

Приложение 3
УТВЕРЖДЕНО
приказом ФИЦ КазНЦ РАН
17.04.2019 № 16-А

Разработано и рекомендовано к утверждению
Ученым советом ИОФХ им. А.Е. Арбузова –
обособленного структурного подразделения
ФИЦ КазНЦ РАН
«10» апреля 2019 г., протокол № 4

ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА

по дисциплине

«Химия элементоорганических соединений»

Уровень высшего образования
Подготовка кадров высшей квалификации
Направление подготовки

04.06.01 ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Направленность подготовки:

Химия элементоорганических соединений (02.00.08)

Квалификация выпускника:

Исследователь. Преподаватель-исследователь

1. Введение

Кандидатский экзамен по дисциплине «Химия элементоорганических соединений» является формой промежуточной аттестации аспирантов, обучающихся по направлению 04.06.01 Химические науки, направленность подготовки Химия элементоорганических соединений (02.00.08).

В ходе экзамена оценивается степень овладения аспирантами следующих компетенций

1.1 Универсальные компетенции:

- способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях (УК-1);
- готовность участвовать в работе российских и международных исследовательских коллективов по решению научных и научно-образовательных задач (УК-3).

1.2 Общепрофессиональные компетенции:

- способность 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);
- готовность к преподавательской деятельности по основным образовательным программам высшего образования (ОПК-3).

1.3 Профессиональные компетенции:

- способность собирать и анализировать мировые научные знания о фундаментальных основах современной химии элементоорганических соединений и формулировать направления самостоятельных исследований (ПК-1);
- владение основами современных методов экспериментальной химии элементоорганических соединений (ПК-2);
- способность обобщать и анализировать полученные результаты и представлять их в виде научных публикаций (ПК-3);
- способность к направленному синтезу соединений с практически важными свойствами или новыми структурами; выявлению и установлению закономерностей строения, физико-химических свойств и реакционной способности элементоорганических соединений (ПК-4).

Настоящая программа разработана на основе программы, утвержденной Министерством образования и науки Российской Федерации (Приказ Минобрнауки РФ от 08.10.2007 № 274 «Об утверждении программ кандидатских экзаменов»).

В основу настоящей программы положены следующие дисциплины: теоретические представления о природе химических связей и электронном строении элементоорганических соединений (ЭОС), физические методы исследования структуры и

электронного строения ЭОС, органические производные непереходных элементов, органические производные переходных металлов.

Кандидатский экзамен по органической химии проводится в устной форме по вопросам программы, на экзамене предлагается три вопроса (без билетов). После устного ответа могут заданы дополнительные и уточняющие вопросы, не выходящие за пределы программы кандидатского экзамена.

2. Программа кандидатского экзамена

2.1. 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. 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.

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. 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 -циклопентаденильными, π -ареновыми лигандами.

2.2. 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.

2.3. Физические методы исследования структуры и электронного строения ЭОС

Спектроскопия ЯМР (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-масс-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.

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.

2.4. Органические производные переходных элементов

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

Органические соединения натрия и калия.

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

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

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.

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.

Применение таллийорганических соединений в органическом синтезе.

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

Сравнительная реакционная способность органических производных элементов XIII 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 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 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.

2.5. Органические производные переходных металлов

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

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.

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 -перегруппировки.

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 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 $C(\alpha)$), депротонирование связей $C(\beta)$ -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.

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

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.

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.

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.

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.

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: 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.

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. Рекомендуемая литература

(жирным шрифтом выделена основная литература)

- 1. Elschenbroich, Ch. Organometallics / Ch. Elschenbroich. – Wiley-VCH, 2006. – 804 p.**
- 2. Hartwig, John F. Organotransition Metal Chemistry: from bonding to catalysis / J.F. Hartwig. – Mill Valley: University Science Books, 2010. – 1127 p.**
- 3. Topics in Current Chemistry: New Aspects in Phosphorus Chemistry: v. I-V / Volume Editor J.P. Majoral. - Springer, 2002-2005.**
4. А.Шашков “Спектроскопия ЯМР”, в книге Ю.С.Шабарова “Органическая химия”, гл.5, “Химия”. Москва. 2000 г.
5. Белецкая И.П., Реутов О.А., Соколов В.И. Механизмы реакций металлоорганических соединений. “Химия”, Москва, 1972.
- 6. Биометаллоорганическая химия / под ред.Ж. Жуэна; пер. с англ. В.П. Дядченко, К.В. Зайцева. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 494 с.**
7. Граймс Р.Н. Карбораны. М.: Мир, 1974, 264 с.
8. Грин М. Металлоорганические соединения переходных элементов / Пер. с англ. под ред.Губина С.П. - М.: Мир, 1972. - 456 с.
- 9. Гринвуд Н.Н. и др. Химия элементов: В 2 т. - М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2008.**
10. Губин С.П., Шульпин Г.Б.. Химия комплексов со связями металл-углерод. “Наука”, Новосибирск, 1984, 282 с.
11. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. “Мир”, Москва, 1984 г. – 478 с.
12. Драго Р. Физические методы в химии. Т.1,2, М., “Мир”, 1981.
13. Егорочкин А.Н. и др. Электронное строение органических соединений кремния, германия и олова. - Новосибирск: Изд-во Сиб. отд-ния РАН, 2000. - 614 с.
14. Кабачник М. И. и др. Межфазный катализ в фосфорорганической химии. - М.: УРСС, 2002. - 319 с.
15. Кабачник М.И. и др. Химия фосфорорганических соединений: Избр. тр.: В 3 т. / Ин-т элементорганич. соед. им. А.Н. Несмеянова РАН. – М.: Наука, 2008.
16. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. “Мир”, Москва, 1979, 677 с.
17. Методы элементорганической химии / Под редакцией А.Н. Несмеянова и К.А. Кочешкова, Москва, 1963-1976 гг.
18. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.. Теория строения молекул. М.:Высш. школа, 1979. – 467 с.
19. Михайлов Б.М. Химия бороводородов. “Наука”, Москва, 1967. – 520 с.
- 20. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник: в 2-х т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова; – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ: Академкнига, 2007. – 2 т.**

21. Нефедов В.И. и др. Электронная структура органических и элементоорганических соединений. - М.: Наука, 1989. - 199 с.
22. Низамов И.С. Биологически активные синтетические и природные элементоорганические соединения: учеб. пособие / И.С. Низамов. – Казань: КФУ, 2012. – 204 с.
23. Низамов И.С. Органические соединения четырёхкоординированного атома фосфора / И.С. Низамов; ГОУ ВПО ТГГПУ. – Казань: Тат. гос. гуманитарно-пед. ун-т, 2010. – 205 с.
24. Общая органическая химия. М., т.5-7,10, 1983-1986 гг.
25. Органикум, т. 1,2, "Мир", Москва, 1992.
26. Темкин О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты / О.Н. Темкин. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2008. – 918 с.
27. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. "Мир". Москва, 1980. – 421 с.
28. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Химия каталитического гидрирования СО. "Мир". Москва, 1987. – 245 с.
29. Хьюз М. "Неорганическая химия биологических процессов". М., "Мир", 1983. – 414 с.
30. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность, М., Химия, 1987. – 696 с.
31. Шульпин Г.Б. Органические реакции, катализируемые комплексами металлов. "Наука", Москва, 1988. – 285 с.
32. Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия: пер. с нем. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2011. – 746 с.: ил.

4. Электронные ресурсы

- ✓ Электронная платформа издательства American Chemical Society - <http://www.pubs.acs.org>
- ✓ Электронная платформа издательства Taylor&Francis - <http://www.informaworld.com>
- ✓ Электронная платформа издательства - [http:// www.scitation.aip.org](http://www.scitation.aip.org)
- ✓ Электронная платформа издательства Royal Society of Chemistry - <http://www.rsc.org>
- ✓ Электронная платформа издательства WILEY-BLACWALL - <http://www.interscience.wiley.com>
- ✓ Электронная платформа издательства SPRINGER - <http://www.springerlink.com>
- ✓ Платформа научной электронной библиотеки e-Library.ru - <http://www.elibrary.ru>
- ✓ Электронная платформа издательства Elsevier - <http://www.sciencedirect.com>
- ✓ Электронная платформа издательства Elsevier - <http://www.scopus.com> (Реферативно-поисковая база данных Scopus)

5. Критерии оценки

Отлично	<ul style="list-style-type: none"> – Все вопросы раскрыты полностью; – Обучающийся владеет основными теориями и глубоко понимает их содержание; – Имеет ясное представление связи теории и практики в рамках излагаемого материала; – Уверенно владеет необходимыми методами решения конкретных задач, может проиллюстрировать основные положения теории конкретными примерами; – Ясно и четко дает основные определения. Владеет терминологическим и понятийным аппаратом; – Развернуто отвечает на дополнительные вопросы.
Хорошо	<ul style="list-style-type: none"> – Вопросы раскрыты по существу; – Обучающийся в целом владеет основными теориями и понимает их содержание; – Имеет общее представление о связи теории и практики в рамках излагаемого материала; – Владеет в целом необходимыми методами решения конкретных задач, может проиллюстрировать основные положения теории конкретными примерами; – В достаточной мере владеет понятийным и терминологическим аппаратом; – Имеет затруднения при ответе на дополнительные вопросы.
Удовлетворительно	<ul style="list-style-type: none"> – Вопросы раскрыты, но не полностью; – Слабое понимание связи теории и практики; – Обучающийся может проиллюстрировать основные положения теории конкретными примерами, но имеет затруднения при решении некоторых задач; – Обучающийся не демонстрирует уверенного владения понятийным и терминологическим аппаратом; – Дополнительные вопросы вызывают затруднение.
Неудовлетворительно	<ul style="list-style-type: none"> – Большая часть вопросов не раскрыта; – Обучающийся не может проиллюстрировать основные положения теории конкретными примерами, не может применить теорию при решении конкретных задач; – Нет ответов на дополнительные вопросы.