

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ**

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова  
Сибирского отделения  
Российской академии наук (НИОХ СО РАН)**

УТВЕРЖДАЮ

Врио директора НИОХ СО РАН,  
д.ф.-м.н., проф.

\_\_\_\_\_ Е.Г. Багрянская

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.

**Избранные главы металлоорганической химии**

**Модульная программа лекционного курса, семинаров и самостоятельной  
работы аспирантов**

**Направление подготовки 04.06.01 «Химические науки»**

**Учебно-методический комплекс**

Учебно-методический комплекс предназначен для аспирантов Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, направление подготовки 04.06.01 «Химические науки». Комплекс содержит программу курса и задачи для семинаров и самостоятельной работы. Может быть полезным для аспирантов и аспирантов других вузов химического профиля.

Составитель: проф., д.х.н. С.Н. Конченко

## **Аннотация рабочей программы**

Дисциплина «Избранные главы металлоорганической химии» относится к вариативной части (профильные дисциплины) высшего профессионального образования (аспирантура) по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» (Исследователь. Преподаватель-исследователь). Данная дисциплина реализуется в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН).

Содержание дисциплины включает рассмотрение следующих разделов: история развития металлоорганической химии, теоретическое и физико-химическое описание связи металл-углерод, методы синтеза и основные реакции металлоорганических соединений (МС), устойчивость МС, способы стабилизации необычных степеней окисления металлов в МС, основные пути использования МС в катализе, материаловедении, биологии и медицине.

Дисциплина нацелена на формирование у выпускника, освоившего программу аспирантуры, универсальных компетенций УК-1, УК-2, УК-3, УК-4, УК-5, общепрофессиональных компетенций ОПК-1, ОПК-2, ОПК-3.

Преподавание дисциплины предусматривает следующие формы организации учебного процесса: лекции, семинарские занятия, консультации, самостоятельная работа аспиранта.

Результатом прохождения дисциплины является итоговая оценка по пятибалльной шкале (экзамен).

Программой дисциплины предусмотрены следующие виды контроля:

Текущий контроль. Формой текущего контроля при прохождении дисциплины «Избранные главы металлоорганической химии» является регулярный опрос аспирантов на семинарах.

Итоговый контроль. Итоговую оценку за семестр (положительную или неудовлетворительную) аспирант получает на экзамене в конце семестра.

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зачетные единицы, 108 академических часов. Программой дисциплины предусмотрены 26 часов лекционных и 28 часов семинарских занятий, 4 часа на экзамен, а также 50 часов самостоятельной работы аспирантов.

### **1. Цели освоения дисциплины**

Дисциплина «Избранные главы металлоорганической химии» имеет своей целью усвоение фундаментальных знаний в области современной металлоорганической химии и представлений о ее тесной взаимосвязи со смежными областями науки: органической химией, катализом, материаловедением, биохимией и медициной. Задача дисциплины – показать современные взгляды на металлоорганические, взаимосвязь строения и типов реакционной способности соединений со связью металл-углерод, а также области возможного применения.

Курс металлоорганической химии входит в список обязательных химических курсов, предлагаемых университетами Европы и США, а также в ряде ведущих вузов России, таких как МГУ и СПбГУ. Построение курса отражает современный уровень, на который вышла химия металлоорганических соединений во второй половине XX и начале XXI веков, превратившись в раздел химии, поднявший на новый уровень как неорганическую, так и органическую химию, а также ряд областей катализа, материаловедения, биологии и медицины. Частично химия металлоорганических соединений (МС) рассматривается в курсах органической химии и координационной химии, поэтому данный курс построен так, чтобы осветить в первую очередь те вопросы,

которым не уделено внимание в других курсах. Поэтому основную часть курса составляет металлоорганическая химия *s*-, *p*- и *f*-элементов, бурное развитие которой происходило на рубеже XX и XXI веков и происходит в настоящее время.

Курс построен так, чтобы после исторического введения и определения круга объектов металлоорганической химии, а также общей характеристики типов и физико-химического описания связи металл-углерод в их с связи с природой металла, донести до аспирантов информацию о методах синтеза, химических и физических свойствах МС элементов отдельных подгрупп Периодической системы. Кроме того отдельное внимание уделено междисциплинарной роли МС. В курсе дается детальное обобщения методов синтеза и свойств соединений со связью металл-углерод, излагаются закономерности изменения их свойств в контексте с изменением электронного строения и физико-химических параметров связи металл-углерод, излагается информация о новейших достижениях в области стабилизации необычных и нереализуемых в неорганической химии степенях окисления металлов в МС, рассматривается роль МС в органическом синтезе, катализе и материаловедении, а также биохимии и медицине. В теоретическом отношении курс строится на широком использовании современного теоретического описания строения вещества, знании термодинамики, кинетики и современных спектроскопических и спектрометрических методов исследования, что обеспечивает его взаимодополняемость с рядом других курсов, читаемых на ФЕН НГУ.

## **2. Место дисциплины в структуре ООП**

Дисциплина «Избранные главы металлоорганической химии» относится к вариативной части блока 1 структуры программы аспирантуры по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» (Исследователь. Преподаватель-исследователь).

Дисциплина «Избранные главы металлоорганической химии» опирается на следующие дисциплины:

- Математический анализ;
- Высшая алгебра (линейная алгебра, аналитическая геометрия);
- Физика (электромагнитное излучение, кулоновское взаимодействие, дифракция);
- Неорганическая химия (строение и свойства атомов, периодический закон, строение молекул, теория химической связи, стереохимия);
- Физическая химия (природа химической связи в молекулах и кристаллах, химическая термодинамика, фазовые диаграммы);
- Органическая химия (классификация и номенклатура соединений, строение молекул, изомерия);
- Строение вещества (электронные конфигурации атомов и ионов, гибридизация, электронные переходы);
- Координационная химия
- Строение неорганических веществ;
- Теоретические и экспериментальные методы исследования в неорганической химии;
- Функциональные материалы;
- Кластерные соединения.

Результаты освоения дисциплины «Избранные главы металлоорганической химии» используются в следующих дисциплинах:

- Научно-исследовательская практика;
- Итоговая государственная аттестация.

## **3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины «Избранные главы металлоорганической химии»**

### **Универсальные компетенции:**

- способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерирование новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях (УК-1);
- 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);
- готовность использовать современные методы и технологии научной коммуникации на государственном и иностранном языках (УК-4);
- способность планировать и решать задачи собственного профессионального и личностного развития (УК-5).

#### **Общепрофессиональные компетенции:**

- способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий (ОПК-1);
- готовность организовать работу исследовательского коллектива в области химии и смежных наук (ОПК-2);
- готовность к преподавательской деятельности по основным образовательным программам высшего образования (ОПК-3).

#### **В результате освоения дисциплины обучающийся должен:**

- *иметь представление* о металлоорганических соединениях (МС), разных металлов, особенностях связей металл–углерод, причинах устойчивости / неустойчивости, инертности и лабильности МС, закономерностях изменения устойчивости степеней окисления и их отличии от таковых в неорганической химии, способах стабилизации неклассических низких степеней окисления металлов;
- *знать* основы теоретического описания различных типов связи металл-углерод, закономерности устойчивости МС в зависимости от природы металла и лиганда, основные типы механизмов реакции замещения и электронного переноса в МС и их связь с электронной конфигурацией, основные классы МС непереходных металлов, цинка и ртути, основные типы реакционной способности МС, основные методы синтеза соединений со связью металл-углерод;
- *уметь* ориентироваться в современной металлоорганической химии на уровне понимания основных проблем, решаемых этой наукой, и основных областей и вариантов использования МС в смежных областях и промышленности.

#### **4. Структура и содержание дисциплины**

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зачетные единицы, всего 108 академических часов.

Раздел дисциплины	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу аспирантов и трудоемкость (в часах)				Контроль
	Лекция	Семинарские занятия	Самост. работа	Экзамен	

Предмет и история развития металлоорганической химии	2		2		
Общая характеристика связи металл-углерод и классификация синтетических методов металлоорганической химии	4	4	4		
Металлоорганическая химии <i>s</i> -элементов, цинка и ртути	2	4	4		
Металлоорганическая химии <i>p</i> - и <i>f</i> -элементов	16	16	16		
Прикладные аспекты металлоорганической химии, включая биологию и медицину	2	4	4		
			22	4	<b>Экзамен</b>
<b>Итого</b>	<b>26</b>	<b>28</b>	<b>50</b>	<b>4</b>	

### Рабочий план.

Лекции	Семинары
Предмет и краткая история металлоорганической химии	
Связь металл – углерод как основной отличительный элемент металлоорганических соединений	Термодинамические и кинетические аспекты устойчивости и лабильности связи металл-углерод
Основные синтетические подходы к металлоорганическим соединениям	Литература и интерактивные системы для поиска методик синтеза и свойств МС
Соединения щелочных и щелочноземельных металлов	Планирование синтеза МС, синтетическая аппаратура
Соединения цинка, кадмия и ртути	Соединения щелочных металлов
Соединения металлов 13 группы	Соединения щелочноземельных металлов
Соединения <i>f</i> -элементов (лантаноиды)	Соединения цинка, кадмия и ртути
Соединения <i>f</i> -элементов (актиноиды)	Соединения металлов 13 группы
Соединения кремния, германия, олова и свинца	Соединения лантаноидов
Соединения мышьяка, сурьмы и висмута	Соединения лантаноидов
Соединения селена и теллура	Соединения актиноидов
Металлоорганические соединения в катализе и материаловедении	Соединения элементов 14 группы
Металлоорганические соединения в биологии и медицине	Соединения элементов 15 группы
	Соединения селена и теллура
	Практическое применение МС

### Программа курса лекций

#### I. Введение в металлоорганическую химию

Предмет металлоорганической химии. Условность разделения на металло- и элементоорганическую химию, разделы, рассматриваемые в данном курсе. Краткая история развития металлоорганической химии – основные события и люди.

#### II. Природа и физикохимические характеристики связи металл-углерод

Связь металл – углерод как основной отличительный элемент металлоорганических соединений: степень ионности и ковалентности связей С–М, и влияние этих факторов на строение и реакционную способность металло – и элементоорганических соединений. Влияние поляризации органических фрагментов и поляризации металла на структуру

соединений. Обзор лигандов:  $\sigma$ -лиганды, лиганды  $\pi$ -донорного и  $\pi$ -акцепторного типов, их классификация и номенклатура.

## II. Основные синтетические подходы к металлоорганическим соединениям

Окислительное присоединение галогенуглеводородов: «прямой» синтез из металла и галогенуглеводорода; «смешаннометаллический» синтез – из галогенуглеводорода и смеси металла-восстановителя с металлом, соединение которого необходимо получить; окисление галогенуглеводородами металлов в промежуточной степени окисления. Трансметаллирование. Обмен металлов. Метатезис (нуклеофильное замещение галогена на  $R^-$ ). Замещение галогена на металл в реакции арилгалогенидов с алкиллитием. Металлирование и меркурирование C–H кислот. Гидрометаллирование, карбометаллирование, внедрение карбенов. Декарбоксилирование. Арилирование через соли диазония.

## III. Соединения элементов 1, 2 и 12 групп

Соединения щелочных металлов ( $M^1 = Li, Na, K$ ): методы синтеза соединений  $M^1$ . Основные закономерности строения органических соединений  $M^1$  в кристаллической фазе, растворах и газовой фазе. Основные химические свойства соединений  $M^1$ : реакции с гетеро-литическим разрывом связи C– $M^1$  и отдельные примеры реакций без разрыва связи C– $M^1$ . Влияние растворителя на реакционное поведение органических соединений  $M^1$ . Примеры использования этих веществ в промышленности.

Соединения щелочноземельных металлов ( $M^2$ : Be, Mg, Ca, Sr, Ba). Методы синтеза магнийорганических соединений, их значение и использование в органическом и неорганическом синтезе. Соединения Mg(I). Соединения других  $M^2$  в степени окисления 2+: синтез, строение, основные свойства.

Соединения металлов 12 группы ( $M^{12} = Zn, Cd$  и Hg). Основные типы:  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексы металлов  $M^{12}(II)$  и  $M^{12}(I)$ . Природа связей  $M^{12}-C$  и  $M^{12}-M^{12}$ , структурные особенности органических соединений ртути. Неорганические соли ртути как основные исходные соединения для синтеза органических соединений ртути. Реакция обмена радикалов в органических соединениях ртути: симметризация, диспропорционирование, реакции с соединениями других металлов. Ртутьорганические соединения как основа исследования механизмов реакций металлоорганических соединений с  $\sigma$ -связью металл-углерод. Соединения ртути с различными функциональными заместителями в органических радикалах.

## IV. Соединения элементов 13 группы

Металлоорганические соединения Al, Ga, In, Tl: методы синтеза и реакции образования органических соединений  $M^{13}$  в степенях окисления +3, +2 и +1, структура в растворах, твердой и газовой фазах, димеризация и олигомеризация. Термодинамические и структурные закономерности. Основные химические свойства. Взаимные превращения соединений Tl(I) и Tl(III). Основные направления использования соединений таллия в тонком органическом синтезе. Функционально замещенные таллийорганические соединения.

## V. Соединений f-элементов

Органические соединения редкоземельных элементов (Ln: Sc, Y, La ÷ Lu) и актиноидов (An: Th ÷ Am). Соединения Ln в степени окисления +2: синтез, строение, основные свойства, сопоставление с органическими комплексами  $M^{12}(II)$ . Соединения Ln в степени окисления +3: синтез, строение, основные свойства, подобие и отличия органических комплексов An(III) и  $M^{13}$ . Соединения Ln(IV) и An(IV).

## **VI. Соединения элементов 14 группы**

Органические соединения кремния, германия, олова и свинца ( $M^{14}$ ): особенности структуры и электронного строения тетраэдрических органических соединений Si, Ge, Sn. Сравнительная полярность и реакционной способности  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей  $M^{14}$ -C. Важнейшие методы синтеза кремнийорганических соединений. Важнейшие реакции соединений кремния. Важнейшие методы синтеза соединений Ge, Sn и Pb. Важнейшие химические свойства германий- и оловоорганических соединений. Некоторые примеры реакций соединений свинца. Полиэлементные соединения Si, Ge, Sn. Соединения со связями Si=Si, Si=C, Ge=Ge, Sn=Sn.

## **VII. Соединения элементов 15 и 16 группы**

Органические соединения металлов 15 группы ( $M^{15} = \text{As, Sb, Bi}$ ): методы синтеза и реакции образования моно- и полиядерных органических соединений  $M^{15}$ : цепи, кольца и «клетки». Основные свойства. Кратные связи  $M^{15}$ - $M^{15}$  и  $M^{15}$ -E (E = *p*- или *d*-элемент). Органические соединения металлов 16 группы ( $M^{16} = \text{Se, Te}$ ): методы синтеза и основные свойства.

## **VIII. Соединения элементов 15 и 16 группы**

Органические соединения металлов 15 группы ( $M^{15} = \text{As, Sb, Bi}$ ): методы синтеза и реакции образования моно- и полиядерных органических соединений  $M^{15}$ : цепи, кольца и «клетки». Основные свойства. Кратные связи  $M^{15}$ - $M^{15}$  и  $M^{15}$ -E (E = *p*- или *d*-элемент). Органические соединения металлов 16 группы ( $M^{16} = \text{Se, Te}$ ): методы синтеза и реакции образования моно- и полиядерных органических соединений  $M^{16}$ : цепи, кольца и «клетки». Основные свойства.

## **VIII. Практическое применение металлоорганических соединений**

Металлоорганические соединения в катализе, материаловедении, биологии и медицине.

## **5. Образовательные технологии**

Виды/формы образовательных технологий. Преподавание курса ведется в виде чередования лекций и семинарских занятий. Семинарские занятия в основном построены на практическом усвоении лекционного материала: аспирантам предлагаются задачи или упражнения различной сложности по соответствующим разделам курса. Решаемые аспирантами задачи охватывают не только текущую, разбираемую в настоящее время на лекциях тему, но содержат элементы предыдущих тем, что помогает более прочному усвоению знаний. Имеется также задачи, в которых комбинируются мотивы нескольких тем курса.

Каждое семинарское занятие содержит элементы диалога преподавателя со аспирантами, поскольку каждый из участников – аспиранты или преподаватель имеют право задавать вопросы в ходе решения задачи и участвовать в ее разборе. Таким образом, на семинарских занятиях реализуется интерактивная форма обучения.

В случае возникновения у аспиранта трудностей с усвоением лекционного материала или решением задач возможны индивидуальные консультации во внеучебное время.

Стоит отметить, что все преподаватель курса является известным специалистом в области металлоорганической химии. В связи с этим аспирантам часто предлагается решать не умозрительные шаблонные задачи, а задачи, построенные на реальных объектах, приближенных к практике научных исследований.



**6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы аспирантов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины.**

Формой текущего контроля при прохождении дисциплины «Избранные главы металлоорганической химии» является регулярный опрос аспирантов на семинарах: аспиранты регулярно получают задание для самостоятельной работы, проверка выполнения которой достигается путем опроса аспирантов и общего обсуждения наиболее сложных вопросов.

Итоговую оценку за семестр (положительную или неудовлетворительную) аспирант получает на экзамене в конце семестра.

Учебно-методическое обеспечение дисциплины. При подготовке к лекциям и семинарам аспиранты могут использовать рекомендованные преподавателем литературные источники и Интернет-ресурсы, а также любую доступную справочную литературу.

**Рекомендованная литература**

1. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия. Пер. с нем. Ю.Ф.Опруненко и Д.С.Перекалина. М.: БИНОМ, 2011.
2. Федюшкин И.Л. Введение в металлоорганическую химию редкоземельных элементов: Учеб. пособие. Н. Новгород: НГПУ, 2009.
3. Биометаллоорганическая химия. Перевод Дядченко В.П. и Зайцева К.В. Ред. Жауэн. Ж. М.: БИНОМ, 2011.
4. Губин С. П. Шульпин Г. Б. Химия комплексов со связями металл-углерод. Новосибирск: Наука. Сиб. Отд-ние, 1984.
5. Коллмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. Металлоорганическая химия переходных металлов (2 т.). М.: Мир, 1989.
6. Соколов М.Н., Самсоненко Д.Г.. Координационная химия. Часть II: Металлоорганические соединения, катализ с участием комплексов переходных металлов, кластерные соединения. Новосибирск: НГУ, 2011.

**Примеры вопросов экзаменационных билетов и задач, предлагаемых на экзамене**

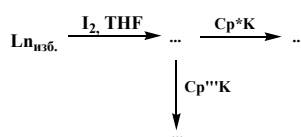
Вопросы экзаменационных билетов:

1. Связь металл – углерод: степень ионности и ковалентности связи С–М. Влияние этих факторов на строение и реакционную способность металлоорганических соединений.
2. Соединения со связями Ge=Ge, Sn=Sn и Pb=Pb.
3. Особенности строения циклопентадиенильных комплексов M(II): M = M<sup>2</sup>, M<sup>12</sup>, Ln.
4. Металлоорганические соединения Al и Ga в степени окисления +1.
5. Природа связей M<sup>12</sup>–C, химические и структурные особенности органических соединений ртути.
6. Кратные связи M<sup>15</sup>–M<sup>15</sup> и M<sup>15</sup>–E (E = p- или d-элемент).
7. Методы синтеза соединений щелочных металлов (M<sup>1</sup> = Li, Na, K). Строение органических соединений <sup>1</sup>M в кристаллической фазе и растворах.
8. Методы синтеза полиядерных органических соединений M<sup>15</sup>: цепи, кольца и «клетки».
9. Металлоорганические соединения редкоземельных элементов (Ln: Sc, Y, La ÷ Lu): основные типы, методы синтеза, основные свойства.
10. Промышленные и лабораторные методы синтеза металлоорганических соединений Al.
11. Металлоорганические соединения актиноидов (An: Th ÷ Am): основные типы, методы синтеза, основные свойства.
12. Методы синтеза металлоорганических соединений непосредственно из металла. Трансметаллирование.

13. Основные химические свойства соединений  $M^I$ : реакции с гетеролитическим разрывом связи  $C-M^I$  и примеры реакций без разрыва связи  $C-M^I$ .
14. Методы синтеза магнийорганических соединений, их значение и использование в органическом и неорганическом синтезе. Соединения  $Mg(I)$ .
15. Соединения с двойной связью  $C=Q$  ( $Q = Se, Te$ ).
16.  $\pi$ -комплексы  $Ln$  и  $An$  в степени окисления  $+3$ : синтез, строение, основные свойства.

Задачи и дополнительные вопросы:

1. Приведите примеры элементоорганических соединений переходных элементов с преимущественно ионной и с преимущественно ковалентной связью.
2. Из перечисленных соединений укажите, на ваш взгляд, термически наименее устойчивое:  $(CH_3)_3CLi$ ,  $CH_3CH_2Li$ ,  $CH_3Li$ ,  $C_6H_5CH_2Li$ . В чем причина меньшей термической устойчивости?
3. Почему необходимо активировать магний для синтеза реактивов Гриньяра, как это делают, и что при этом происходит? Что такое магний Рике?
4. Почему необходимо активировать лантаноиды для синтеза металлоорганических соединений непосредственно из металла?
5. Какие непериодические элементы склонны образовывать трехцентровую двухэлектронную связь и почему?
6. Как можно получить соединения с двойной  $M=M$  и тройной  $M\equiv M$  ( $M = Si, Ge, Sn, Pb$ )? Каковы основные принципы стабилизации кратных связей между непериодическими элементами?
7. Приведите примеры использования соединений иттербия в процессах CVD для получения функциональных материалов.
8. Предложите схемы синтеза следующих соединений из коммерчески доступных органических и неорганических веществ: а)  $Cp_2Mg$  (2 варианта); б)  $[Cp^*SnCl]$  и  $[Cp^*Sn][BF_4]$ ; в)  $[Cp^*Al]_4$  и  $[Cp^*Ga]_6$  (по 2 варианта).
9. Что такое болезнь Минамата? В чем заключается действие соединений ртути на живые организмы?
10. В чем заключается необычность карбонильного комплекса ртути  $[Hg(CO)_2][Sb_2F_{11}]_2$ ?
11. Чем необычно строение бериллоцена и цинкоцена? Как впервые был осуществлен синтез соединения  $Zn(I)$ ?
12. Напишите уравнения реакций, представленных на схеме, если  $Ln = Sm$  или  $Tm$ . В чем отличие?



## 7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

### а) основная литература:

1. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия. Пер. с нем. Ю.Ф.Опруненко и Д.С.Перекалина. М.: БИНОМ, 2011.
2. Федюшкин И.Л. Введение в металлоорганическую химию редкоземельных элементов: Учеб. пособие. Н. Новгород: НГПУ, 2009.
3. Биометаллоорганическая химия. Перевод Дядченко В.П. и Зайцева К.В. Ред. Жауэн. Ж. М.: БИНОМ, 2011.

### б) дополнительная литература:

1. Губин С. П. Шульпин Г. Б. Химия комплексов со связями металл-углерод. Новосибирск: Наука. Сиб. Отд-ние, 1984.

2. Коллмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. Металлоорганическая химия переходных металлов (2 т.). М.: Мир, 1989.
3. Соколов М.Н., Самсоненко Д.Г.. Координационная химия. Часть II: Металлоорганические соединения, катализ с участием комплексов переходных металлов, кластерные соединения. Новосибирск: НГУ, 2011.
4. Талалаева Т.В., Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий (в двух книгах). М.: Наука, 1971.
5. Иоффе С.Т., Несмеянов А.Н. Методы элементоорганической химии. Магний, бериллий, кальций, стронций, барий. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
6. Макарова Л.Г., Несмеянов А.Н. Методы элементоорганической химии. Ртуть. М.: Наука, 1965.
7. Несмеянов А.Н., Соколик Р.А. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. М.: Наука, 1964.
8. Андрианов К.А.. Кремний. М.: Наука, 1968.
9. Шевердина Н.И., Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии (Цинк, Кадмий). М.: Наука, 1964.
10. Кочешков К.А., Землянский Н.Н., Шевердина Н.И., Панов Е.М. Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец. М.: Наука, 1968.
11. Сколдинов А.П., Землянский Н.Н., Кочешков К.А.. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976.
12. Рохов Ю., Херд Д., Льюис Р. Химия металлоорганических соединений. М., Издательский центр «ИЗДАТЕЛЬСТВО МИСИС», 1963.

**в) Интернет-ресурсы:**

1. Программа курса. – <http://icchair.niic.nsc.ru/lectures/18.shtml>
2. Слайды лекций. – <http://icchair.niic.nsc.ru/files.shtml>

**8. Материально-техническое обеспечение дисциплины**

- В качестве технического обеспечения лекционного процесса используется ноутбук, мультимедийный проектор, доска.
- Для демонстрации иллюстрационного материала используется программа Microsoft Power Point.
- Проведение контрольных работ и экзамена обеспечивается печатным раздаточным материалом.

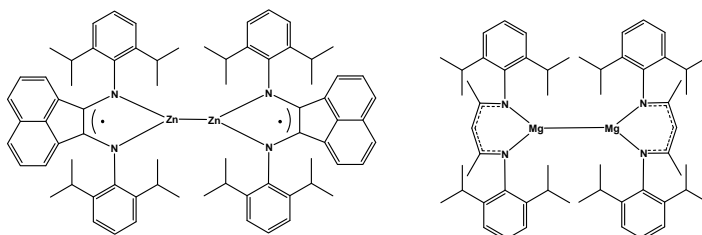
**9. Примеры вопросов и задач для семинарских занятий и самостоятельной работы**

*Общая характеристика связи металл-углерод и классификация синтетических методов металлоорганической химии*

1. Чем объяснить более высокую температуру разложения тетраметилсвинца по сравнению с тетраэтилсвинцом?
2. Как с помощью тандемной масс-спектрометрии можно измерить энергию связи металл-углерод?
3. Какие из следующих соединений устойчивы к действию кислорода/воды:  $\text{Me}_3\text{In}$ ,  $\text{Me}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Me}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Me}_3\text{V}$ ? Дать обоснованный ответ.
4. Для каких элементов характерно образование многоцентровых электронодефицитных связей в металлоорганических соединениях? Чем это обусловлено? Приведите примеры.
5. Используя базы данных, имеющиеся в вашем распоряжении, провести литературный поиск и спланировать оптимальный синтез декаметилдицинкоцена на вашем рабочем месте.

*Металлоорганическая химия s-элементов, цинка и ртути*

1. Какие из следующих соединений можно металлировать а) амидом натрия, б) *n*-бутиллитием:  $\text{CpH}$ ,  $\text{Cp}^*\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{PhCH}_3$ ,  $\text{PhH}$ ,  $\text{Ph}_3\text{CH}$ ?
2. Какие из следующих сэндвичевых соединений являются клиновидными и почему:  $\text{Cp}^*_2\text{Mg}$ ,  $\text{Cp}^*_2\text{Ca}$ ,  $\text{Cp}_2\text{Be}$ ,  $\text{Cp}^*_2\text{Be}$ ,  $\text{Cp}^*_2\text{Ba}$ ?
3. Сравните  $\text{RMgX}$  и  $\text{R}_2\text{Mg}$ . Что лучше использовать в синтезе органических производных других металлов?
4. Как можно активировать магний и цинк для проведения синтеза  $\text{RMX}$  по методу [1a]? Как получают магний Рике и магний-графит?
5. Почему реактивы Гриньяра получают в эфире, а для синтеза литийорганических соединений преимущественно используют алканы в качестве растворителя?
6. Что такое равновесие Шленка? Как на него можно влиять? Как и для чего это можно использовать?
7. Имея в распоряжении металлический магний и цинк, а также коммерчески доступные органические реагенты, спланируйте синтез соединений  $\text{Zn(I)}$  и  $\text{Mg(I)}$ :



8. Для каких щелочных металлов целесообразно использовать ЯМР на ядрах этих металлов для исследования строения в растворе? Как с помощью ЯМР  $^7\text{Li}$  показать, что *трет*-бутиллитий в растворе является тетрамером?

*Металлоорганическая химия p- и f-элементов*

1. Как изменяется скорость реакции гидроалюминирования алкенов в следующем ряду:  $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ,  $\text{MeCH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ,  $\text{MeCH}=\text{CHMe}$ ?
2. Завершите следующие уравнения реакций:
  - а)  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4 + \text{Se} \rightarrow$
  - б)  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4 + \text{MeC}(\text{=CH}_2)\text{-C}(\text{=CH}_2)\text{Me} \rightarrow$
  - в)  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4 + \text{AlCl}_3 \rightarrow$
  - г)  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-Ga}]_4 + \text{S} \rightarrow$
  - д)  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-Ga}]_4 + [\text{Ni}(\text{COD})_2] \rightarrow$
3. В чем отличие реакций  $\text{Ph}_3\text{EH}$  с литийорганическими соединениями  $\text{RLi}$  для  $\text{E} = \text{Si}$  и  $\text{Ge}$ ? Приведите пример «переключения» полярности связи  $\text{Ge-H}$ .
4. Завершите следующие уравнения реакций:
  - а)  $\text{Me}_2\text{As-AsMe}_2 + \text{CF}_3\text{C}=\text{CCF}_3 \rightarrow$
  - б)  $\text{Me}_2\text{As-AsMe}_2 + \text{Na/NH}_3 \rightarrow$
  - в)  $\text{Me}_2\text{As-AsMe}_2 + [\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}] \rightarrow$
5. В чем состоят наиболее существенные структурные отличия соединений  $\text{RE}=\text{ER}$ , где  $\text{E} = \text{P, As, Sb, Bi}$ ?
6. Как изменяется ароматичность гетероциклов в ряду: бензол, фуран, тиофен, селенофен, теллурифен?
7. Завершите следующие уравнения реакций:
  - а)  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}] + \text{Ph}_3\text{P}=\text{Se} \rightarrow$
  - б)  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}] + \text{O}_2 \rightarrow$
  - в)  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}] + \text{C}_8\text{H}_8 \rightarrow$
  - г)  $[\text{Cp}^*'_2\text{NdI}] + \text{KC}_8 + \text{N}_2 \rightarrow$
  - д)  $[\text{Cp}^*''_2\text{NdI}] + \text{KC}_8 + 18\text{-crown-6} \rightarrow$
8. Предложите схему синтеза ураноцена, используя нитрат уранила в качестве источника урана.

9. В чем принципиальное отличие электронного строения сэндвичевых комплексов лантаноидов и актиноидов? Проявите это на примере циклопентадиенильных и циклооктатетраенильных соединений.
10. Завершите следующие уравнения реакций:
- $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2] + \text{P}_4 \rightarrow$
  - $[\text{Cp}''_2\text{Th}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)] + \text{P}_4 \rightarrow$
  - $[\text{Cp}^*_3\text{U}] + \text{C}_8\text{H}_8 \rightarrow$
  - $[\text{Cp}^*_3\text{U}] + \text{KC}_8 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow$

*Прикладные аспекты металлоорганической химии, включая биологию и медицину*

- Опишите каталитический цикл гидрирования алкенов на катализаторе  $[\text{Cp}^*_2\text{Th}(\text{CH}_3)_2]$ . Каким образом осуществляется гетерогенизация катализатора?
- Какие реакции лежат в основе получения пниктидных и халькогенидных полупроводниковых и оптических материалов с использованием метода MOCVD? Зачем в эти процессы вовлекают летучие металлоорганические соединения лантаноидов?
- В чем преимущества метилалюмоксанов (MAO) по сравнению с триалкилалюминием в катализе полимеризации пропилена?
- Какое соединение мышьяка можно назвать «первым металлоорганическим лекарством»? Каково его строение?
- Что является источником метильной группы при образовании  $\text{MeHg}^+$  в организме? Напишите реакцию соли  $\text{MeHg}^+$  с аденином? Какая соль опаснее для живого организма:  $\text{MeHg}(\text{NO}_3)$ ,  $\text{MeHg}(\text{CN})$ ,  $\text{MeHgCl}$  или  $(\text{MeHg})_2(\text{SO}_4)$ ?

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### I. Список сокращений и условных обозначений

THF	тетрагидрофуран
<sup>t</sup> Bu	третбутил ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )
COD	1,5-циклооктадиен
Cp	циклопентадиенид ( $\text{C}_5\text{H}_5^-$ )
Cp*	пентаметилциклопентадиенид ( $\text{C}_5\text{Me}_5^-$ )
Cp'''	трис-третбутил-циклопентадиенид ( $\text{C}_5\text{H}_2^t\text{Bu}_3^-$ )
Cp''	бис-третбутил-циклопентадиенид ( $\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2^-$ )
Et	$-\text{C}_2\text{H}_5$
Me	$-\text{CH}_3$
M <sup>n</sup>	Металл n-ной группы Периодической системы
Ph	$-\text{C}_6\text{H}_5$

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВО, принятым в ФГБУН Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), с учётом рекомендаций ОПОП ВО по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» (Исследователь. Преподаватель-исследователь).

Автор:  
профессор, д.х.н. С.Н. Конченко

Программа одобрена на заседании Ученого совета "19" сентября 2014 г.