

Программа вступительного экзамена

при приеме на обучение по образовательным программам высшего образования – программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре

по дисциплине:

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Пояснительная записка

Программа вступительного экзамена при приеме на обучение по образовательным программам высшего образования – программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре по химии элементоорганических соединений разработана в соответствии с государственными образовательными стандартами высшего образования уровней *специалист, магистр*.

Цель испытаний – определить способность поступающих использовать теоретические основы разделов химии элементоорганических соединений при решении профессиональных задач.

Вступительный экзамен по специальной дисциплине проводится в устной форме по вопросам программы. Поступающим предлагаются два основных вопроса из программы, на подготовку ответов отводится один час, тезисы ответа записываются поступающими на бланках ответа. Помимо основных вопросов члены комиссии могут задать поступающим дополнительные вопросы, не требующие длительной подготовки.

2. Программа вступительных испытаний

Химическая связь

Строение электронных оболочек атомов. Принцип Паули. Заполнение электронных уровней. Периодическая система.

Атомные уровни энергии. Основное состояние. Валентные состояния атомов. Гибридизация. Понятие о молекулярных орбиталях. Двух- и многоцентровые орбитали. Схемы уровней энергии. Химические связи и их классификация. Ионный и ковалентный характер связей. Донорно-акцепторные и дативные связи, σ - и π -связи. Кратность и порядок связей. Распределение электронной плотности в связях. Многоцентровые связи.

Потенциал ионизации и сродство к электрону. Электроотрицательность. Энергия связей. Сопряжение системы связей. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля.

Сtereoхимия органических соединений

Виды стереоизомерии. Вращение вокруг простой связи углерод-углерод. Геометрическая изомерия. Конфигурация и конформация молекул. Стереоизомерия циклических соединений. Оптическая изомерия. Энантиомерия. Хиральность. Диастереомерия. Рацемические формы: разделение и рацемизация. Асимметрический синтез. Атропоизомерия. Гетероатомы и оптическая активность. Энантиотопные и диастереотопные группы.

Учение о реакциях

Термодинамика и кинетика реакций. Понятие о химическом равновесии. Свободная энергия и тепловой эффект реакции. Скорость и порядок реакций. Механизм реакций. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. Переходное состояние.

Теория кислот и оснований. Теория Аррениуса, Бренстеда, Льюиса. Кислотно-основной катализ. Функция кислотности N_0 .

Свободные радикалы. Ион-радикалы. Карбены. Ионы карбония. Карбанионы.

Гомолитические и гетеролитические реакции. Классификация реакций. Влияние заместителя и механизм его передачи.

Реакция замещения в алифатическом ряду. Классификация. Реакции нуклеофильного замещения и их механизм.

Реакции замещения в ароматическом ядре: электрофильное замещение, нуклеофильные реакции замещения, реакции гомолитического замещения. Механизмы этих реакций. Правила ориентации и их электронное истолкование. Ограничения правил ориентации и их причины. Реакционная способность небензоидных ароматических соединений.

Реакции отщепления. Правила реакций отщеплений. Механизм реакции отщепления.

Реакции присоединения. Гетеролитическое и гомолитическое присоединение. Правило Марковникова. Механизмы гетеролитических реакций присоединения.

Прототропные процессы: енолизация, прототропная изомеризация этиленовых соединений.

Таутомерия. Таутомерия и двойственная реакционная способность.

Оптические спектры

Шкала электромагнитных волн. Электронные, колебательные и вращательные уровни энергии. Временная шкала для разных спектральных методов. Закон Ламберта-Бера. Количественный анализ по спектрам поглощения.

Колебательные спектры. Понятие о симметрии молекул. Спектры ИК-поглощения. Спектры КР. Различия в правилах отбора. Число полос в спектре. Характеристические частоты. Применение характеристических частот для установления молекулярной структуры. Валентные и деформационные колебания. Влияние

на спектры агрегатного состояния, межмолекулярных взаимодействий и водородных связей.

Электронные спектры. Различные типы электронных переходов. Разрешенные и запрещенные переходы. Поглощение различных классов органических соединений. Применение для установления строения органических соединений.

Спектры магнитного резонанса

Электронный и ядерный магнетизм.

Спектры ЭПР органических радикалов в растворителях. Взаимодействие не спаренного электрона с несколькими эквивалентными протонами. Понятие о химической поляризации ядер.

Химический сдвиг и спин-спиновое взаимодействие в спектрах ЯМР высокого разрешения. Интерпретация химических сдвигов ЯМР ^1H , ^{31}P , ^{13}C . Влияние магнитной анизотропии на химическом сдвиги ПМР.

Интерпретация констант спин-спинового взаимодействия. Растворители и эталоны в ЯМР спектроскопии. Классификация спектров. Анализ систем АВ, АВХ. Спиновые мультиплеты в случае магнитной эквивалентности ядер. Понятие двумерного ЯМР.

Масс-спектрометрия

Физические основы метода: теория ионизации и диссоциации молекул. Схема масс-спектрометра.

Фрагментация молекул под электронным ударом. Области применения масс-спектрометрии в органической химии: установление состава и строения органических соединений, потенциалы ионизации молекул, энергия диссоциации связи.

Химия металлоорганических соединений

Связь элемент-переходный металл: заполненные и вакантные d-орбитали, донорно-акцепторная и дативная компоненты, степень окисления металла.

Одноэлектронные лиганды. Методы получения σ -комплексов: реакции металлизирования и переметаллирования, гидриды, реакции замещения, окислительно-го присоединения, σ , π -реорганизация. Реакционная способность: разрыв связи углерод-металл, реакции внедрения, β -элиминирования, применение в органическом синтезе. Олефиновые комплексы, зависимость строения и свойств от степени окисления металла. Олефиновые комплексы нульвалентных металлов: сопоставление реакционной способности координированного и свободного олефина в реакциях с протонодонорными реагентами, циклизация. Диеновые комплексы: природа связи металл-диен, реорганизация и изменение реакционной способности диена в результате координации. Циклобутadiен и проблема ароматичности. Триметиленметан.

Циклопентадиенильные комплексы: история вопроса, «ценовые» структуры, регулярные и ангулярные комплексы, многопалубные структуры, ароматичность, реакция ацилирования.

Ареновые комплексы: строение, методы синтеза, свойства – электрофильные и нуклеофильные реакции ароматического замещения, реакции восстановления. Альтернированный бензол.

Ацетиленовые комплексы: строение, готовность, реакционная способность координированных алкинов.

Промышленный металлокомплексный катализ: основные элементарные стадии. Реакции восстановления. Хиральные катализаторы и стереоконтролируемые процессы. Синтез пропинового альдегида. Димеризация и олигомеризация олефинов и ацетилена. Гидроформилирование.

Металлорганические соединения щелочных металлов. Магнийорганические соединения, использования в органическом синтезе, способы получения. Цинкорганические соединения, применение в органическом синтезе, реакция Реформатского. Органические соединения ртути, способы получения, реакции присоединения и электрофильного замещения. Органические соединения бора и алюминия. Основные типы соединений, синтез Циглера. Черты сходства и отличия органических производных элементов IV группы и углерода. Основные типы оловоорганических соединений, их синтез. Соединения четырехкоординированного свинца.

Органические производные элементов V группы, основные типы соединений высшей и низшей степени окисления, методы синтеза. Пентаалкильные и пентаарильные производные. Мышьякорганические соединения, способы получения основных типов соединений, реакции, протекающие с повышением и понижением координационного числа. Илиды мышьяка.

Химия фосфорорганических соединений

Структурные и электронные характеристики основных типов ФОС. Фосфаалкины - «строительные блоки» в молекулярном дизайне соединений фосфора. Фосфаалкены и их аналоги: синтез, свойства, сходство и различие с олефинами.

Органические производные трехвалентного фосфора: номенклатура, фосфины, сравнения с аминами, фосфиты и их аналоги. Реакция Арбузова. Современная интерпретация реакционной способности соединений P(III). Бифильность.

Гидрофосфорильные соединения: синтез, кислотность, диадная таутомерия.

Химические свойства: реакции Михаэлиса-Баккера, Пудовика, Абрамова, Кабачника-Филдса.

Производные кислот фосфора высшей степени окисления: номенклатура, синтез, кислотные свойства, природные соединения фосфора. Тио- и дитиокислоты фосфора и их эфиры: синтез, триадная таутомерия, кислотность, соли, комплексы. Токсичные соединения фосфора: пестициды, лекарственные препараты, химическое оружие, экологические проблемы, «хемофобия» и «хемозепидия».

Гипервалентные соединения фосфора: фосфораны и фосфораты.

3. Критерии оценки знаний

Отлично	Демонстрирует глубокие, специализированные знания по материалам дисциплины
Хорошо	Знает материал дисциплины, но допускает некоторые ошибки
Удовлетворительно	Демонстрирует фрагментарное, не систематическое знание материала дисциплины
Неудовлетворительно	Не имеет знаний по материалам дисциплины

Минимальное количество баллов, подтверждающее успешное прохождение вступительного испытания

- при поступлении в рамках контрольных цифр – *хорошо*
- при поступлении по договорам об оказании платных образовательных услуг – *удовлетворительно*

4. Рекомендуемая литература

1. Белецкая И.П., Реутов О.А., Соколов В.И. Механизмы реакций металлоорганических соединений. “Химия”, Москва, 1972.
2. Биометаллоорганическая химия / под ред.Ж. Жуэна; пер. с англ. В.П. Дядченко, К.В. Зайцева. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 494 с.
3. Грин М. Металлоорганические соединения переходных элементов / Пер. с англ. под ред.Губина С.П. - М.: Мир, 1972. - 456 с.
4. Гринвуд Н.Н. и др. Химия элементов: В 2 т. - М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2008.
5. Губин С.П., Шульпин Г.Б.. Химия комплексов со связями металл-углерод. “Наука”, Новосибирск, 1984, 282 с.
6. Драго Р. Физические методы в химии. Т.1,2, М., “Мир”, 1981.
7. Кабачник М. И. и др. Межфазный катализ в фосфорорганической химии. - М.: УРСС, 2002. - 319 с.
8. Кабачник М.И. и др. Химия фосфорорганических соединений: Избр. тр.: В 3 т. / Ин-т элементорганич. соедин. им. А.Н. Несмеянова РАН. – М.: Наука, 2008.
9. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. “Мир”, Москва, 1979, 677 с.
10. Методы элементорганической химии / Под редакцией А.Н. Несмеянова и К.А. Кочешкова, Москва, 1963-1976 гг.
11. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.. Теория строения молекул. М.:Высш. школа, 1979. – 467 с.
12. 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.

13. Нефедов В.И. и др. Электронная структура органических и элементоорганических соединений. - М.: Наука, 1989. - 199 с.
14. Общая органическая химия. М., т.5-7,10, 1983-1986 гг.
15. Темкин О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты / О.Н. Темкин. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2008. – 918 с.
16. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. “Мир”. Москва, 1980. – 421 с.
17. Хьюз М. "Неорганическая химия биологических процессов". М., "Мир", 1983. – 414 с.
18. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность, М., Химия, 1987. – 696 с.
19. Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия: пер. с нем. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2011. – 746 с.: ил.