

ФГАОУ ВПО "Казанский (Приволжский) федеральный университет"



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной деятельности

Д.К. Нургалиев

_____ 201 г.

Программа кандидатского экзамена по специальности

Отрасль науки Химические науки

02.00.08- Химия элементоорганических соединений

Казань
2012

1. Вопросы программы кандидатского экзамена по специальности

__02.00.08- Химия элементоорганических соединений
(шифр) (наименование)

ПРОГРАММА-МИНИМУМ

кандидатского экзамена по специальности

02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»

по химическим и техническим наукам

Введение

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.

Программа разработана экспертным советом Высшей аттестационной комиссии Министерства образования Российской Федерации по химии (по органической химии) при участии Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

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.

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.

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.

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 -циклопентадиенильными, π -ареновыми лигандами.

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-масс-спектрометрия), определение микропримесей, изотопный анализ, измерение термохимических 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.

4. Органические производные непереходных элементов

Органические производные щелочных металлов (I группа).

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.

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 металлорганическом 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 соединений в промышленности и органическом синтезе.

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.

Органические соединения элементов XIV 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 двосвязности в химии ЭОС непереходных элементов.

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.

Сурьма- и висмуторганические соединения.

5. Органические производные переходных металлов

Классификация металлорганических 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.

Соединения с π -связью металл-углерод

Основные типы π -органических производных переходных металлов: синтез, строение, свойства. Факторы, влияющие на их устойчивость. Роль стабилизирующих n - и π -лигандов. σ -ацетиленовые производные переходных металлов.

Реакции π -производных: расщепление π -связи М-С, внедрение ненасыщенных молекул, восстановительное элиминирование, 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. Взаимные превращения водородных комплексов и π -органических соединений переходных металлов. Роль водородных комплексов в металлорганическом синтезе и катализе.

Карбеновые и карбиновые комплексы переходных металлов.

Карбеновые комплексы переходных металлов. Электронное строение. π , σ -синергизм. Карбеновые комплексы Фишера. Карбеновые комплексы Шрока. Методы синтеза карбеновых комплексов Фишера (по Фишеру, по Лэпперту, из диазоалканов и π -комплексов переходных металлов).

Реакции карбеновых комплексов Фишера (нуклеофильное присоединение к С(?), депротонирование связей С(?)-Н. Роль карбеновых комплексов в катализе (метатезис олефинов). Использование в тонком органическом синтезе. Реакция Делца. 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.

?-комплексы переходных металлов

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

?-комплексы металлов с олефинами

Типы комплексов с линейными и циклическими моно- и полиолефинами. Методы получения, строение, свойства. Природа связи олефина с металлом. Реакции ?-координированных лигандов. Циклобутадиенилжелезотрикарбонил. Роль олефиновых комплексов в катализе.

?-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.

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: эпоксирирование, катализируемое переходными металлами. Получение ацетальдегида и винацетата 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 В₁₂, строение и биологические функции. Применение металлорганических соединений в медицине.

Органические соединения f-элементов

Представления об органических соединениях f-элементов. Важнейшие структурные типы, методы синтеза, природа связи, динамика молекул.

2. Учебно-методическое обеспечение и информационное обеспечение программы кандидатского экзамена по специальности

(шифр)

(наименование)

Основная литература

Основная литература

1. Реутов, О.А. Органическая химия в 4-х частях. Учебник для студентов вузов, обучающихся по направлению и специальности М.: «Химия» Т. 4 / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2004.
2. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. М.: БИНОМ. Лаб.знаний. 2008.
3. Жауэн Ж. Биометаллоорганическая химия. М.: БИНОМ. Лаб. Знаний. 2010
4. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия. М. БИНОМ. Лаб. Знаний. 2011

Дополнительная литература

Дополнительная литература

1. Белобородов, В.Л. Органическая химия. Учебник для вузов в 2-х книгах / В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян, А.Р. Лузин, И.А. Травкин. Под ред. Н.А. Тюкавкиной – М.: Дрофа, 2006.
2. Бакстон, Ш. Введение в стереохимию органических соединений / Ш. Бакстон, С. Робертс – М.: Мир, 2005
3. Тюкавкина, Н.А. Биоорганическая химия. Учебник для вузов. / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков – М.: Дрофа. 2006
4. Егорочкин А.Н. Электронное строение органических соединений кремния, германия и олова. / А.Н. Егорочкин, М.Г. Воронков – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2000.
5. Коллмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. Металлоорганическая химия переходных металлов. М. Мир. Т.т. 1,2. 1990.
6. Общая органическая химия. Т.7. Металлоорганические соединения. Ред. Кочетков Н.К. М. Химия. 1984
7. Методы элементоорганической химии / Под ред. А.Н. Несмеянова и К.А. Кочешкова. М.: Наука, 1973.
8. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. Гл. 28-31. М.: Мир, 1979.
9. Грин М. Металлоорганические соединения переходных металлов. М.: Мир, 1972.
10. Губин С.П., Шульпин Г.Б. Химия комплексов со связями металл-углерод. Новосибирск: Наука, 1984.
11. Общая органическая химия. М. Т.4,5. 1983; Т.6,7. 1984. Органикум, Т. 1, 2. М.: Мир, 1992.

12. Белецкая И.П., Реутов О.А, Соколов В.И. Механизмы реакций металлоорганических соединений. М.: Химия, 1972.

Программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

Химия элементоорганических соединений. Интернет-книга Иркутского государственного университета: <http://www.chem.isu.ru/eos/index.html>

Программа одобрена на заседании Учебно-методической комиссии Института/факультета
..... КФУ от г., протокол №

СОГЛАСОВАНО

Директор института/декан факультета

(подпись)

(Ф.И.О.)

Зав. кафедрой

(подпись)

(Ф.И.О.)

Зав.отд.аспирантуры и докторантуры

(подпись)

Е.М.Нуриева