

ДЕПАРТАМЕНТ ОБРАЗОВАНИЯ ГОРОДА МОСКВЫ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ ГОРОДА МОСКВЫ
«МОСКОВСКИЙ ГОРОДСКОЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ГАОУ ВО МГПУ)

Институт математики информатики и естественных наук



«УТВЕРЖДАЮ»

Первый проректор

Е.Н. Геворкян

2016 г.

ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА
ПО СПЕЦИАЛЬНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ

«Химия элементоорганических соединений»

Москва, 2016

ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА

по специальной дисциплине «Химия элементоорганических соединений»

Введение

В основу настоящей программы положены области химии как: 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.

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 σ -электронном приближении. Метод Хюккеля. Схемы π -электронных уровней энергий и π -МО аллила, бутадиена, аниона циклопентадиенила, бензола, циклооктатетраена.

Концепция ароматичности в химии ЭОС. Примеры металлорганических 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 олефиновыми, циклопентадиенильными, 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 металлорганических 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 термодимических 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 металлирования. 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. Силоловые 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 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 σ -связью металл-углерод

Основные типы органических производных переходных металлов: синтез, строение, свойства. Факторы, влияющие на их устойчивость. Роль

стабилизирующих *n*- и *p*-лигандов. Ацетиленовые производные переходных металлов.

Реакции γ -производных: расщепление σ -связи М-С, внедрение ненасыщенных молекул, восстановительное элиминирование, 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, 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 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.

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 π -координированных лигандов. Циклобутадиенжелезотрикарбонил. 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 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.

Вопросы к экзамену

1. Классификация металлоорганических соединений.
2. Литийорганические соединения.
3. Металлоорганические соединения тяжёлых щелочных металлов.
4. Металлоорганические соединения щёлочноземельных металлов.
5. Магнийорганические соединения.
6. Органические соединения цинка, кадмия и ртути.
7. Органические соединения бора.
8. Органические соединения алюминия.
9. Органические соединения кремния.
10. Органические соединения германия.
11. Органические соединения олова и свинца.
12. Органические соединения мышьяка и сурьмы.
13. Циклы с одинарными и кратными связями E-E для элементов IV группы
14. Правило 18-ти валентных электронов.
15. Комплексы переходных металлов; принципы образования.
16. Донорные и пи-акцепторные лиганды.
17. Карбеновые комплексы переходных металлов.
18. Карбонилы металлов и их значение для химических производств.
19. Алкильные комплексы металлоорганических соединений.
20. Комплексы циклических пи-лигандов.
21. Связи металл – металл и кластеры переходных металлов.
22. Металлоорганический катализ, общие принципы.
23. Кластеры, общие свойства и синтез.
24. Общие принципы синтеза с помощью металлоорганических соединений.

Критерии оценки по сдаче кандидатского экзамена по специальной дисциплине «Химия элементорганических соединений»

Отметка “отлично”:

- Все вопросы билета раскрыты полностью;
- Студент 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.

Отметка “хорошо”:

- Вопросы билета раскрыты по существу;
- Студент 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.

Отметка “удовлетворительно”:

- Вопросы билета раскрыты, но не полностью;
- Слабое понимание связи теории и практики;
- Студент может проиллюстрировать основные положения теории конкретными примерами, но имеет затруднения при решении некоторых задач;
- Студент не демонстрирует уверенного владения понятийным и терминологическим аппаратом;
- Дополнительные вопросы вызывают затруднение.

Отметка “неудовлетворительно”:

- Большая часть вопросов не раскрыта;
- Студент не может проиллюстрировать основные положения теории конкретными примерами, не может применить теорию при решении конкретных задач;
- Нет ответов на дополнительные вопросы.

Литература

Основная литература

1. К. Эльшенбройх. Металлоорганическая химия. М.– Бином. 2011. – 747 с.

2. Биометаллоорганическая химия (под ред. Ж Жауэна). М.: Бином. – 2010. – 494 с.
3. Методы элементоорганической химии / Под ред. А.Н. Несмеянова и К.А. Кочешкова. М.: Наука, 1973..

Дополнительная литература к разделу 1

1. Гамбарян Н.П., Станкевич И.В. Развитие концепции химической связи от водорода до кластерных соединений // Успехи химии. 1989. Т.58.
2. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. М.: Высш.шк., 1979.
3. Соколов В.И. Теоретические основы стереохимии. М.: Наука, 1979.
4. Хьюи Ж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987.

Дополнительная литература к разделу 2

1. Белецкая И.П., Реутов О.А, Соколов В.И. Механизмы реакций металлорганических соединений. М.: Химия, 1972.
2. Грин М. Металлорганические соединения переходных металлов. М.: Мир, 1972.
3. Губин С.П., Шульпин Г.Б. Химия комплексов со связями металл-углерод. Новосибирск: Наука, 1984..
4. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. Гл. 28-31. М.: Мир, 1979.
5. Реутов О.А., Белецкая И.П., Бутин К.П. СН-кислотность. М.: Наука, 1980.

Дополнительная литература к разделу 3

1. Драго Р. Физические методы в химии. Т.1,2. М.: Мир, 1981.
2. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984.
3. Некрасов Ю.С. Методологические аспекты масс-спектрометрического анализа органических веществ // ЖАХ, 1991. Т.46, N 9.
4. Шашков А. Спектроскопия ЯМР // Органическая химия. Гл. 5. М.: Химия, 2000.

Дополнительная литература к разделу 4

1. Граймс Р.Н. Карбораны. М.: Мир, 1974.
2. Грин М. Металлорганические соединения переходных металлов. М.: Мир, 1972.
3. Губин С.П., Шульпин Г.Б. Химия комплексов со связями металл-углерод. Новосибирск: Наука, 1984..

4. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. Гл. 28-31. М.: Мир, 1979.
5. Михайлов. Химия бороводородов. М.: Наука, 1967.
6. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972.

Дополнительная литература к разделу 5

1. Грин М. Металлорганические соединения переходных металлов. М.: Мир, 1972.
2. Губин С.П., Шульпин Г.Б. Химия комплексов со связями металл-углерод. Новосибирск: Наука, 1984..
3. Калинин В.Н. Успехи химии. 1987. Т. 46.
4. Коридзе А.А. Ацетиленовые производные кластерных карбониллов переходных металлов // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. №7.
5. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. Гл. 28-31. М.: Мир, 1979.
6. Металло-органическая химия переходных металлов / Дж. Колмен, Л. Хегедас, Дж. Нортон, Р. Финке. М.: Мир, 1989.
7. Хеирици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980.
8. Хеирици-Оливэ Г., Оливэ С. Химия каталитического гидрирования СО. М.: Мир, 1987.
9. Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов. М.: Мир, 1983.
10. Шульпин Г.Б. Органические реакции, катализируемые комплексами металлов. М.: Наука, 1988.
11. Яцимирский К.Б. Введение в бионеорганическую химию. Киев: Наукова думка, 1976.