

Белорусский государственный университет

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
А.Л. Толстик

1.07.2016
Регистрационный № УД-2466 /уч.

**СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
МЕТАЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Учебная программа учреждения высшего образования
по учебной дисциплине для специальности:
1-31 05 04 Фундаментальная химия

Учебная программа составлена на основе ОСВО 1-31 05 04-2013
(название образовательного стандарта, типовой учебной программы, дата утверждения, регистрационный номер)

СОСТАВИТЕЛИ:

Д.Г. Шклярук, старший преподаватель кафедры органической химии
Белгосуниверситета

РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:

Кафедрой органической химии Белорусского государственного университета
(протокол № ____ от _____);

Учебно-методической комиссией химического факультета Белорусского
государственного университета

(протокол № ____ от _____);

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Дисциплина «Синтез и реакционная способность металлоорганических соединений» относится к циклу специальных дисциплин для студентов, обучающихся по специальности 1-31 05 01-04 Фундаментальная химия. Основная задача дисциплины – обеспечить объем знаний в прикладных аспектах металлоорганической химии переходных металлов. Учитывая разнообразное применение переходных металлов в органической химии и бурное развитие этой области в настоящее время, данная дисциплина призвана значительно расширить кругозор студентов, оmodernить и сделать более востребованными их химические знания.

Основными целями изучения дисциплины являются:

1. Знакомство основными методами синтеза металлоорганических соединений переходных металлов.
2. Формирование представлений об основных реакциях с участием металлоорганических соединений переходных металлов.
3. Демонстрация применения комплексов переходных металлов в тонком и основном органическом синтезах.

Изучение дисциплины базируется на понятиях и методах исследования органической, общей, неорганической, аналитической и физической химии, а также специальных дисциплинах “Физические методы исследования в химии” и «Основы стереохимии». Знания, умения и навыки, приобретенные студентами в результате изучения дисциплины, дополняют представления о строении и реакционной способности органических и металлоорганических соединений, полученные ранее в результате освоения дисциплин специализации “Органическая химия”.

Преподавание дисциплины предусматривает проведение лекций, лабораторных и семинарских занятий, а также самостоятельную работу студентов, направленную на более глубокое изучение рекомендуемого материала. Формы текущей аттестации по учебной дисциплине включают устный опрос студентов во время практических занятий и проведение двух контрольных работ.

В результате изучения дисциплины обучаемый должен:

знать:

- способы синтеза основных металлоорганических соединений переходных металлов;
- особенности взаимодействия комплексов переходных металлов с электрофильными, радикальными и нуклеофильными реагентами.

уметь:

- предсказывать зависимость устойчивости и реакционной способности комплексов переходных металлов от природы металла-комплексобразователя и его лигандного окружения;

– применять знания о реакционной способности комплексов переходных металлов для синтеза практически важных органических соединений.

владеть:

– основными навыками экспериментальной работы с влажно- и воздухочувствительными металлоорганическими соединениями.

Требования к компетенциям

В результате изучения учебной дисциплины студент должен

- АК-1. Уметь применять базовые научно-теоретические знания для Решения теоретических и практических задач.
- АК-2. Владеть системным и сравнительным анализом.
- АК-3. Владеть исследовательскими навыками.
- АК-4. Уметь работать самостоятельно.
- АК-5. Быть способным порождать новые идеи (обладать Креативностью).
- АК-6. Владеть междисциплинарным подходом при решении проблем.
- АК-8. Обладать навыками устной и письменной коммуникации.
- АК-9. Уметь учиться, повышать свою квалификацию в течение всей жизни.
- СЛК-2. Быть способным к социальному взаимодействию.
- СЛК-3. Обладать способностью к межличностным коммуникациям.
- СЛК-5. Быть способным к критике и самокритике.
- ПК-1. Использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, анализировать перспективы в профессиональной деятельности, анализировать перспективы и направления развития отдельных областей химической науки.
- ПК-5. Формулировать и решать задачи, возникающие в процессе производственно-технологической деятельности.

Дисциплина «Синтез и реакционная способность металлоорганических соединений» преподается на 4-м курсе в течение одного, 7-го (осеннего) семестра. Общее количество часов, отводимое на изучение учебной дисциплины в соответствии с учебным планом учреждения высшего образования по специальности 1-31 05 04 – фундаментальная химия, составляет 70 часа. Из них аудиторных часов – 38 (18 лекционных часов, 12 часов лабораторных занятий, 4 часа практических занятий и 4 часа КСР).

Форма получения высшего образования – очная.

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

Раздел 1. Реакции комплексов переходных металлов с σ -связанными лигандами

Тема 1.1. Алкилпроизводные переходных металлов.

Основные способы получения алкилметаллов. Присоединение гидридов металлов к алкенам и алкинам. Переметаллирование. Окислительное присоединение. Нуклеофильное замещение комплексными анионами переходных металлов. Декарбонилирование.

Структура и связь в алкилпроизводных переходных металлов. Агостическое взаимодействие. Разложение диалкильных производных.

Основное синтетическое применение алкилпроизводных переходных металлов. Реакции сочетания, катализируемые комплексами палладия(0) и никеля(0). Алкилциркониевые комплексы. Реагент Шварца. Активация алкилциркониевых комплексов (переметаллирование, отрыв лиганда). Реакции окислительного присоединения и переметаллирования.

Тема 1.2. Винильные и арильные производные переходных металлов.

Способы получения σ -винильных комплексов. Реакции присоединения к координированным алкиновым лигандам. Синтетическое использование σ -винильных и арильных комплексов. Реакции сочетания, катализируемые комплексами палладия и никеля. Реакции Кумада, Негиши, Сузуки, Стилла, Соногашира. Реакция Хека. Комбинированные синтетические методы на основе реакции Хека. Винилаланы. Винилцирконоцены. Реакционная способность и активация. Цирконий как переносчик винильных групп к другим металлам.

Тема 1.3. Ацилпроизводные переходных металлов.

Способы получения и строение. Металлкарбоновые кислоты. Свойства карбонильной группы в ацильных комплексах.

Тема 1.4. Гидридные производные переходных металлов.

Методы получения гидридов переходных металлов и основные направления их использования в органическом синтезе.

Раздел 2. Реакции комплексов переходных металлов с органическими лигандами, связанными более, чем одним атомом

Тема 2.1. Олефиновые комплексы переходных металлов.

Способы получения и строение. Обмен координированных лигандов. Восстановление соединений переходных металлов в присутствии олефинов. Разложение алкилпроизводных металлов.

Строение алкеновых комплексов. Модель Дьюара-Чатта-Данкансона. Граничные структуры алкеновых комплексов.

Основные пути превращения олефиновых комплексов и их использование в органическом синтезе. Нуклеофильная атака на η^2 -олефиновые комплексы Fe(II) и Pd(II). Нуклеофильная атака на η^4 -1,3-диеновые комплексы железа.

Стереоконтроль в реакциях.

Каталитическая полимеризация олефинов и ацетиленов на катализаторах Циглера – Натта. Механизмы каталитической полимеризации с точки зрения химии переходных металлов (механизмы Коссе и Грина). Стадии инициирования, роста и обрыва цепи. Полиэтилен, катализаторы полимеризации этилена. Полипропилен, катализаторы полимеризации пропилена. Получение стереорегулярного полипропилена. Полимеризация диенов и алкинов.

Олигомеризация олефинов. Процесс получения высших олефинов концерна Shell. Димеризация олефинов через металлациклы. Линейная и циклоолигомеризация алкинов.

Тема 2.2. Алкиновые комплексы переходных металлов.

Особенности строения алкиновых комплексов. Типы связывания ацетиленовых лигандов.

Химические свойства ацетиленовых комплексов. Отличие от алкеновых комплексов. Синтетическое применение ацетиленовых комплексов кобальта. Защита ацетиленовой функции (Николос). Стабилизация пропаргил-катионов. Реакция Посона-Хана (Pauson-Khand).

Циклотримеризация алкинов. Циклоолигомеризации алкинов в присутствии CO, CO₂ и изоцианатов.

Тема 2.3. η^3 -Аллильные комплексы переходных металлов.

Основные методы получения. Нуклеофильное замещение у атома металла. Окислительное присоединение аллильных субстратов. Другие методы.

Структурные особенности η^3 -аллильных комплексов переходных металлов.

Синтетическое применение аллильных комплексов. Реакции с нуклеофильными реагентами. Направление нуклеофильной атаки. Стереохимические особенности процесса.

Синтетическое использование предварительно полученных η^3 -аллильных комплексов Pd(II).

Реакции с нуклеофильными реагентами, катализируемые соединениями Pd(II). Реакции с аминами и фосфинами. Алкилирование карбанионных реагентов и енолятов. Реакции восстановительного расщепления аллильных производных. Механизм восстановления в зависимости от источника гидрида. Восстановление производных 1-алкенилциклопропанола. Факторы, влияющие на региоселективность. Эффект напряжения. Влияние фосфинового лиганда.

Реакции производных 1-алкенилциклопропанола с другими нуклеофилами. Региоселективность реакции в случае мягких и жестких нуклеофилов.

Реакция бифункциональных аллилацетатов. Реакции 1,2- и 1,3-диенов через η^3 -аллилпалладиевые(II) интермедиаты.

η^3 -Аллильные комплексы Ni(II). Реакционная способность в сравнении с комплексами Pd(II). η^3 -Аллильные комплексы Co(II).

η^3 -Аллилтитановые комплексы как нуклеофильные алкилирующие реагенты.

Винилоги аллильных комплексов переходных металлов (енильные комплексы). Строение, методы получения, основные реакции.

Тема 2.4. Металлациклические соединения.

Синтез металлоциклопропанов. Аналогии с олефиновыми комплексами. Методы получения металлоциклобутанов и металлоциклопентанов. Геометрия металлоциклических соединений.

Синтетическое применение титана- и цирконациклопропанов и циклопентанов. Реакции титанациклопропановых реагентов с производными карбоновых кислот, аллильными и пропаргильными производными.

Тема 2.5. Диенильные комплексы переходных металлов.

η^5 -Циклопентадиенильные (аценовые) комплексы. Классификация моноядерных комплексов. Особенности электронного строения металлоаценов. Методы получения η^5 -циклопентадиенильных комплексов.

Основные направления синтетического применения. Химические свойства. Ароматичность.

Тема 2.6. Ареновые комплексы переходных металлов.

Изменение свойств ароматической системы при комплексообразовании. Обращение реакционной способности ароматических систем. Основные типы ареновых комплексов: η^6 -, η^4 - и η^2 -ареновые комплексы.

Основные методы получения ареновых комплексов переходных металлов.

Химические свойства арентрикарбонильных комплексов Cr(0). Реакции с электрофильными и нуклеофильными реагентами. Сравнение реакционной способности ареновых лигандов в комплексах со свободными аренами. Металлирование арентрикарбонильных комплексов хрома. Реакции нуклеофильного замещения галогенов в ароматическом кольце. Активация бензильных положений. Стерические эффекты в реакциях ареновых комплексов. Ареновые комплексы других металлов.

Раздел 3. Реакции комплексов переходных металлов с σ - и π -связанными углеродсодержащими лигандами

Тема 3.1. Карбонильные комплексы металлов.

Методы получения и строение карбониллов металлов.

Основные типы стехиометрических реакций карбониллов переходных металлов и их использование в органическом синтезе.

Реакции сочетания. Циклизация α, α' -бис-аллилгалогенидов. Восстановительное сочетание α, α' -дигалогенкетонеров. Реакции циклопроединения. Синтез семичленных циклических соединений. Реакции с енолятами металлов и енаминами.

Реакции карбонилирования с участием нейтральных карбониллов металлов. Внутримолекулярная атака на координированный CO. Синтез амидов α -кетокрбоновых кислот.

Реакции карбонилирования с участием анионных карбониллов металлов. Реакции анионных карбониллов железа(II) и кобальта(II). Взаимодействие с галогенуглеводородами и эпоксидами.

Методы получения ацильных "ат"-комплексов. Обращение реакционной

способности карбонильного атома углерода. Реакции с электрофилами.

Реакции декарбонилирования. Стереохимические особенности процесса декарбонилирования альдегидов. Реакции декарбонилирования галогенангидридов кислот.

Тема 3.2. Каталитические процессы с участием оксида углерода(II).

Гидрокарбонилирование олефинов (оксо-синтез). Механизмы процессов оксо-синтеза, катализируемых комплексами различных металлов. Катализ карбонилами $\text{Co}(0)$. Родиевые катализаторы в процессе оксо-синтеза. Карбонилирование алкинов.

Каталитическое карбоалкоксилирование олефинов. Синтез эфиров жирных кислот из олефинов и CO .

Карбонилирование спиртов (процесс Monsanto). Каталитическая система Rh(I) и I^- . Родственные процессы карбонилирования. Синтез гликолевой кислоты, тетрагидрофурана и винилацетата (Tennessee Eastman).

Каталитические реакции CO и H_2 . Каталитическое гидрирование CO .

Гетерогенно катализируемые реакции CO и H_2 . Реакция Фишера-Тропша. Предполагаемые механизмы процесса.

Тема 3.3. Карбеновые и карбиновые комплексы переходных металлов.

Типы карбеновых комплексов. Электрофильные и нуклеофильные карбены, сравнительная характеристика.

Орбитальное строение электрофильных карбенов (комплексов Фишера). Методы получения (*O*-алкилирование ацильных комплексов, синтез из комплексов алкинов и изонитрилов). Основные реакции комплексов Фишера (замена гетероатома, термолит, реакции $[2+2]$ - и $[4+2]$ -циклоприсоединения).

Орбитальное строение нуклеофильных карбенов (комплексы Шрока). Основные методы получения (изомеризация алкиновых комплексов, присоединение диазосоединений и карбенов Ардуэнго, депротонирование алкилметаллов, отщепление гидрид-иона от алкилметаллов и др). Реакции карбеновых нуклеофильных комплексов. Сходства и отличия в сравнении с классическими илидами (реагентами Виттига). Реагент Теббе. Реакции диметил- и дициклопропилтитанаценов с карбонильными соединениями.

Карбиновые комплексы переходных металлов. Орбитальное строение, основные методы получения и химические свойства.

Реакции метатезиса. Классификация, основные катализаторы метатезиса олефинов. Применение реакций метатезиса олефинов в органическом синтезе. Реакции макроциклизации. Метатезис с участием электрофильных карбенов. Конкуренция процесса циклопропанирования. Понятие о метатезисе енинов и ацетиленов.

Полимеризация, включающая метатезис олефинов с раскрытием цикла (ROMP-ring opening metathesis polymerization). Стадии процесса ROMP. Обрыв цепи в процессе ROMP.

Раздел 4. Реакции гомогенного гидрирования, гидросилилирования и гидроцианирования, катализируемые комплексами переходных металлов

Гомогенный катализ комплексами переходных металлов. Основные механизмы каталитического гидрирования олефинов. Способы активации водорода.

Типы гомогенных катализаторов гидрирования. Катализаторы, образующие моногидрид (M-H). Катализаторы, образующие дигидрид (MH₂). Катализаторы Уилкинсона. Методы получения катализаторов Уилкинсона. Механизм реакций восстановления с их участием. Гидрирование в присутствии катионных родиевых катализаторов. Катализаторы Крэбтри, Шрока-Осборна, Пфальтца. Асимметрическое гидрирование по Найори. Природа асимметрической индукции.

Гомогенное гидрирование диенов. Гомогенный катализ в реакциях с переносом водорода. Общее представление о механизмах каталитического гидросилилирования и гидроцианирования.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Номер раздела, темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов					Количество часов УСР	Форма контроля знаний
		Лекции	Практические занятия	Семинарские занятия	Лабораторные занятия	Иное		
1	2	3	4	5	6	7	8	98
1	Реакции комплексов переходных металлов, с σ-связанными лигандами	4	2		6		2	
1.1	Алкилпроизводные переходных металлов	1						Устный отчет по домашним заданиям
1.2	Винильные и арильные производные переходных металлов	2						Фронтальный письменный опрос
1.3 1.4	Ацилпроизводные переходных металлов. Гидриды металлов	1	2		6		2	Отчет по лабораторной работе Контрольная работа
2	Реакции комплексов переходных металлов с органическими лигандами, связанными более чем с одним атомом углерода	8	2		6		2	
2.1	Олефиновые комплексы переходных металлов	2						Фронтальный письменный опрос
2.2	Алкиновые комплексы переходных металлов	1						Устный отчет по домашним заданиям
2.3	η^3 -Аллильные комплексы переходных металлов.	2						Фронтальный письменный опрос
2.4	Металлациклические	1						Устный отчет

	соединения.							по домашним заданиям
2.5	Диенильные комплексы переходных металлов	1						Устный отчет по домашним заданиям
2.6	Ареновые комплексы переходных металлов	1	2		6		2	Отчет по лабораторной работе Контрольная работа
3	Реакции комплексов переходных металлов с σ- и π-связанными углеродсодержащими лигандами	4						
3.1 3.2	Карбонильные комплексы металлов. Каталитические процессы с участием CO	2						Фронтальный письменный опрос
3.3	Карбеновые и карбиновые комплексы переходных металлов	2						Устный отчет по домашним заданиям
4	Реакции гомогенного гидрирования, гидросилилирования и гидроцианирования, катализируемые комплексами переходных металлов	2						Фронтальный письменный опрос

ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рекомендуемая учебная литература

Основная

1. Коллмен, Дж. Металлоорганическая химия переходных металлов / Дж. Коллмен, Л. Хигедас, Дж. Нортон, Р. Финке. М.: Мир, 1989. Ч.1. 564 с. Ч.2. 650 с.
2. Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия / К. Эльшенбройх. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. 567 с.
3. Общая органическая химия / под ред. Д. Бартона, У.Д. Оллиса. Т.7: Металлоорганические соединения. М.: Химия, 1984. 567 с.
4. Колхаун, Х.М. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов / Х.М. Колхаун, Д. Холтон, Д. Томпсон, М. Твигг. М.: Химия, 1989. 564 с.

Дополнительная

5. Crabtree, R. H. The Organometallic Chemistry of the Transition Metals / R. H. Crabtree. USA: John Wiley & Sons, 2014. 504 p.
6. Bates, R. Organic Synthesis Using Transition Metals / R. Bates. USA: John Wiley & Sons, 2012. 454 p.
7. Spessard, G. O. Organometallic chemistry / G. O. Spessard, G. L. Miessler. Oxford: Oxford University Press; 2nd Ed., 2010. 752 p.
8. Tsuji, J. Transition Metal Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis / J. Tsuji. New York: John Wiley & Sons, 2000. 754 p.
9. Astruc, D. Organometallic Chemistry and Catalysis / D. Astruc, Berlin: Springer, 2007. 456 p.
10. Comprehensive Organometallic Chemistry III. London: Elsevier, 2007. 834 p.
11. Tsuji, J. Palladium Reagents and Catalysts – New Perspectives for the 21st Century / J. Tsuji. New York: John Wiley & Sons, 2004. 754 p.
12. Катализ в C₁-химии / под ред. В. Кайма. Л.: Химия, 1987. 734 с.
13. Катализ в промышленности / под ред. Б. Лич. Т. 1,2, М.: Мир, 1986. Т.1. 455 с. Т.2. 854 с.
14. Фельдблюм, В.Ш. Димеризация и диспропорционирование олефинов / В.Ш. Фельдблюм. М.: Химия, 1978. 754 с.

ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМЫХ СРЕДСТВ ДИАГНОСТИКИ

Для диагностики компетенций студентов могут быть рекомендованы следующие формы:

- контрольные работы;
- устные отчеты по домашним заданиям;
- фронтальный письменный опрос;
- отчеты по лабораторным работам;
- оценка работы в семестре по рейтинговой системе ;
- зачет

ПРОТОКОЛ СОГЛАСОВАНИЯ УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЫ УВО

Название учебной дисциплины, с которой требуется согласование	Название кафедры	Предложения об изменениях в содержании учебной программы учреждения высшего образования по учебной дисциплине	Решение, принятое кафедрой, разработавшей учебную программу (с указанием даты и номера протокола)
1. Органическая химия	органической химии	замечаний нет	Изменений не требуется 3.06.2016 № 11
2. Неорганическая химия	неорганической химии	замечаний нет	Изменений не требуется 09.04.2016 № 10
3. Физическая химия	физической химии	замечаний нет	Изменений не требуется 10.04.2016 № 9
4. Физические методы исследования в химии	неорганической химии	замечаний нет	Изменений не требуется 09.04.2016 № 10
5.			

ДОПОЛНЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ К УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЕ УВО

на ____/____ учебный год

№ п/п	Дополнения и изменения	Основание

Учебная программа пересмотрена и одобрена на заседании кафедры
_____ (протокол № ____ от _____ 201_ г.)
(название кафедры)

Заведующий кафедрой

_____ (ученая степень, ученое звание) _____ (подпись) _____ (И.О.Фамилия)

УТВЕРЖДАЮ
Декан факультета

_____ (ученая степень, ученое звание) _____ (подпись) _____ (И.О.Фамилия)