

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАНСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМ. А.Е. АРБУЗОВА



«Утверждаю»

Председатель Ученого  
совета ИОФХ КазНЦ РАН  
член-корр. РАН

Синяшин О.Г.

«16»

06

2005 г.

ПРОГРАММА  
вступительного экзамена в аспирантуру  
по специальности ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИИ-  
ЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ – 02.00.08

- Учебная программа
1. Термодинамика химических процессов. Энергия Гиббса и термодинамический потенциал. Уравнение Аррениуса. Константа равновесия.
  2. Теория кислот и оснований. Серии кислот. Константа диссоциации. Константа равновесия. Константа устойчивости комплексных соединений.
  3. Свойства радикалов. Типы радикалов. Константа диссоциации. Константа устойчивости комплексных соединений.
  4. Гидратация ионов в водных растворах. Константа устойчивости комплексных соединений.
  5. Реакции комплексообразования. Константа устойчивости комплексных соединений.
  6. Реакции комплексообразования. Константа устойчивости комплексных соединений. Механизмы реакций комплексообразования. Константа устойчивости комплексных соединений. Оптимизация процесса комплексообразования.
  7. Константа устойчивости комплексных соединений. Константа устойчивости комплексных соединений.
  8. Реакции комплексообразования. Константа устойчивости комплексных соединений. Константа устойчивости комплексных соединений.
  9. Протонирование комплексных соединений. Константа устойчивости комплексных соединений.
  10. Титрование комплексных соединений. Константа устойчивости комплексных соединений.

ПРОГРАММА  
вступительного экзамена в аспирантуру  
по специальности ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИИ-  
ЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ – 02.00.08

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.  $\sigma$  и  $\pi$  – 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.

Стереохимия 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.

1. Термодинамика и кинетика реакций. Понятие о химическом равновесии. Свободная энергия и тепловой эффект реакции. Скорость и порядок реакций. Механизм реакций. Уравнение Аррениуса. Энергия активизации. Переходное состояние.
2. Теория кислот и оснований. Теория Аррениуса, Бренстеда, Льюиса. Кислотно-основной катализ. Функция кислотности  $H_0$ .
3. Свободные радикалы. Ион-радикалы. Карбены. Ионы карбония. Карбанионы.
4. Гомолитические и гетеролитические реакции. Классификация реакций. Влияние заместителя и механизм его передачи.
5. Реакция замещения в алифатическом ряду. Классификация. Реакции нуклеофильного замещения и их механизм.
6. 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.
7. Реакции отщепления. Правила реакций отщеплений. Механизм реакции отщипления.
8. Реакции присоединения. Гетеролитическое и гомолитическое присоединение. Правило Марковникова. Механизмы гетеролитических реакций присоединения.
9. Прототропные процессы: енолизация, прототропная изомеризация этиленовых соединений.
10. Таутомерия. Таутомерия и двойственная реакционная способность.

**ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

### 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. Различие 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 ПМР, ЯМР<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>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 двухмерного 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 ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### Органические производные переходных металлов.

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

Одноэлектронные лиганды. Методы получения  $\sigma$ -комплексов: реакции металлизации и переметаллирования, гидриды, реакции замещения, окислительного присоединения,  $\sigma, \pi$ -реорганизация. Реакционная способность: разрыв связи углерод – металл, реакции внедрения,  $\beta$ -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 протондонорными 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

### Фосфорорганические соединения.

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 «хемозлпидия».

Гипервалентные соединения фосфора: фосфораны и фосфораты.

### Основная литература:

1. Несмеянов А.Н. стр. 235-260
2. Яновская Л.А. «Современные теоретические основы органической химии», изд. «Химия», М., 1978 г.
3. Потапов В.М. Стереохимия, изд. «Наука», М., 1978 г.
4. Соколов В.И. Введение в теоретическую стереохимию, изд. «Наука», М., 1979 г.
5. Днепровский, Темникова «Курс теоретических основ органической химии».
6. Райд «Курс физической органической химии».
7. Яновская Л.А. Современные теоретические основы органической химии.
8. Бранд Д.Ж., Эглингтон Г. Применение спектроскопии в органической химии.
9. Казицина и Куплетская. Применение ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии в органической химии.
10. Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. Мир, М., 1964 г.
11. Под ред. Несмеянова А.Н. и Кочешкова К.А. Методы элементоорганической химии. М.: Наука, 1973 г.
12. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. Гл. 28-31. М.: Мир.
13. Грин М. Металлоорганические соединения переходных металлов. М.: Мир, 1972 г.
14. Общая органическая химия. М. Т.4,5. 1983 г.; Т.6,7. 1984 г.
15. Органикум, Т.1,2 М.: Мир, 1992 г.
16. Коллмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. Металлоорганическая химия переходных металлов. М. Мир. Т.т. 1,2. 1990 г.

### Дополнительная литература:

1. Шусторович Е.М. Химическая связь в органических соединениях, 1966 г.
2. Шусторович Е.М. Химическая связь, 1974 г.
3. Ингольд. Основы теоретической органической химии.
4. Бреслоу. Механизмы органических реакций.
5. Гамет. Основы физической органической химии.
6. Каррингтон и Мас-Лачлан. Магнитный резонанс и его применение в химии.
7. Белецкая И.П., Реутов О.А., Соколов В.И. Механизмы реакций металлоорганических соединений. М.: Химия, 1972 г.
8. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972 г.
9. Черкасов Р.А. Элементоорганические соединения: интеграция химии на современном этапе. Соросовский образовательный журнал. 1997 г. №5. С.30-34.
10. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1976 г. 586 с.
11. Шусторович Е.М. Химическая связь в координационных соединениях. М.: Знание, 1975 г. 112 с.
12. Общая органическая химия. / Под ред. Бартона Д. и Оллиса У.Д. Т.7 – М.: Химия, 1984 г. 472 с.
13. Белейкая И.П., Артамкина Г.А., Реутов О.А. Взаимодействие металлоорганических производных с органическими галогенидами // Успехи химии. – 1976 г. Т. 45. Вып. 4. – с661-694.
14. Ионы и ионные пары в органических реакциях / Под ред. Белецкой И.П. – М.: Мир, 1975 г. – 424 с.
15. Харвуд Дж. Промышленное применение металлоорганических соединений. Л.: Химия, 1970 г. – 350 с.
16. Elsenbroich С. Organometallchemie 4 Auflage. Teubner Leipzig 2003 765 p.