

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ
Декан _____ Маркин А.В.
«__» _____ 20__ г.

**Программа вступительного испытания в аспирантуру
по специальной дисциплине**

Научная специальность:
1.4.8 Химия элементоорганических соединений

Нижний Новгород
2022 год

1. Структура вступительного испытания

Вступительное испытание по специальной дисциплине состоит из двух частей: экзамена по специальной дисциплине (оценивается по 10-балльной шкале) и собеседования по тематике предполагаемого диссертационного исследования (оценивается по 10-балльной шкале).

Программа вступительного испытания сформирована на основе ФГОС ВО магистратуры и/или специалитета по соответствующим направлениям/специальностям.

2. Процедура проведения вступительного испытания

Экзамен по специальной дисциплине принимается устно по билетам. Каждый билет содержит 2 вопроса.

Собеседование по тематике предполагаемого диссертационного исследования проводится на основе подготовленного поступающим реферата.

3. Содержание вступительного испытания

3.1. Содержание экзамена по специальной дисциплине

Вопросы к экзамену:

1. Теоретические представления о природе химических связей и электронном строении элементоорганических соединений
2. Классификация элементоорганических соединений (ЭОС). Основные этапы развития химии ЭОС. Ее влияние на теорию химического строения молекулярных систем.
3. 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.
4. Теоретические методы моделирования структуры и электронного строения молекул. Понятие о поверхности потенциальной энергии молекулы. Метод молекулярных орбиталей (МО) как основа современной квантовой химии. Основные принципы построения неэмпирических и полумэмпирических 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.
5. Сопряженные молекулы как лиганды в ЭОС. Метод Хюккеля. Схемы π -электронных уровней энергий и π -МО аллила, бутадиена, аниона цикlopentadiенила, бензола, циклооктатетраена.
6. Концепция ароматичности в химии ЭОС. Примеры металлорганических ароматических систем.
7. Природа химических связей в ЭОС. Гибридные орбитали и принципы их использования в качественной теории химического строения. Классификация типов химических связей в ЭОС.
8. Природа связи в олефиновых, ацетиленовых, цикlopentadiенильных и ареновых комплексах переходных металлов. Кратные связи элемент-углерод и элемент-элемент. Многоцентровые связи.
9. Молекулярные орбитали в олефиновых, аллильных, цикlopentadiенильных и ареновых комплексах. Химические связи в электронодефицитных молекулах (на примерах простейших и полиэдрических гидридов бора и карборанов).
10. Качественные способы оценки стабильности ЭОС. Правило эффективного атомного номера. Принцип изолобальной аналогии и его приложения.

11. 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 π -олефиновыми, π -циклопентадиенильными, π -ареновыми лигандами.

Реакционная способность элементоорганических соединений

12. Основные типы реагентов (электрофилы, нуклеофилы, протофилы, радикафилы, карбеноиды). Классификация основных типов реакций с участием ЭОС. Реакции по связи металл-лиганд (реакции замещения, присоединения, элиминирования, фрагментации, внедрения, окислительного присоединения, восстановительного элиминирования).
13. Превращения лигандов в координационной сфере металлов (структурно нежесткие соединения, внутримолекулярные перегруппировки и молекулярная динамика ЭОС (таутомерия, металлотропия, внутренние вращения вокруг связи металл-лиганд).
14. Окислительно-восстановительные превращения металлоорганических соединений.

Физические методы исследования структуры и электронного строения ЭОС

15. 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.
16. 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 термодинамических параметров (энергии ионизации молекул, энергии появления ионов, энергии диссоциации связей), изучение ионно-молекулярных реакций, газофазная кислотность и основность молекул.
17. Метод рентгеноструктурного анализа (РСА). Физические и теоретические основы метода. Области применения в химии ЭОС: установление строения молекул и кристаллов, исследование природы химических связей.
18. Фото- (ФЭС) и рентгенофотоэлектронная (ЭСХА) спектроскопии. Физические и теоретические основы методов. Применение в химии ЭОС: изучение электронного строения молекул, измерение энергий ионизации.
19. 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.
20. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Физические и теоретические основы методов. Применение в химии ЭОС: установление строения радикалов, изучение динамики молекул и механизмов радикальных реакций.

Органические производные непереходных элементов

21. Органические производные щелочных металлов (I группа).
22. Литийорганические соединения, их свойства, строение, методы получения и применение в органическом синтезе. Реакции металлирования. Ароматические анион-радикалы: образование, строение, свойства.
23. Магнийорганические соединения: получение, строение, свойства. Роль растворителя в синтезе магнийорганических соединений. Реакционная способность магнийорганических соединений и их применение в органическом и металлоорганическом синтезе.

24. Цинк- и кадмийорганические соединения: получение, строение, свойства. Реакция Реформатского.
25. Органические соединения ртути: получение, строение, свойства. Меркурирование ароматических соединений. Реакция Несмеянова.
26. Симметризация и диспропорционирование ртутьорганических соединений. Ртутьорганические соединения в синтезе органических производных других металлов и органическом синтезе.
27. Борорганические соединения. Основные типы соединений, синтез, свойства, реакции. Гидроборирование ненасыщенных соединений, региоселективность реакции. Применение борорганических соединений в органическом синтезе.
28. Карбораны, металлокарбораны, получение, свойства. Основные типы карборанов. Икосаэдрические карбораны, основные реакции.
29. Алюминийорганические соединения. Основные типы соединений, синтез, свойства, реакции. Катализаторы Циглера-Натта. Применение алюминийорганических соединений в промышленности и органическом синтезе.
30. Применение таллийорганических соединений в органическом синтезе.
31. Сравнительная реакционная способность органических производных элементов XIII группы.
32. Кремнийорганические соединения: получение, строение, свойства.
33. Гидросилилирование ненасыщенных производных. Полиорганосилоксаны. Силиловые эфиры. Кремнийорганические соединения в органическом синтезе и промышленности.
34. Германий-, олово- и свинецорганические соединения. Основные типы соединений, получение, строение, свойства и реакции. Представление о гипервалентных соединениях.
35. Соединения элементов XIV группы с кратными связями элемент-элемент: синтез, строение, свойства. Проблема двоевязанности в химии ЭОС непереходных элементов.
36. 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.
37. Сурьма- и висмуторганические соединения.

Органические производные переходных металлов

38. Классификация металлоорганических соединений переходных металлов по типу лигандов, координированных с металлом.
39. Карбонильные комплексы переходных металлов.
40. Основные типы карбониллов металлов. Методы синтеза, строение и реакции. Карбонилат анионы, карбонил галогениды, карбонилгидриды. Природа связи металл-карбонил.
41. Металлкарбонильные кластеры переходных металлов. Основные типы, получение. Стереохимическая нежесткость: миграция карбонильных, гидридных, углеводородных лигандов и металлического остова. Превращения углеводородов на кластерных карбонилах металлов.
42. Практическое применение карбониллов металлов.
43. Соединения с σ -связью металл-углерод
44. Основные типы σ -органических производных переходных металлов: синтез, строение, свойства. Факторы, влияющие на их устойчивость. Роль стабилизирующих n - и σ -лигандов.
45. Реакции σ -производных: расщепление σ -связи М-С, внедрение ненасыщенных молекул, восстановительное элиминирование, σ -перегруппировки.
46. 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.
47. Карбеновые и карбиновые комплексы переходных металлов.
 48. Карбеновые комплексы переходных металлов. Электронное строение.
 49. 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.
 50. π -Комплексы переходных металлов. Общая характеристика строения и устойчивости. Различные типы связей металл-лиганд. Структурно нежесткие соединения. Внутренняя динамика молекул.
 51. π -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.
 52. π -ацетиленовые комплексы. Типы ацетиленовых комплексов. Методы получения, строение, свойства. Моно- и биметаллические комплексы.
 53. Циклопентадиенильные комплексы. Металлоцены: ферроцен, никелецен, кобальтоцен. Синтез. Реакционная способность (замещение в лиганде, реакции с разрывом связи металл-кольцо, редокс-реакции). Металлоценилалкильные катионы.
 54. Циклопентадиенильные производные титана и циркония. Типы комплексов. Синтез, применение в катализе процессов полимеризации.
 55. Циклопентадиенилкарбонильные комплексы. Синтез. Химия циклопентадиенилмарганецтрикарбонила (цимантрена).
 56. Циклопентадиенилкарбонильные комплексы железа, кобальта, молибдена.
 57. Типы ареновых комплексов. Бис-ареновые комплексы хрома. Методы получения и реакции.
 58. Аренхромтрикарбонильные комплексы. Методы получения и реакции. Применение в органическом синтезе.
 59. Катионные ареновые комплексы железа и марганца. Синтез и реакции.
 60. 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).
 61. Полимеризация олефинов: катализаторы Циглера-Натта, полиэтилен, полипропилен. Стереоспецифическая полимеризация бутадиена.
 62. Изомеризация олефинов: миграция двойной связи с участием металлалкильных и металлаллильных интермедиатов. Реакция метатезиса олефинов.
 63. Каталитические превращения моноуглеродных молекул; оксо-синтез: кобальтовые и родиевые катализаторы. Синтез Фишера-Тропша. Конверсия водяного газа. Карбонилирование и гидрокарбонилирование.
 64. Окисление олефинов: эпоксидирование, катализируемое переходными металлами. Получение ацетальдегида и винилацетата из этилена.
 65. Метатезис олефинов и ацетиленов. Реакция кросс-сочетания.

3.2. Требования к реферату по специальной дисциплине

Реферат по специальной дисциплине должен показать исследовательский потенциал абитуриента, его подготовленность к выполнению научно-исследовательской программы аспирантуры.

Объем реферата не должен превышать 10 страниц машинописного текста через 1,5 интервала, шрифт Times New Roman, номер 14; размеры полей: верхнее и нижнее – 2 см, левое – 3 см, правое – 1,0 см, выравнивание по ширине.

Реферат должен содержать краткий обзор литературы (состояние вопроса) по предмету исследования, формулировку и обоснование проблемы: ее актуальность, фундаментальные и прикладные аспекты, степень разработанности.

В текст реферата могут быть включены схемы, таблицы, рисунки, приложения.

Структура реферата:

- титульный лист (см. Приложение);
- введение (актуальность, цель, задачи, методы исследования);
- проблемы исследования, ожидаемые результаты;
- заключение (выводы);
- список литературы;
- список опубликованных и направленных в печать статей, и материалов (при наличии).

В реферате автор должен показать знание текущего состояния исследований в выбранной научной области, умение анализировать литературные источники, делать выводы о перспективах предполагаемого исследования.

Реферат представляется в экзаменационную комиссию в сроки и по адресам, указанным в расписании вступительных испытаний, опубликованном на сайте <http://priem-phd.unn.ru/>.

4. Описание шкал оценивания

Экзамен по специальной дисциплине оценивается по 10-балльной шкале.

Собеседование по тематике предполагаемого диссертационного исследования на основе подготовленного поступающим реферата оценивается по 10-балльной шкале.

Минимальное количество баллов, подтверждающее успешное прохождение каждой части вступительного испытания, устанавливается равным 6 баллам. Результирующая оценка за вступительное испытание по специальной дисциплине складывается из оценки за экзамен по специальной дисциплине и оценки за собеседование по тематике предполагаемого диссертационного исследования на основе подготовленного поступающим реферата.

Шкала оценивания экзамена по специальной дисциплине

Оценка, баллы	Уровень подготовленности, характеризуемый оценкой
1	Нет ответа.
2	Нет понимания предмета.
3	Отсутствие правильной формулировки ответа на вопрос даже с помощью преподавателя.
4	Ответ с 3-мя и более грубыми ошибками, много неточностей, знания несистематические. Отсутствие правильной формулировки ответа на вопрос.
5	Ответ с 2-мя грубыми ошибками, много неточностей, знания несистематические. Отсутствие правильной формулировки ответа на вопрос даже с помощью преподавателя.
6	В целом положительный ответ с 3-4 незначительными ошибками. Умение с помощью преподавателя схематично, но правильно сформулировать ответ на поставленный вопрос.
7	В целом хороший ответ с несколькими незначительными ошибками, умение сопоставить теоретические знания. Умение правильно сформулировать ответ

	на поставленный вопрос. Владение информацией как минимум из одного источника основной литературы.
8	В целом полный ответ, демонстрирующий уверенные знания, с некоторыми неточностями, умение сопоставить теоретические знания. Свободное владение информацией из нескольких источников основной литературы.
9	Полный развернутый ответ, демонстрирующий системные знания, умение сопоставить теоретические знания, свободное владение информацией из нескольких источников основной и дополнительной литературы.
10	Полный развернутый ответ, демонстрирующий системные знания, умение сопоставить теоретические знания, свободное владение информацией из нескольких источников основной и дополнительной литературы. Иллюстрация ответа дополнительными примерами из собственных наблюдений и дополнительных источников информации.

Шкала оценивания собеседования на основе реферата

Оценка, баллы	Уровень подготовленности, характеризуемый оценкой
1	Содержание не соответствует теме реферата, материал не систематизирован и не структурирован, основные понятия проблемы не раскрыты; в постановке проблемы нет самостоятельности; в формулировании нового аспекта выбранной для анализа проблемы не продемонстрировано умение обобщать, сопоставлять различные точки зрения по рассматриваемому вопросу, аргументировать основные положения и выводы; неправильно оформлены ссылки на литературу; отсутствует культура изложения и оформления текста реферата
2	Содержание не соответствует теме реферата, материал плохо систематизирован и структурирован, основные понятия проблемы не раскрыты; в постановке проблемы нет самостоятельности; в формулировании нового аспекта выбранной для анализа проблемы не продемонстрировано умение обобщать, сопоставлять различные точки зрения по рассматриваемому вопросу, аргументировать основные положения и выводы; неправильно оформлены ссылки на литературу; отсутствует культура изложения и оформления текста реферата
3	Содержание не соответствует теме реферата, материал систематизирован и структурирован с недочетами, основные понятия проблемы раскрыты не полностью; в постановке проблемы отсутствует самостоятельность; правильно оформлены ссылки на литературу; отсутствует культура изложения и оформления текста реферата
4	Содержание соответствует теме реферата, но основные понятия проблемы не раскрыты; в формулировании нового аспекта выбранной для анализа проблемы не продемонстрировано умение обобщать, нет ссылок на литературу; отсутствует культура изложения и оформления текста реферата
5	Содержание соответствует теме реферата, но основные понятия проблемы не раскрыты; в формулировании нового аспекта выбранной для анализа проблемы не продемонстрировано умение обобщать, небрежно оформлены ссылки на литературу; отсутствует культура изложения и оформления текста реферата
6	Содержание соответствует теме реферата, материал систематизирован и структурирован, основные понятия проблемы раскрыты; правильно оформлены ссылки на литературу; отсутствует культура изложения и оформления текста реферата

7	Содержание соответствует теме реферата, материал систематизирован и структурирован, основные понятия проблемы раскрыты; правильно оформлены ссылки на литературу; продемонстрирована культура изложения и оформления текста реферата
8	Содержание соответствует теме реферата, материал систематизирован и структурирован, основные понятия проблемы раскрыты; в постановке проблемы присутствует новизна; правильно оформлены ссылки на литературу; продемонстрирована культура изложения и оформления текста реферата
9	Содержание соответствует теме реферата, материал систематизирован и структурирован, основные понятия проблемы раскрыты полностью и глубоко; в постановке проблемы присутствует новизна; в формулировании нового аспекта выбранной для анализа проблемы продемонстрировано умение обобщать, аргументировать основные положения и выводы; правильно оформлены ссылки на литературу; продемонстрирована культура изложения и оформления текста реферата
10	Содержание соответствует теме реферата, материал систематизирован и структурирован, основные понятия проблемы раскрыты полностью и глубоко; в постановке проблемы присутствует новизна и самостоятельность; в формулировании нового аспекта выбранной для анализа проблемы продемонстрировано умение обобщать, сопоставлять различные точки зрения по рассматриваемому вопросу, аргументировать основные положения и выводы; правильно оформлены ссылки на литературу; продемонстрирована культура изложения и оформления текста реферата

5. Источники для подготовки к экзамену

а) основная литература:

1. Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия [Электронный ресурс] / К. Эльшенбройх ; пер. с нем. - 2-е изд. (эл.). - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. - 746 с.
2. Реутов, О.А. Органическая химия [Текст]: В 4 ч.: Ч.: 4: Учебное пособие для вузов / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин - М.: Бином, 2013. - 458 с.
3. Смит, В.А. Основы современного органического синтеза [Электронный ресурс]: учебное пособие / В. А. Смит, А. Д. Дильман. - 4-е изд. (эл.) - М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. - 753 с.

б) дополнительная литература:

1. Реутов, О.А. Органическая химия [Текст]: В 4 ч.: Ч.: 1: Учебное пособие для вузов / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин - М.: Бином, 2013. - 567 с.
2. Реутов, О.А. Органическая химия [Текст]: В 4 ч.: Ч.: 2: Учебное пособие для вузов / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин - М.: Бином, 2013. - 623 с.
3. Реутов, О.А. Органическая химия [Текст]: В 4 ч.: Ч.: 3: Учебное пособие для вузов / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин - М.: Бином, 2013. - 544 с.
4. Романовский, Б.В. Основы катализа [Электронный ресурс]: учебное пособие / Б.В. Романовский. - Эл. изд. - М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 175 с.

5. Сибаров, Д.А. Катализ, каталитические процессы и реакторы. [Электронный ресурс] / Д.А. Сибаров, Д.А. Смирнова. - СПб.: Лань, 2016. - 200 с. Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/87592>.
6. Денисов, В.Я. Стереохимия органических соединений. [Электронный ресурс] / В.Я. Денисов, Д.Л. Мурышкин, Т.Н. Грищенко. - Электрон. дан. - Кемерово: КемГУ, 2013. - 228 с. Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/44325>.

в) интернет - ресурсы:

<https://scifinder.cas.org>

<https://www.reaxys.com>

Составитель:

Профессор кафедры органической химии
химического факультета, д.х.н., профессор

_____ Гущин А.В.

Программа одобрена на заседании методической комиссии химического факультета от
«___» _____ 202__ года, протокол № ____.

Председатель методической комиссии, д.х.н.

_____ Нипрук О.В.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Химический факультет

Реферат по специальной дисциплине

1.4.8 Химия элементоорганических соединений

Тема: _____

Выполнил:

_____ Ф.И.О.

Нижний Новгород
2022