

**Вопросы кандидатского экзамена по специальности 02.00.08 «Химия
элементоорганических соединений»**

А

1. Симметрия молекул и её использование в теории химического строения ЭОС (классификация орбиталей, эффект Яна-Теллера и правила отбора по симметрии).
2. *Стационарное уравнение Шредингера для атомов и молекул как теоретическая основа теории химического строения.*
3. Атомные орбитали (водородоподобные, Слейтеровского типа). Электронное строение многоэлектронного атома.
4. *Адиабатическое приближение и основные свойства поверхности потенциальной энергии молекул.*
5. Планарная хиральность и оптическая активность металлокомплексов с π -олефиновыми лигандами.
6. Равновесная СН-кислотность, шкалы СН-кислотности, шкала МСЭД, влияние строения СН-кислот на равновесную СН-кислотность, кинетическая кислотность СН-кислот.
7. Сопряженные молекулы. Описание их электронного строения в π -приближении Хюккеля.
8. Реакционная способность ЭОС. Роль полярности среды и специфической сольватации. Ионы и ионные пары, их реакционная способность.
9. Масс-спектрометрия как метод изучения строения и реакционной способности ЭОС. Физические основы метода, принцип его использования и возможности метода.
10. Представления об ароматичности в химии ЭОС. Металлоорганические системы (ферроцен, рутеноцен, осмоцен, цимантрен, циклобутадиеновые комплексы железа, бициклооктатетраенуран).
11. УФ-спектроскопия как метод изучения строения и реакционной способности ЭОС. Физические основы метода, принцип его использования и возможности метода.
12. *Физические и теоретические основы метода ЭПР. Применение в химии ЭОС.*
13. Основные типы гибридных орбиталей и их использование для качественного описания структуры и электронного строения ЭОС.
14. Природа химических связей в ЭОС. Принцип изолобальной аналогии.
15. ЯМР-спектроскопия как метод изучения строения и реакционной способности ЭОС. Физические основы метода, принцип его использования и возможности метода.
16. Качественное описание химических связей в π -ареновых комплексах переходных металлов.
17. Планарная хиральность и оптическая активность металлокомплексов с π -циклопентадиенильными лигандами.
18. Основные представления о внутримолекулярных перегруппировках и молекулярной динамике. Внутреннее вращение вокруг связей металл-лиганд элементоорганических соединений.
19. Фотоэлектронная спектроскопия как метод изучения строения и реакционной способности ЭОС. Физические основы метода, принцип его использования и возможности метода.
20. ИК-спектроскопия как метод изучения строения и реакционной способности ЭОС. Физические основы метода, принцип его использования и возможности метода.
21. Понятие об окислительно-восстановительных превращениях металлоорганических соединений.
22. Основные представления о внутримолекулярных перегруппировках и молекулярной динамике. Таутомерия элементоорганических соединений.
23. Многоцентровые связи. Качественное описание молекулярных орбиталей в π -циклопентадиенильных комплексах.

24. Планарная хиральность и оптическая активность металлокомплексов с π -ареновыми лигандами.
25. Природа химических связей в ЭОС. Кратные связи элемент-углерод и элемент-элемент.
26. РСА как метод изучения строения и реакционной способности ЭОС. Физические основы метода, принцип его использования и возможности метода.
27. Понятие об основных реагентах (электрофилы, нуклеофилы, радикалы, карбены). Реакции окислительного присоединения и восстановительного элиминирования с участием элементоор-ганических соединений.

Б

1. Литийорганические соединения, их свойства, строение, методы получения. Реакция ортометаллирования.
2. Сравнительная реакционная способность цинк- и кадмийорганических соединений. Реакция Реформатского.
3. Магнийорганические соединения. Получение, свойства. Применение в синтезе.
4. Органические соединения ртути. Получение, свойства. Применение в синтезе.
5. Реакция А.Н. Несмеянова в синтезе органических соединений переходных металлов.
6. *Алюминийорганические соединения. Основные типы соединений, синтез, свойства, реакции.*
7. Катализаторы Циглера-Натта. Применение алюминийорганических соединений в промышленности и органическом синтезе.
8. *Борорганические соединения. Основные типы соединений, синтез, свойства, реакции.*
9. *Гидроборирование ненасыщенных соединений. Региоселективность реакции. Применение борорганических соединений в органическом синтезе. Реакция Сузуки-Мияура.*
10. Полиэдрические карбораны и металакарбораны. Типы соединений.
11. *Олово-, германий- и свинецорганические соединения. Сравнительная характеристика. Реакция Стилле.*
12. Методы синтеза кремнийорганических соединений на основе металлоорганических соединений – алкилсиланы, галогенпроизводные, гидриды.
Гиперкоординационные соединения кремния. Синтез, структура и свойства
Силены, силины, полисиланы. Методы синтеза и свойства
Реакция диспропорционирования.
Ионное гидрирование
Силоксаны и силанолы. Синтез, свойства, применение.
13. Органические производные фосфора, основные типы соединений высшей и низшей степеней окисления. Методы синтеза, химические свойства. Реакция Арбузова.
14. *Оловоорганические соединения. Основные типы соединений, получение и реакции. Реакция Стилле.*

В

1. Карбонилы металлов 7-ой группы. Строение, основные типы соединений. Методы синтеза и реакции.
2. Карбонилы металлов 8-ой группы. Строение, основные типы соединений. Методы синтеза и реакции.
3. Основные типы σ -органических производных переходных металлов. Факторы, влияющие на их устойчивость. Роль стабилизирующих n - и π -лигандов.
4. Основные методы синтеза σ -органических производных переходных металлов. Окислительное присоединение. Восстановительное элиминирование.

5. Расщепление σ -связи М-С, внедрение ненасыщенных молекул, восстановительное элиминирование, σ, π -перегруппировки.
 6. Карбеновые и карбиновые комплексы металлов подгруппы хрома.
 7. Различные типы связи металл – π -лиганд и роль металла и лиганда в π -комплексах переходных металлов. Правило 18 электронов.
 8. Реакции циклометаллирования комплексами переходных металлов. Металлоциклы, их относительная стабильность. Реакционная способность циклометаллированных соединений.
 9. Циклобутadiенжелезотрикарбонил. Методы синтеза и свойства.
 10. Типы π -ацетиленовых комплексов переходных металлов. Методы получения, реакции.
 11. π -Аллильные комплексы переходных металлов. Методы получения, реакции.
 12. Типы циклопентадиенильных комплексов переходных металлов. Строение, синтез и свойства.
 13. Ферроцен. Синтез. Реакционная способность (замещение в лиганде, редокс-реакции).
 14. Кобальтоцен, никелоцен. Синтез. Сравнительная характеристика.
 15. Катионы ферроцена, никелоцена, кобальтоцена. Образование и свойства.
 16. Циклопентадиенильные производные титана и циркония.
 17. Циклопентадиенилкарбонильные комплексы. Синтез и строение.
 18. Химия цимантрена.
 19. Циклопентадиенилкарбонильные комплексы железа. Получение и свойства.
 20. Типы π -ареновых комплексов переходных металлов. Синтез и свойства.
 21. Применение в органическом синтезе аренохромтрикарбонильных комплексов.
 22. Катионные ареновые комплексы железа и марганца. Реакция Несмеянова-Волькенау-Болесовой.
 23. Карбонилы металлов 6-ой группы. Строение, основные типы соединений. Методы синтеза и реакции.
- Основные стадии каталитического цикла. Влияние лигандов.
- С-С Кросс-сочетание с производными Zn, Li и Mg. Конкуренция восстановительного элиминирования и \square -гидридного элиминирования.
- С-С Кросс-сочетание. Реакции Стилле, Сузуки и Соногаширы. Активация нуклеофильного компонента.
- Реакция Хека. Факторы, влияющие на направление \square -гидридного элиминирования.
- Природа селективности реакции Хека.
- С-Нет кросс-сочетание. Pd-катализируемое аминирование
- С-Нет кросс-сочетание. Pd-катализируемые процессы
- С-Нет кросс-сочетание. Cu-катализируемое образование связи С-N и С-O.
- Трехкомпонентное кросс-сочетание. Внедрение СО
- Гидрирование. Механизм реакции. Стереоселективное гидрирование. Катализаторы, лиганды.
- Гидроформилирование. Регио- и стереоселективность реакции
- Гидросилилирование, региоселективность реакции. Различие радикального и каталитического гидросилилирования. Стереоселективное гидросилилирование, катализаторы, применение в синтезе.
- Гидроборирование, гидроцианирование, гидроаминирование. Область применения.
- Различия каталитического и некаталитического гидроборирования.
- Окисление алкенов. Вакер-процесс.
- Эпоксидирование и дигидроксилирование по Шарплесу.
- Метатезис алкенов и алкинов.

Над вопросами работали:

_____ зам. дир., дхн А.С. Перегудов

_____ зав. лаб., кф-мн И.В. Станкевич

_____ зав. лаб. дхн, проф. В.Н. Калинин

_____ зав. лаб. дхн, проф. Н.А. Устынюк

_____ кхн А.С. Сигеев