

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
Казанского научного центра Российской академии наук**

**УТВЕРЖДАЮ**

Директор ИОФХ им. А.Е. Арбузова  
КазНЦ РАН, академик

\_\_\_\_\_ О.Г. Синяшин

Рекомендовано к утверждению  
Ученым советом Института  
21 января 2015 г., протокол № 1.

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ  
«ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ»**

По направлению подготовки  
04.06.01 ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

## 1. Виды учебной деятельности

- виды учебной деятельности и временной ресурс: аудиторные занятия 2 зачетные единицы труда (72 часа), самостоятельная работа 10 зачетных единиц труда (360 часов), итого 12 зачетных единиц труда (432 часа);
- форма проведения аудиторных занятий – лекции;
- в рамках часов самостоятельной работы по указанию лектора аспиранты прорабатывают темы и осваивают теоретические вопросы, излагаемые в лекционном курсе, а также самостоятельно изучают другие вопросы программы.

## 2. Планируемые результаты обучения

В результате освоения дисциплины выпускник должен обладать следующими компетенциями:

### 2.1 Универсальные компетенции:

- способность проектировать и осуществлять комплексные исследования, в том числе междисциплинарные, на основе целостного системного научного мировоззрения с использованием знаний в области истории и философии науки (УК-2);
- готовность участвовать в работе российских и международных исследовательских коллективов по решению научных и научно-образовательных задач (УК-3).

### 3.2 Обще-профессиональные компетенции:

- способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий (ОПК-1);
- готовность к преподавательской деятельности по основным образовательным программам высшего образования (ОПК-3).

### 3.3 Профессиональные компетенции:

- способность собирать и анализировать мировые научные знания о фундаментальных основах современной химии и формулировать направления самостоятельных исследований (ПК-1);
- владение основами современных методов экспериментальной химии (ПК-2);
- способность обобщать и анализировать полученные результаты и представлять их в виде научных публикаций (ПК-3).

Цель программы – подготовка к сдаче кандидатского экзамена.

## РАЗДЕЛ 1. Теоретические представления о природе химических связей и электронном строении элементоорганических соединений

### а Лекционный материал 0,25 зет (9 часов)

№ п/п	Содержание излагаемого материала
1	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.
2	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.
3	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.
4	Концепция ароматичности в химии ЭОС. Примеры металлоорганических ароматических систем.
5	Молекулярные орбитали в олефиновых, аллильных, циклопентадиенильных и ареновых комплексах. Химические связи в электронодефицитных молекулах (на примерах простейших и полиэдрических гидридов бора и карборанов).

### б Самостоятельная работа 2 зет (72 часа)

№ п/п	Содержание материала
1	Классификация элементоорганических соединений (ЭОС). Основные этапы развития химии ЭОС. Ее влияние на теорию химического строения молекулярных систем.
2	Сопряженные молекулы как лиганды в ЭОС. Электронное строение сопряженных молекул в $\pi$ -электронном приближении. Метод Хюккеля. Схемы $\pi$ -электронных уровней энергий и $\pi$ -МО аллила, бутадиена, аниона циклопентадиенила, бензола, циклооктатетраена.
3	Качественные способы оценки стабильности ЭОС. Правило эффективного атомного номера. Принцип изоlobalьной аналогии и его приложения.
4	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 $\pi$ -олефиновыми, $\pi$ -циклопентадиенильными, $\pi$ -ареновыми лигандами.
5	Симметрия молекул и ее использование в теории химического строения ЭОС.

**РАЗДЕЛ 2. Реакционная способность элементоорганических соединений**

<b>а</b>	<b>Лекционный материал</b>	<b>0,25 зет (9 часов)</b>
<b>б</b>	<b>Самостоятельная работа</b>	<b>1 зет (36 часов)</b>

№ п/п	Содержание излагаемого материала
1	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 вращение вокруг связи металл-лиганд). Окислительно-восстановительные превращения металлоорганических соединений.
2	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.
3	Равновесная СН-кислотность, шкалы СН-кислотности, влияние строения СН-кислот на равновесную СН-кислотность, кинетическая кислотность СН-кислот.

**РАЗДЕЛ 3. Физические методы исследования структуры и электронного строения ЭОС**

<b>а</b>	<b>Самостоятельная работа</b>	<b>2,25 зет (81 час)</b>
----------	-------------------------------	--------------------------

№ п/п	Содержание материала
1	ЯМР-спектроскопия (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.
2	Масс-спектрометрия. Физические и теоретические основы метода. Области применения в химии ЭОС: установление состава и строения молекул, качественный и количественный анализ смесей (хроматомасс-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.
3	Метод рентгеноструктурного анализа (РСА). Физические и теоретические основы метода. Области применения в химии ЭОС: установление строения молекул и кристаллов, исследование природы химических связей.
4	Фото- (ФЭС) и рентгенофотоэлектронная (ЭСХА) спектроскопии. Физические и теоретические основы методов. Применение в химии ЭОС: изучение электронного строения молекул, измерение энергий ионизации.
5	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.
6	Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Физические и теоретические основы методов. Применение в химии ЭОС: установление строения радикалов, изучение динамики молекул и механизмов радикальных реакций.

#### РАЗДЕЛ 4. Органические производные непереходных элементов

##### а Лекционный материал

0,75 зет (27 часов)

№ п/п	Содержание излагаемого материала
1	<i>Органические производные щелочных металлов (I группа).</i> 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.
2	<i>Органические производные элементов II группы.</i> 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.
3	<i>Органические соединения элементов III группы.</i> 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.
4	<i>Органические соединения элементов IV группы.</i> Кремнийорганические соединения: получение, строение, свойства. Гидросилилирование ненасыщенных производных. Полиорганосилоксаны. Силоловые эфиры. Кремнийорганические соединения в органическом синтезе и промышленности.
5	<i>Органические производные элементов V группы.</i> 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.

##### б Самостоятельная работа

2 зет (72 часа)

№ п/п	Содержание материала
1	<i>Органические производные элементов II группы.</i> Магнийорганические соединения: получение, строение, свойства. Роль растворителя в синтезе

	магнийорганических соединений. Реакционная способность магнийорганических соединений и их применение в органическом и металлоорганическом синтезе.
2	<i>Органические соединения элементов XIII группы.</i> 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.
3	<i>Органические соединения элементов XIV группы.</i> 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 $\sigma$ -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.
4	<i>Органические производные элементов V группы.</i> Сурьма- и висмуторганические соединения.

## РАЗДЕЛ 5. Органические производные переходных элементов

**а Лекционный материал**

**0,75 зет (27 часов)**

№ п/п	Содержание излагаемого материала
1	Классификация металлоорганических соединений переходных металлов по типу лигандов, координированных с металлом.
2	<i>Соединения с <math>\sigma</math>-связью металл-углерод.</i> Основные типы $\sigma$ -органических производных переходных металлов: синтез, строение, свойства. Факторы, влияющие на их устойчивость. Роль стабилизирующих $n$ - и $\pi$ -лигандов. $\sigma$ -Ацетиленовые производные переходных металлов. Реакции $\sigma$ -производных: расщепление $\sigma$ -связи М-С, внедрение ненасыщенных молекул, восстановительное элиминирование, $\sigma$ -перегруппировки.
3	<i>Карбеновые и карбиновые комплексы переходных металлов.</i> Карбеновые комплексы переходных металлов. Электронное строение. $\sigma, \pi$ -Синергизм. Карбеновые комплексы Фишера. Карбеновые комплексы Шрока. Методы синтеза карбеновых комплексов Фишера (по Фишеру, по Лэпперту, из диазоалканов и $\sigma$ -комплексов переходных металлов. Реакции карбеновых комплексов Фишера (нуклеофильное присоединение к С( $\alpha$ ), депротонирование связей С( $\beta$ )-Н. Роль карбеновых комплексов в катализе (метатезис олефинов). Использование в тонком органическом синтезе. Реакция Детца. 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.
4	<i><math>\pi</math>-Комплексы переходных металлов.</i> Общая характеристика строения и устойчивости. Различные типы связей металл-лиганд. Структурно нежесткие соединения. Внутренняя динамика молекул.

5	Циклопентаденильные комплексы. Типы комплексов. Строение. Металлоцены: ферроцен, никелецен, кобальтоцен. Синтез. Реакционная способность (замещение в лиганде, реакции с разрывом связи металл-кольцо, редокс-реакции). Металлоценилалкильные катионы. Циклопентаденильные производные титана и циркония. Типы комплексов. Синтез, применение в катализе процессов полимеризации. Циклопентаденилкарбонильные комплексы. Синтез. Химия циклопентаденилмарганецтрикарбонила (цимантрена). Циклопентаденилкарбонильные комплексы железа, кобальта, молибдена.
6	<i>Би- и полиядерные соединения переходных металлов.</i> 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.
7	<i>Каталитические процессы с участием металлоорганических соединений переходных металлов.</i> 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: эпоксидирование, 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.

**б Самостоятельная работа****2,75 зет (99 часов)**

№ п/п	Содержание излагаемого материала
1	<i>Карбонильные комплексы переходных металлов.</i> Основные типы карбонил металлов. Методы синтеза, строение и реакции. Карбонат 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 карбонил металлов.
2	<i>Гидридные комплексы переходных металлов.</i> 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 $\sigma$ -органических соединений переходных металлов. Роль водородных комплексов в металлоорганическом синтезе и катализе.
3	<i><math>\pi</math>-Комплексы металлов с олефинами.</i> Типы комплексов с линейными и циклическими моно- и полиолефинами. Методы получения, строение, свойства. Природа связи олефина с металлом. Реакции $\pi$ -координированных лигандов. Циклобутадиенжелезотрикарбонил. Роль олефиновых комплексов в катализе.
4	<i><math>\pi</math>-Ацетиленовые комплексы.</i> 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.
	<i>Аллильные комплексы.</i> Типы аллильных комплексов. Методы синтеза, строение, реакции. Роль в катализе.
	<i>Ареновые комплексы.</i> 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.
	<i>Основные представления биометаллоорганической химии.</i> Понятие о металлоферментах: хлорофилл, цитохромы, ферредоксины, витамин В <sub>12</sub> , строение и биологические функции. Применение металлоорганических соединений в медицине.
	<i>Органические соединения f-элементов.</i> Представления об органических соединениях f-элементов. Важнейшие структурные типы, методы синтеза, природа связи, динамика молекул.



#### 4. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

##### 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. Биометаллоорганическая химия / под ред. Ж. Жуэна; пер. с англ. В.П. Дядченко, К.В. Зайцева. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 494 с. (2 экз.)
5. Гринвуд Н.Н. и др. Химия элементов: В 2 т. - М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2008.
6. 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.
7. Темкин О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты / О.Н. Темкин. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2008. – 918 с.
8. Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия: пер. с нем. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2011. – 746 с.: ил.
9. Пентин Ю.А., Вилков Н.В. Физические методы исследования в химии – М.: Мир, 2012. – 683 с. (+ 1 экз. издание 2009 г.; + 1 экз. издание 2003 г.)
10. Грин М. Металлоорганические соединения переходных элементов / Пер. с англ. под ред. Губина С.П. - М.: Мир, 1972. - 456 с.
11. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. “Мир”. Москва, 1980. – 421 с.

##### Дополнительная литература

1. Белецкая И.П., Реутов О.А., Соколов В.И. Механизмы реакций металлоорганических соединений. “Химия”, Москва, 1972. – 368 с.
2. Граймс Р.Н. Карбораны. М.: Мир, 1974, 264 с.
3. Губин С.П., Шульпин Г.Б.. Химия комплексов со связями металл-углерод. “Наука”, Новосибирск, 1984, 282 с.
4. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. ‘Мир’, Москва, 1984 г. – 478 с.
5. Егорочкин А.Н. и др. Электронное строение органических соединений кремния, германия и олова. - Новосибирск: Изд-во Сиб. отд-ния РАН, 2000. - 614 с. (2 экз.)
6. Илиел Э. и др. Основы органической стереохимии / пер. с англ. Бредихин А.А и др. - М.: БИНОМ, 2007. - 703 с.
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 элементоорганич. соед. им. А.Н. Несмеянова РАН. – М.: Наука, 2008.

9. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. “Мир”, Москва, 1979, 677 с.
10. Методы элементоорганической 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. Михайлов Б.М. Химия бороводородов. “Наука”, Москва, 1967. – 520 с. (2 экз.)
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. Органикум, в 2-х т.М:Мир, 2008 (+1 экз. издание 1979 г).
16. Пурдела, Д. Химия органических соединений фосфора [Текст] : пер. с рум. / Д. Пурдела, Р. Вылчану ; под ред. М. И. Кабачника. - М. : Химия, 1972. - 752 с. (3 экз.)
17. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Химия каталитического гидрирования СО. “Мир”. Москва,1987. – 245 с.
18. Хьюз М. "Неорганическая химия биологических процессов". М., "Мир", 1983. – 414 с.
19. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность, М., Химия, 1987. – 696 с.
20. Шашков А. “Спектроскопия ЯМР”, в книге Ю.С.Шабарова “Органическая химия”, гл.5, - М:Химия, 2000.
21. Шульпин Г.Б. Органические реакции, катализируемые комплексами металлов. “Наука”, Москва, 1988. – 285 с.

### 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) (13 журналов)
- Электронная платформа издательства Royal Society of Chemistry -  
<http://www.rsc.org>
- Электронная платформа издательства WILEY-BLACWALL -  
<http://www.interscience.wiley.com> (более 2000 журналов)
- Электронная платформа издательства SPRINGER - <http://www.springerlink.com>  
 (более 2000 журналов)
- Платформа научной электронной библиотеки e-Library.ru - <http://www.elibrary.ru>  
 (более 8000 журналов)
- Электронная платформа издательства Elsevier - <http://www.sciencedirect.com> (более 300 журналов)
- Электронная платформа издательства Elsevier - <http://www.scopus.com>  
 (Реферативно-поисковая база данных Scopus)