнадиенов и фосфанорборнадиенов, применение в катализе.
16. Фосфолы, как синтоны для получения других фосфорсодержащих гетероциклов. Синтез монофосфациклопентадиенидов щелочных металлов и их комплексообразующие свойства. Фосфаметаллоцены.
17. Синтез полифосфациклопентадиенидов щелочных, щелочноземельных и переходных металлов, их строение и ароматичность.
18. Химические свойства полифосфолид анионов: реакции с органическими и элементарными электрофилами, протонирование, окисление.
19. Комплексообразующие свойства полифосфолид анионов, типы координации. Полифосфаметаллоцены и их комплексообразующие свойства.
20. Биоактивность ФОС: ОВ, инсектициды, лекарственные препараты, присадки к смазочным маслам, растворители, флотореагенты, комплексоны, биохимия ФОС, антихолинэстеразное действие.

## **2. Перечень рекомендуемой литературы для подготовки к государственному экзамену**

1. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. - М.: Химия, 1972.
2. Кирби Р., Уорен С. Органическая химия фосфора. - М.: Мир, 1971.
3. Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений - М.: Мир, 1967.
4. Нифантьев Э.Е. Химия фосфорорганических соединений. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1971.
5. Кормачев В.В., Федосеев М.С. Препаративная химия фосфора. - Пермь: 1992.
6. Ерастов О.А., Никонов Г.Н. Функциональнозамещенные фосфины и их производные. М.: Наука, 1986.
7. Corbridge D.E.C. Phosphorus 2000. Chemistry, Biochemistry & Technology - Elsevier, 2000.
8. Mathey F. Phospha-Organic Chemistry: Panorama and Perspectives. Angewandte Chemie International Edition. 2003, V. 42, p. 1578-1604.

9. Muller C., Vogt D. Phosphinines as ligands in homogeneous catalysis: recent developments, concepts and perspectives. *Dalton Transactions*. 2007, p. 5505-5523.
10. Mathey F. Chemistry of 3-membered carbon-phosphorus heterocycles. *Chemical Review*, 1990, V.90, p.997-1025.
11. Mathey F. The organic chemistry of phospholes. *Chemical Review*. 1988, V. 88, p. 429-453.
12. Quin L. The continuing development of the chemistry of phospholes. *Current Organic Chemistry*. 2006, V. 10, p. 43-78.
13. Mathey F., Mercier F. The chemistry of 2-H phospholes. *Organic and organometallic synthesis*. 1997, 324 (II b), p. 701-716.
14. F. Mathey (ed.), *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry*, Pergamon, 1992.
15. K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon. *Phosphorus, the Carbon Copy*. John Willey & Sons, Chichester, 1998.
16. Mathey F. The chemistry of phospho- and polyphosphacyclopentadienide anions. *Coordination chemistry reviews*. 1994, V. 137, p. 1-52.
17. Mathey F. From phosphorus heterocycles to phosphorus analogues of unsaturated hydrocarbon-transition metal  $\pi$ -complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1990. V. 400, p. 149-164.
18. J. F. Nixon Phospha-alkynes: New building blocks in inorganic and organometallic chemistry. *Chemical Society Reviews*. 1995. V. 24 (5), p. 319-328.
19. J. F. Nixon The coordination chemistry of compounds containing phosphorus-carbon multiple bonds. *Chemical Review*. 1988. V. 88, p. 1327 – 1362.
20. Mathey F. Transient 2H-Phospholes as powerful synthetic intermediates in organophosphorus chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 2004, V.37, p.954-960.
21. Lammertsma K. Phosphinidenes. *Topics in Current Chemistry*. 2003. V. 229, p. 95-119.
22. Mathey F. Developing the chemistry of monovalent phosphorus. *Dalton Transactions*. 2007, p. 1861-1868.
23. Bansal R., Kumawat S., Diels-Alder reactions involving C=P functionality. *Tetrahedron*. 2008, V. 64, p. 10945-10976.
24. Kollar L., Keglevich G. *P*-heterocycles as ligands in homogeneous catalytic reactions. *Chemical Review*. 2010. V. 110, p. 4257 – 4302.
25. I. Kolodiaznyy, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1998, 9, p. 1279–1332