



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
ФГБОУ ВО «ИГУ»  
Кафедра физической и коллоидной химии



С Т В Е Р Ж Д А Ю  
Декан химического факультета, доц.  
А.И. Вильмс  
13 мая 2024 г.

Рабочая программа дисциплины Б1.В.ДВ.05.02

Наименование дисциплины:  
ХИМИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Направление подготовки: 04.03.01 – Химия,  
направленности – химия.

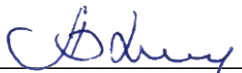
Квалификация выпускника – БАКАЛАВР

Форма обучения: *очная*

Согласовано с УМК\_химического  
факультета

Протокол № 4 от «13» мая 2024 г.

Председатель

  
А.И. Вильмс

Рекомендовано кафедрой физической и  
коллоидной химии:

Протокол № 9 «26» апреля 2024 г.

И.о. зав. кафедрой

  
Белых Л.Б.

Иркутск 2024 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

1	Цели и задачи дисциплины.....	4
2	Место дисциплины в структуре ОПОП.....	4
3	Требования к результатам освоения дисциплины.....	6
4	Содержание и структура дисциплины.....	7
4.1	Содержание дисциплины, структурированное по темам, с указанием видов учебных занятий и отведенного на них количества академических часов.....	7
4.2	Содержание учебного материала .....	9
4.3	Примерная тематика курсовых работ (проектов) ( <i>при наличии</i> ).....	14
5	Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины (модуля) .....	14
5.1	Основная литература .....	14
5.2	Дополнительная литература .....	15
5.3	Периодические издания (при необходимости) .....	15
5.4	Список авторских методических разработок.....	15
5.5	Базы данных, информационно-справочные и поисковые системы .....	15
6	Материально-техническое обеспечение дисциплины .....	16
6.1	Учебно-лабораторное оборудование: .....	16
6.2	Программное обеспечение .....	16
6.3	Технические и электронные средства.....	16
7	Образовательные технологии.....	16
8	Оценочные материалы для текущего контроля и промежуточной аттестации .....	17
8.1	Общие сведения .....	17
8.2	Демонстрационные варианты контрольных работ,.....	19
8.3	Демонстрационный вариант практического задания .....	23
8.4	Вопросы для собеседования .....	25
8.5	Планируемые результаты обучения для формирования компетенций .....	29
8.6	Программа оценивания контролируемых компетенций .....	30
8.7	Критерии оценивания результатов обучения.....	38

## ПЕРЕЧЕНЬ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

ВО – высшее образование;

з.е. – зачетная единица, равная 36 академическим часам;

ИДК – индикатор достижения компетенции;

Компетенция – (от лат. *competentia* «согласие; соразмерность» от *competere* «соответствовать, подходить») в рамках ФГОС ВО нестрого определенный термин, выражающий требование (требования) к результатам освоения программы бакалавриата выпускниками, освоившими программу бакалавриата, разрабатываемой и утверждаемой образовательной организации высшего образования самостоятельно в соответствии с ФГОС ВО; представлены в виде универсальных, общепрофессиональных и профессиональных компетенций;

МС – металлоорганические соединения;

Направленность – устанавливаемый образовательной организации высшего образования профиль программы бакалавриата, который соответствует направлению подготовки в целом или конкретизирует содержание программы бакалавриата в рамках направления подготовки путем ориентации ее на: область (области) профессиональной деятельности и сферу (сферы) профессиональной деятельности выпускников; тип (типы) задач и задачи профессиональной деятельности выпускников; при необходимости - на объекты профессиональной деятельности выпускников или область (области) знания;

ОПК – общепрофессиональные компетенции;

ОПОП – основная профессиональная образовательная программа;

Профиль – синоним направленности, в рамках ФГОС ВО написан в скобках по отношению к направленности;

ОС – оценочные средства;

ПА – промежуточная аттестация (форма);

ПК – профессиональные компетенции;

ПС – профессиональный стандарт;

РПД – рабочая программа дисциплины;

ТК – средства текущего контроля;

УК – универсальные компетенции;

ФГОС ВО – федеральный государственный образовательный стандарт высшего образования;

ЭИОС – электронная информационная образовательная система.

## 1 Цели и задачи дисциплины

Цель: усвоение фундаментальных знаний в области современной металлоорганической химии на примере соединений переходных металлов и представлений о ее тесной взаимосвязи со смежными областями науки: органической химией, катализом, материаловедением.

Задачи:

- 1 Обучить студентов теоретическим основам химии металлоорганических соединений.
- 2 Показать современные взгляды на металлоорганические соединения переходных металлов, взаимосвязь строения и типов реакционной способности соединений со связью металл-углерод, а также области возможного применения.
- 3 Закрепить необходимый понятийный аппарат важнейших разделов металлоорганической химии.
- 4 Показать способы использования теоретических основ химии металлоорганических соединений при решении конкретных химических задач.
- 5 Дать представление о роли и месте металлоорганической химии в профессиональной деятельности.

## 2 Место дисциплины в структуре ОПОП

Учебная дисциплина «Химия металлоорганических соединений» относится к дисциплинам по выбору части программы, формируемой участниками образовательных отношений (Б1.В.ДВ.05.02).

Курс металлоорганической химии входит в список химических курсов, предлагаемых университетами Европы и США, а также в ряде ведущих вузов России, таких как, например, МГУ, СПбГУ, НГУ. При подготовке данной рабочей программы были использованы программы следующих курсов: «Избранные главы металлоорганической химии», сост. проф. С.Н. Конченко, Новосибирский ГУ; «Химия элементоорганических соединений», ИФХЭ РАН; «Металлоорганическая химия», сост. Проф. Л.И. Ворончихина Тверской ГУ; «Organometallic Chemistry» Prof. George G. Stanley, Louisiana State University; «Organometallic Chemistry» Prof. Peter H.M. Budzelaar, Univ. of Manitoba; «Organometallic Chemistry» Prof. M.-Christina White, Harvard Univ.

Построение курса отражает современный уровень, на который вышла химия металлоорганических соединений, превратившись в раздел химии, поднявший на новый уровень как неорганическую, так и органическую химию, катализ. Частично химия металлоорганических соединений (МС) рассматривается в курсах органической химии,

неорганической химии, химии элементарноорганических соединений, 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 переходных элементов, бурное развитие которой происходило со второй половине XX, начала 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 студентов информацию о методах синтеза, химических и физических свойствах МС элементов. Кроме того, отдельное внимание уделено междисциплинарной роли МС. В курсе дается детальное обобщение 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, рассматривается роль МС в органическом синтезе, катализе и материаловедении. 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 химическом факультете ИГУ.

Для изучения данной учебной дисциплины необходимы знания, умения и навыки, формируемые предшествующими дисциплинами, а именно:

- «Иностранный язык» (Б1.О.05)
- «Общая химия. Химия неметаллов» (Б1.О.16),
- «Металлическая связь. Химия металлов» (Б1.О.17),
- «Органическая химия» (Б1.О.19),
- «Физическая химия. Химическая термодинамика» (Б1.О.24)
- «Физическая химия. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ» (Б1.О.25),
- «Высокомолекулярные соединения» (Б1.О.26),
- «Строение вещества» (Б1.О.29).

Перечень последующих учебных дисциплин и разделов блоков программы бакалавриата, для которых необходимы знания, умения и навыки, формируемые данной учебной дисциплиной:

- выполнения выпускных квалификационных работ и формирования профессиональных компетенций.

### 3 Требования к результатам освоения дисциплины

Процесс освоения дисциплины направлен на формирование компетенций (элементов следующих компетенций) в соответствии с ФГОС ВО и ОПОП ВО по направлению подготовки 04.03.01 «Химия», профиль: Химия; перечень компетенций, индикаторов их достижения и планируемые результаты обучения по дисциплине представлены в таблице ниже.

#### Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине, соотнесенных с индикаторами достижения компетенций

Компетенция	Индикаторы компетенций	Результаты обучения
<p><i>ПК-6</i> Способен применять основные естественнонаучные законы и закономерности развития химической науки при анализе полученных результатов</p>	<p><i>ИДК<sub>ПК-6.1</sub></i> Знает теоретические основы базовых химических дисциплин (неорганической, органической, аналитической, физической химии, химии высокомолекулярных соединений, химических основ биологических процессов.) и способы их использования при решении конкретных химических задач</p>	<p>Знать: основы теоретического описания различных типов связи металл-углерод, закономерности устойчивости МС в зависимости от природы металла и лиганда, основные типы реакций МС и их связь с электронной конфигурацией, основные классы МС переходных металлов, лигандов, основные типы реакционной способности МС, основные методы синтеза соединений со связью металл-углерод</p>
		<p>Уметь: ориентироваться в современной металлоорганической химии переходных металлов на уровне понимания основных проблем, решаемых этой наукой, и основных областей и вариантов использования МС в смежных областях и промышленности; применять и использовать полученные знания при обсуждении экспериментальных данных</p>
		<p>Владеть: понятийным аппаратом и теоретическими представлениями в области металлоорганической химии; представлениями о металлоорганических соединениях разных металлов, особенностях связей металл–углерод; представлениями о типах используемых лигандов в металлоорганической химии, основных реакция МС.</p>

#### 4 Содержание и структура дисциплины

Трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетных единицы, 72 часа.

Форма промежуточной аттестации: *зачет*

##### 4.1 Содержание дисциплины, структурированное по темам, с указанием видов учебных занятий и отведенного на них количества академических часов

№ п/п	Раздел дисциплины/темы	Семестр	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу обучающихся и трудоемкость (в часах)					Самостоятельная работа	Формы текущего контроля успеваемости; Форма промежуточной аттестации (по семестрам)
			Контактная работа преподавателя с обучающимися			КСР + консультации + КО	Самостоятельная работа		
			Лекции	Практические занятия					
				Всего	Из них практическая подготовка*				
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	
1	Введение в металлоорганическую химию	8	1	2	2	1	1	Проверка КР	
2	Карбонильные, фосфиновые и гидридные комплексы переходных металлов	8	2	2	2	2	4	Проверка КР	
3	Алкильные и арильные соединения переходных металлов	8	2	2	2	1	4	Опрос	
4	Карбеновые и карбиновые комплексы переходных металлов	8	2	1	1	1	4	Опрос	
5	Комплексы металлов с олефинами.	8	2	2	2	1	4	Опрос	

№ п/п	Раздел дисциплины/темы	Семестр	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу обучающихся и трудоемкость (в часах)					Самостоятельная работа	Формы текущего контроля успеваемости; Форма промежуточной аттестации (по семестрам)
			Контактная работа преподавателя с обучающимися			КСР + консультации + КО			
			Лекции	Практические занятия					
				Всего	Из них практическая подготовка*				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
6	Би- и полиядерные соединения переходных металлов.	8	1	-	-	1	-	Опрос	
7	Основные фундаментальные реакции	8	3	3	3	1	4	Проверка КР	
8	Основные синтетические подходы к металлоорганическим соединениям	8	2	1	1	1	4	Опрос	
9	Практическое применение металлоорганических соединений, методы анализа МС	8	1	3	3	2	4	Проверка КР. Опрос	
<b>Итого часов</b>			<b>16</b>	<b>16</b>	<b>16</b>	<b>11</b>	<b>29</b>	Зачет	

Примечание: КР – контрольная работа

*Контактная работа может быть аудиторной, внеаудиторной, а также проводиться в электронной информационно-образовательной среде.*

*Контактная работа при проведении учебных занятий по дисциплинам (модулям) включает в себя:*

*занятия лекционного типа (лекции и иные учебные занятия, предусматривающие преимущественную передачу учебной информации педагогическими работниками организации и (или) лицами, привлекаемыми организацией к реализации образовательных программ на иных условиях, обучающимся), занятия семинарского типа (семинары, практические занятия, практикумы, лабораторные работы, коллоквиумы и иные аналогичные занятия), групповые консультации,*

*индивидуальную работу обучающихся с педагогическими работниками организации и (или) лицами, привлекаемыми организацией к реализации образовательных программ на иных условиях (в том числе индивидуальные консультации);*

*иную контактную работу (при необходимости), предусматривающую групповую или индивидуальную работу обучающихся с педагогическими работниками организации и (или) лицами, привлекаемыми организацией к реализации образовательных программ на иных условиях, определяемую организацией самостоятельно.*



## 4.2 Содержание учебного материала

### 4.2.1 Содержание разделов и тем дисциплины

#### *1. 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. Правило 18(8) электронов и его применение при прогнозировании устойчивости и реакционной способности МС.

#### *2. Карбонильные, фосфиновые и гидридные комплексы переходных металлов*

Классификация металлоорганических соединений переходных металлов по типу лигандов, координированных с металлом. Соединения переходных металлов с основаниями Льюиса: М-Х, М-О, М-S, М-N.

Основные типы карбониллов металлов. Методы синтеза, строение и реакции. Природа связи металл-карбонил. Практическое применение карбониллов металлов.

Соединения переходных металлов с фосфорорганическими соединениями. Методы синтеза, строение и реакции. Природа связи металл-фосфор.

Гидридные комплексы 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. Взаимные превращения водородных комплексов и органических соединений переходных металлов. Роль водородных комплексов в металлоорганическом синтезе и катализе.

#### *3. Алкильные и арильные соединения переходных металлов*

Связь металл - углерод как основной отличительный элемент металло-органических соединений: степень ионности и ковалентности связей С-М. Методы синтеза, строение и реакции. Взаимные превращения алкильных комплексов и органических соединений переходных металлов. Роль алкильных и арильных комплексов в металлоорганическом синтезе и катализе.

#### *4. Карбеновые и карбиновые комплексы переходных металлов*

Карбеновые комплексы переходных металлов. Электронное строение. Карбеновые комплексы Фишера. Карбеновые комплексы Шрока. Реакции карбеновых комплексов Фишера, депротонирование связей С-Н. Роль карбеновых комплексов в катализе (метатезис олефинов). Использование в тонком органическом синтезе. Карбиновые комплексы

переходных металлов. Синтез карбиновых комплексов действием кислот Льюиса на карбеновые комплексы Фишера. Комплексы переходных металлов.

#### *5. Комплексы металлов с олефинами*

Типы комплексов с линейными и циклическими моно- и полиолефинами. Методы получения, строение, свойства. Природа связи олефина с металлом. Роль олефиновых комплексов в катализе. Ацетиленовые комплексы. Типы ацетиленовых комплексов. Методы получения, строение, свойства. Моно- и биметаллические комплексы. Аллильные комплексы.

Типы аллильные комплексов. Методы синтеза, строение, реакции. Роль в катализе.

Циклопентадиенильные комплексы. Типы комплексов. Строение. Металлоцены: ферроцен, никелецен, кобальтоцен. Синтез. Реакционная способность Циклопентадиенильные производные титана и циркония. Типы комплексов. Ареновые комплексы. Типы ареновых комплексов. Методы получения и реакции.

#### *6. Би- и полиядерные соединения переходных металлов*

Методы синтеза и реакции образования моно- и полиядерных МС Основные свойства связи М-М.

#### *7. Основные фундаментальные реакции*

Лигандное замещение. Окислительное присоединения и восстановительное элиминирование. Внутримолекулярное внедрение и элиминирования. Механизмы данных реакций. Атака по координированным лигандам, краткий обзор.

#### *8. 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, 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. Другие методы.

#### *9. Практическое применение металлоорганических соединений, методы анализа МС*

Металлоорганические соединения в катализе, материаловедении. ЯМР-спектроскопии в исследовании строения и реакционной способности МС. Масс-спектрометрия. Метод рентгеноструктурного анализа (РСА).

## 4.2.2 Перечень практических занятий

№№ п/п	№ раздела и темы дисциплины (модуля)	Наименование семинаров, практических и лабораторных работ	Трудоёмкость (час.)		Оценочные средства	Формируемые компетенции
			Все-го	Из них практическая подготовка		
1	2	3	4	5	6	7
1	1. Введение в металлоорганическую химию	Правило 8/18 электронов	2	2	Проверка КР	ПК-6
2	2. Карбонильные, фосфиновые и гидридные комплексы переходных металлов	Карбонильные, фосфиновые и гидридные комплексы переходных металлов и их роль в каталитическом органическом синтезе	2	2	Проверка КР	ПК-6
3	3. Алкильные и арильные соединения переходных металлов	Алкильные и арильные соединения переходных металлов и их роль в каталитическом органическом синтезе	2	2	Устная беседа. Опрос.	ПК-6
4	4. Карбеновые и карбиновые комплексы переходных металлов	Карбеновые и карбиновые комплексы переходных металлов, особенности структуры и роль в катализе	1	1	Устная беседа. Опрос.	ПК-6
5	5. Комплексы металлов с олефинами.	Комплексы металлов с олефинами.	2	2	Устная беседа. Опрос.	ПК-6
6	7. Основные фундаментальные реакции	Окислительное присоединения и восстановительное элиминирование. Внутримолекулярное внедрение и элиминирования. Механизмы данных реакций.	3	3	Проверка КР	ПК-6
7	8. Основные синтетические подходы к металлоорганическим соединениям	Рассмотрение подходов к синтезу ряда соединений	1	1	Устная беседа. Опрос.	ПК-6
8	9. Практическое применение металлоорганических соединений, методы анализа МС	Применение МС в катализе и материаловедении	3	3	Проверка КР; устная беседа по отчету по результатам работы с	ПК-6

№№ п/п	№ раздела и темы дисциплины (модуля)	Наименование семинаров, практических и лабораторных работ	Трудоемкость (час.)		Оценочные средства	Формируемые компетенции
			Все- го	Из них практическая подготовка		
1	2	3	4	5	6	7
					научной литературой	

#### 4.2.3 Перечень тем (вопросов), выносимых на самостоятельное изучение самостоятельной работы студентов

№ п/п	Тема	Задание	Формируемая компетенция	Код ИДК
1	Введение в металлоорганическую химию	Подготовка к устной беседе (см. вопросы текущего контроля). Выполнение практических заданий.	ПК-6	ИДК <sub>ПК-6.1</sub>
2	Карбонильные, фосфиновые и гидридные комплексы переходных металлов	Подготовка к устной беседе (см. вопросы текущего контроля). Выполнение практических заданий.	ПК-6	ИДК <sub>ПК-6.1</sub>
3	Алкильные и арильные соединения переходных металлов	Подготовка к устному опросу (см. вопросы текущего контроля). Выполнение практических заданий.	ПК-6	ИДК <sub>ПК-6.1</sub>
4	Карбеновые и карбиновые комплексы переходных металлов	Подготовка к устному опросу (см. вопросы текущего контроля). Выполнение практических заданий.	ПК-6	ИДК <sub>ПК-6.1</sub>
5	Комплексы металлов с олефинами.	Подготовка к устному опросу (см. вопросы текущего контроля). Выполнение практических заданий.	ПК-6	ИДК <sub>ПК-6.1</sub>
6	Основные фундаментальные реакции	Подготовка к устной беседе (см. вопросы текущего контроля). Выполнение практических заданий.	ПК-6	ИДК <sub>ПК-6.1</sub>
7	Основные синтетические подходы к металлоорганическим соединениям	Подготовка к устному опросу (см. вопросы текущего контроля). Выполнение практических заданий.	ПК-6	ИДК <sub>ПК-6.1</sub>
8	Практическое применение	Подготовка к устной беседе (см. вопросы текущего	ПК-6	ИДК <sub>ПК-6.1</sub>

№ п/п	Тема	Задание	Формируемая компетенция	Код ИДК
	металлоорганических соединений, методы анализа МС	контроля). Выполнение практических заданий.		

#### 4.2.4 Методические указания по организации самостоятельной работы студентов

Самостоятельная работа студентов, связанная с закреплением теоретического материала в виде решения задач и подготовки к устным опросам и беседам проводится во внеаудиторное время.

Структура отчета по результатам работы с научной литературой:

- 1 Цель работы.
- 2 Теоретическая часть (какие металлоорганические соединения как и зачем синтезировались, какие методы использовались для подтверждения их состава и структуры, каково практическое применение описанных в работе соединений)
- 3 Вывод (на основе полученных результатов).

#### 4.2.5 План внеаудиторной самостоятельной работы обучающихся по дисциплине

Семестр	Название раздела, темы	Самостоятельная работа обучающихся			Оценочное средство	Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы
		Вид самостоятельной работы	Сроки выполнения	Затраты времени (час.)		
8	Введение в металлоорганическую химию	Выполнение практических заданий. Подготовка решений по практическим заданиям.		1	Устная беседа; проверка практических заданий по теме	Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия. - Москва : Бином., 2014..
8	Карбонильные, фосфиновые и гидридные комплексы переходных металлов	Выполнение практических заданий. Подготовка решений по практическим заданиям.		4	Устная беседа; проверка практических заданий по теме	Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия. - Москва : Бином., 2014..
8	Алкильные и арильные соединения переходных металлов	Выполнение практических заданий		4	Опрос	Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия. - Москва : Бином., 2014..
8	Карбеновые и карбиновые комплексы переходных металлов	Выполнение практических заданий»		4	Опрос	Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия. - Москва : Бином., 2014..
8	Комплексы металлов с олефинами.	Выполнение практических заданий»		4	Опрос	Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия. - Москва : Бином., 2014..

Семестр	Название раздела, темы	Самостоятельная работа обучающихся			Оценочное средство	Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы
		Вид самостоятельной работы	Сроки выполнения	Затраты времени (час.)		
8	Основные фундаментальные реакции	Выполнение практических заданий. Подготовка решений по практическим заданиям.		4	Устная беседа; проверка практических заданий по теме	Эльшенбройх, К. <i>Металлоорганическая химия</i> . - Москва : Бином., 2014..
8	Основные синтетические подходы к металлоорганическим соединениям	Выполнение практических заданий		4	Опрос	Эльшенбройх, К. <i>Металлоорганическая химия</i> . - Москва : Бином., 2014.. Быков, М.В. <i>Катализаторы на основе комплексов переходных металлов: синтезы прекурсоров на основе палладия и никеля</i> / М. В. Быков, Д. С. Суслов, В. С. Ткач . - Иркутск : Изд-во ИГУ, 2014.
8	Практическое применение металлоорганических соединений, методы анализа МС	Подготовка решений по практическим заданиям. Подготовка отчета по результатам работы с научной литературой		4	Устная беседа; проверка практических заданий по теме ; проверка отчета по результатам работы с научной литературой	Подобранная преподавателем научная литература
Общая трудоемкость самостоятельной работы по дисциплине (час)				29		
Бюджет времени самостоятельной работы, предусмотренный учебным планом для данной дисциплины (час)				29		

### 4.3 Примерная тематика курсовых работ (проектов) (при наличии)

*Не предусмотрено.*

## 5 Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины (модуля)

### 5.1 Основная литература

- 1 Эльшенбройх, К. *Металлоорганическая химия* [Электронный ресурс] / К. Эльшенбройх. - Москва : Бином. Лаборатория знаний, 2014. - 746 с. : ил. - (Химия). - Режим доступа: ЭБС "Издательство "Лань". - Неогранич. доступ. - Библиогр.: с.

681-703, библиогр. в предисл. - Предм. указ.: с. 720-740. - Авт. указ.: с. 704-719. - ISBN 978-5-9963-1332-7. - Пер. изд.: Organometallic chemistry / C. Elschenbroich. 2008.

## 5.2 Дополнительная литература

- 1 Катализаторы на основе комплексов переходных металлов: актуальные проблемы и примеры их эффективного решения [Текст] : учеб. пособие / В. С. Ткач, Д. С. Суслов ; Иркутский гос. ун-т, Хим. фак. - Иркутск : Изд-во ИГУ, 2011. - 148 с. : граф., портр. ; 21 см. - Библиогр. в конце разд. -
- 2 Быков, М.В. Катализаторы на основе комплексов переходных металлов: синтезы прекурсоров на основе палладия и никеля [Текст] : учеб. пособие / М. В. Быков, Д. С. Суслов, В. С. Ткач ; рец.: Л. О. Ниндакова, Б. Н. Баженов ; Иркутский гос. ун-т, Хим. фак. - Иркутск : Изд-во ИГУ, 2014. - 109 с. ; 20 см. - Библиогр. в конце глав. - ISBN 978-5-9624-1114-9
- 3 Титова, Ю. Ю. Комплексы никеля в органическом синтезе и катализе [Текст] : учеб. пособие : в 2 ч. / Ю. Ю. Титова, Ф. К. Шмидт ; рец.: А. В. Рохин, В. В. Смирнов ; Иркутский гос. ун-т, Хим. фак. - Иркутск : Изд-во ИГУ, 2014. - 20 см. - ISBN 978-5-9624-1132-3. Ч. 1 : Характеристика никеля как элемента и основные соединения никеля, используемые в синтезе и катализе. - 2014. - 85 с. : ил. - Библиогр.: с. 84-85. - ISBN 978-5-9624-1133-0



## 5.3 Периодические издания (при необходимости)

—

## 5.4 Список авторских методических разработок

—

## 5.5 Базы данных, информационно-справочные и поисковые системы

- 1 <http://icchair.niic.nsc.ru/files.shtml>. Данный интернет источник – сайт Новосибирского государственного университета (Кафедра неорганической химии), на котором представлены лекции С. Н. Конченко по металлоорганической химии, программа курса и литература
- 2 [https://www.lsu.edu/science/chemistry/people/contact\\_pages/Professors/stanley.php](https://www.lsu.edu/science/chemistry/people/contact_pages/Professors/stanley.php) (копия: [http://organicheskii.narod.ru/Organometallic\\_chemistry\\_lectures-George\\_Stanley-.pdf](http://organicheskii.narod.ru/Organometallic_chemistry_lectures-George_Stanley-.pdf)). Данный интернет источник – сайт Louisiana State University,

на котором представлены лекции Prof. George G. Stanley по металлоорганической химии

- 3 <https://home.cc.umanitoba.ca/~budzela/CHEM4680/CHEM4680.html>. Данный интернет источник – сайт Univ. of Manitoba, на котором представлены лекции Prof. Peter H.M. Budzelaar по металлоорганической химии

## **6 Материально-техническое обеспечение дисциплины**

### **6.1 Учебно-лабораторное оборудование:**

Помещения для проведения лекционных и лабораторных занятий, укомплектованные необходимым оборудованием, приборной базой и реактивами, а именно:

- аудитории, оснащенные мультимедийными средствами, для проведения аудиторных и практических занятий (ауд. 303, 402, 426); ауд. 5, 402, 426 оборудованы мультимедийными проекторами (InFocus IN 105 (3D Ready), настенными экранами, ноутбуками Samsung NP 300T5A-A0FRU.
- компьютерный класс кафедры физической и коллоидной химии (ауд. 303). Общее количество единиц вычислительной техники – 3. Имеется локальная сеть.

### **6.2 Программное обеспечение**

—

### **6.3 Технические и электронные средства**

—

## **7 Образовательные технологии**

В процессе изучения дисциплины «Химия металлоорганических соединений» читаются лекции, проводятся практические (семинарские) занятия и контрольные работы, разбор конкретных ситуаций с использованием пассивных, активных и интерактивных форм обучения.

Активные формы обучения. На практических занятиях, которые составляют около половины от контактной работы, каждый студент выполняет практические задания индивидуально, выполняет контрольные работы по темам указанным преподавателем. Такой вид организации обучения способствует приобретению навыков самостоятельного ведения работ. Подготовка отчетов по работе с научной литературой формирует умение проводить анализ результатов с учетом общих закономерностей, формулируемых в рамках химии



металлоорганических соединений, грамотно формулировать выводы. В ходе обучения используются презентации с использованием различных вспомогательных средств: доски, видеослайдов, постеров, применяется активное использование технических средств, в том числе раздаточного и дидактического материала в виде таблиц, слайдов, учебных фильмов, видеоклипов, видеотехники, с помощью которых иллюстрируется изучаемый материал

Закрепление теоретических положений «Химия металлоорганических соединений» проводится в виде интерактивного обучения – интенсивное использование индивидуальных заданий (домашние контрольные задания самодиагностического или творческого характера), а также обратной связи для актуализация полученного на лекции содержания (участникам (в произвольном порядке) предлагается высказаться по поводу прослушанной информации), размещении материалов презентаций в ЭИОС.

#### **Наименование тем занятий с использованием интерактивных форм обучения:**

№	Тема занятия	Вид занятия	Форма / Методы интерактивного обучения	Кол-во часов
	Правило 8/18 электронов	практические	Групповая дискуссия	2
	Карбонильные, фосфиновые и гидридные комплексы переходных металлов и их роль в каталитическом органическом синтезе	практические	Групповая дискуссия	2
	Окислительное присоединения и восстановительное элиминирование. Внутримолекулярное внедрение и элиминирования. Механизмы данных реакций.	практические	Групповая дискуссия	4
	Применение МС в катализе и материаловедении	практические	Групповая дискуссия	4
<b>Итого часов</b>				<b>12</b>

## **8 Оценочные материалы для текущего контроля и промежуточной аттестации**

### **8.1 Общие сведения**

Оценочные средства (ОС):

Оценочные средства текущего контроля формируются в соответствии с Положением о балльно-рейтинговой системе университета. Назначение оценочных средств текущего контроля - выявить у обучающихся сформированность компетенций: ПК-6.1.

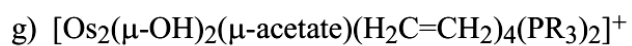
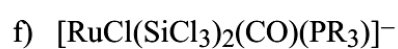
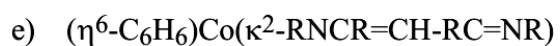
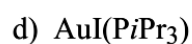
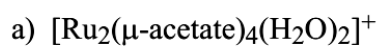
Материалы для проведения текущего и промежуточного контроля знаний студентов представлены в таблице:

№	Вид контроля	Контролируемые темы (разделы)	Компетенции, компоненты которых контролируются
1	Собеседование. Контрольная работа	1. Введение в металлоорганическую химию	ОПК-6.1
2	Собеседование. Контрольная работа	2. Карбонильные, фосфиновые и гидридные комплексы переходных металлов	ОПК-6.1
3	Собеседование	3. Алкильные и арильные соединения переходных металлов	ОПК-6.1
4	Собеседование	4. Карбеновые и карбиновые комплексы переходных металлов	ОПК-6
5	Собеседование	5. Комплексы металлов с олефинами.	ОПК-6
6	Собеседование. Контрольная работа	7. Основные фундаментальные реакции	ОПК-6
7	Собеседование	8. Основные синтетические подходы к металлоорганическим соединениям	ОПК-6
8	Собеседование. Контрольная работа	9. Практическое применение металлоорганических соединений, методы анализа МС	ОПК-6

## 8.2 Демонстрационные варианты контрольных работ,

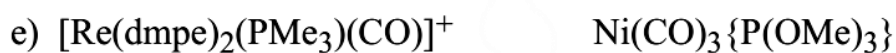
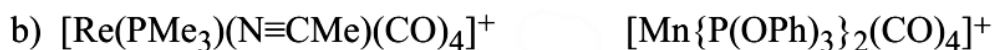
Демонстрационный вариант контрольной работы №1

Нарисуйте структуру, отражающую геометрию металлокомплексного соединения как можно более точно и произведите подсчет электронов.



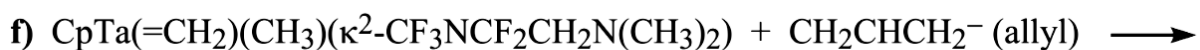
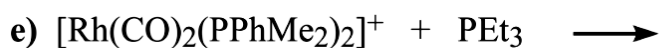
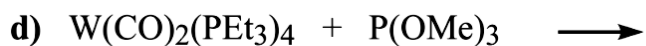
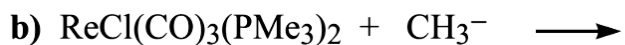
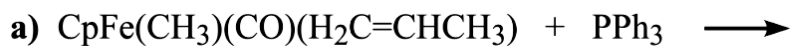
Демонстрационный вариант контрольной работы №2

У какого из представленной пары соединений частота колебаний карбонильной группы будет выше. Коротко опишите ваши рассуждения в каждом случае.



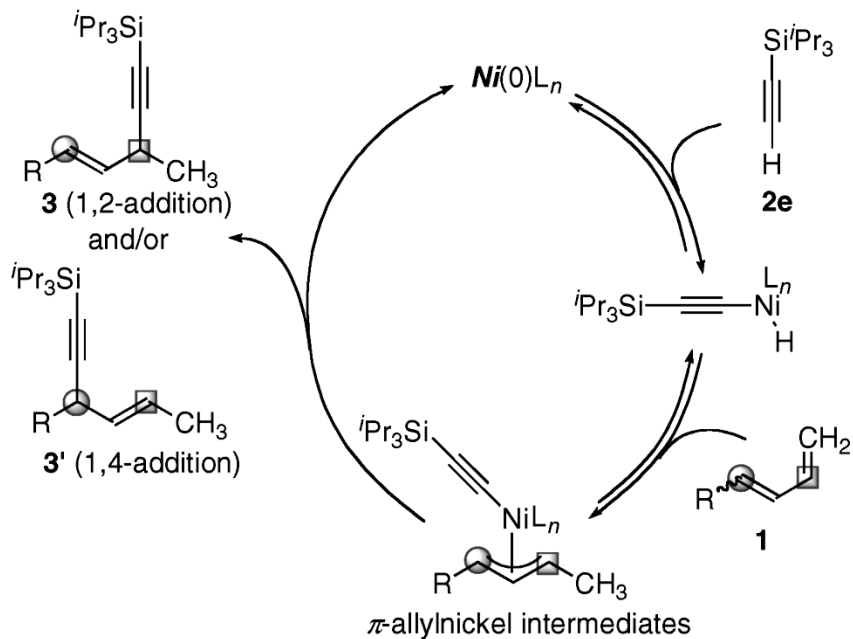
Демонстрационный вариант контрольной работы №3

Нарисуйте продукт реакции лигандного замещения. Какой механизм вы предполагаете: ассоциативный или диссоциативный? Почему?

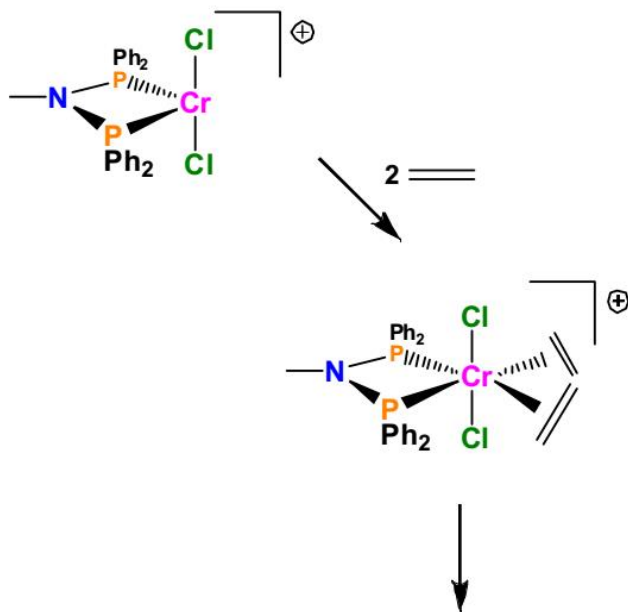


Демонстрационный вариант контрольной работы №4

Назовите стадии каталитического цикла, предложенного авторами статьи



Предложите механизм тримеризации этилена на хромовом катализаторе:



### 8.3 Демонстрационный вариант практического задания

Ниже представлен демонстрационный вариант статьи для анализа студентами в качестве практического задания

J|A|C|S  
COMMUNICATIONS

Published on Web 09/10/2009

## Chelating N-Heterocyclic Carbene Alkoxide as a Supporting Ligand for Pd<sup>III/IV</sup> C–H Bond Functionalization Catalysis

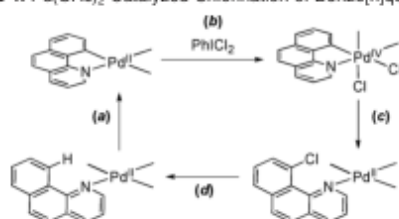
Polly L. Arnold,<sup>\*†</sup> Melanie S. Sanford,<sup>\*‡</sup> and Stephen M. Pearson<sup>†</sup>

School of Chemistry, University of Edinburgh, Edinburgh, United Kingdom EH9 3JJ, and Department of Chemistry, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan 48109-1055

Received July 10, 2009; E-mail: Polly.Arnold@ed.ac.uk; mssanford@umich.edu

Palladium(IV) complexes have been proposed as key intermediates in the catalytic ligand-directed functionalization of arene and alkane C–H bonds.<sup>1</sup> The best current methods for CH halogenation reactions of this type employ Pd(OAc)<sub>2</sub> as a catalyst in conjunction with a terminal oxidant such as PhICl<sub>2</sub> or an *N*-halosuccinimide.<sup>2</sup> In the proposed Pd<sup>II</sup>/Pd<sup>IV</sup> cycle for these transformations, ligand-directed C–H activation (step a in Scheme 1) is followed by oxidation of Pd<sup>II</sup> to Pd<sup>IV</sup> in the presence of a strong oxidant (step b). The resulting Pd<sup>IV</sup> complex can then undergo C–Cl bond-forming reductive elimination (step c) to generate the product. Recently, similar Pd<sup>IV</sup> or closely related dimeric Pd<sup>III</sup> intermediates have been proposed in many different Pd-catalyzed reactions, including C–H functionalizations, amino functionalizations of alkenes, the construction of cyclopropanes from enynes, and the aryl halogenation of olefins.<sup>3</sup>

**Scheme 1.** Pd(OAc)<sub>2</sub>-Catalyzed Chlorination of Benzo[*h*]quinoline<sup>4</sup>



<sup>a</sup> (a) Ligand-directed C–H activation; (b) oxidation of Pd<sup>II</sup> to Pd<sup>IV</sup> by PhICl<sub>2</sub>; (c) C–Cl bond-forming reductive elimination; (d) ligand exchange.

While Pd<sup>IV</sup>-catalyzed processes are efficient and selective for certain classes of substrates, significant challenges remain in this field. In particular, the development of novel catalysts with enhanced activity, broader scope, and chiral ligand environments would be highly desirable. However, catalyst design for this mechanistic manifold has been extremely limited due to the relatively small subset of ancillary ligands (predominantly sp<sup>2</sup> N-donors and carboxylates)<sup>4,5</sup> that are known to support high oxidation state Pd centers. This Communication describes the first implementation of robust, modular chelating N-heterocyclic carbene ligands for Pd<sup>IV</sup>-catalyzed processes.

Several key features must be considered in the design of ancillary ligands for these oxidative transformations. First, suitable ligands should be strong  $\sigma$ -donors (it is unlikely that a d<sup>6</sup> Pd<sup>IV</sup> center has orbitals low enough in energy to accept electrons via  $\pi$ -donation) and sufficiently bulky and/or chelating to help stabilize the higher palladium oxidation states.<sup>4,5</sup> Second, the ligands must be resistant to decomposition under the highly oxidizing reaction conditions. Third, it is essential that the supporting ligands do not participate in reductive elimination reactions that compete with functionalization of the desired substrate. Finally, the ideal ancillary ligands would be modular, in order to facilitate the design of new catalysts for regio- and stereoselective reactions.<sup>6</sup>

<sup>†</sup> University of Edinburgh.

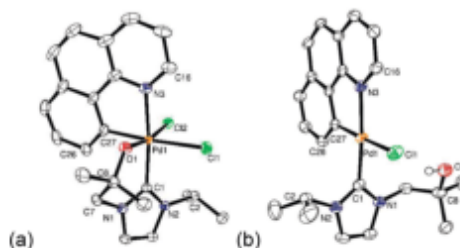
<sup>‡</sup> University of Michigan.

The Arnold group has previously used N-heterocyclic carbene (NHC) ligands functionalized with tethered anionic alkoxy or amido groups to stabilize high oxidation state metal cations.<sup>7</sup> Such ligands are attractive candidates for accessing the target Pd<sup>IV</sup> species because NHC–Pd<sup>II</sup> complexes are known to be stable in acidic reaction media and in the presence of strong oxidants.<sup>8</sup> Based on these considerations, we set out to synthesize Pd<sup>II</sup> complexes containing chelating carbene ligands that could participate in key steps of the catalytic cycle in Scheme 1.

Complex **1**, PdL(bzq) (L = OCMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(1-C(NCHCHN<sup>i</sup>Pr))); bzq = benzo[*h*]quinoline (eq 1), can be envisioned as the product of ligand-directed C–H activation (step a in Scheme 1). Here, it was prepared in 88% yield by treatment of [Pd(bzq)Cl]<sub>2</sub><sup>9b</sup> with KL<sup>9b</sup> in THF at –35 °C. It is an orange solid and has been fully characterized. The metal-bound carbene is evident in the <sup>13</sup>C NMR spectrum from the deshielded resonance at 174.1 ppm.



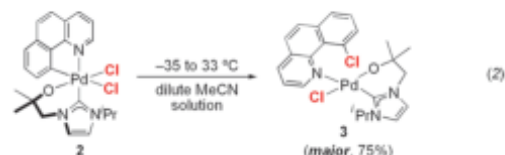
Treatment of **1** with equimolar PhICl<sub>2</sub> in MeCN-*d*<sub>3</sub> at –35 °C results in the oxidative addition of two chloride ligands to the Pd center to give **2** (eq 1), step b in Scheme 1. Rapid, essentially quantitative formation of **2** can be observed by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. Complex **2** is stable in the solid state for at least one week and has been fully characterized. The resonance for the proton on C16 (Figure 1a) is shifted to higher frequency (9.80 ppm), and the carbene resonance is now observed at 150.6 ppm in the <sup>13</sup>C NMR spectrum. To the best of our knowledge, **2** is the first Pd<sup>IV</sup>–NHC and also the first isolated Pd<sup>IV</sup> alkoxide.



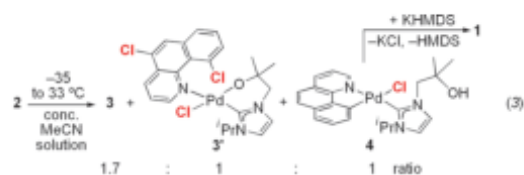
**Figure 1.** Molecular structure of **2** (a) and **4** (b). Ellipsoids drawn at the 50% probability level. Hydrogen atoms except alcohol omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (deg): for **2**, Pd1–C1 1.993(2), Pd1–O1 1.993(1), Pd1–N3 2.105(2), Pd1–C27 2.045(2), Pd1–C11 2.464(2), Pd1–C12 2.342(1), C27–Pd1–C1–N1 60.4(2); for **4**: Pd1–C1 1.981(3), Pd1–N3 2.085(3), Pd1–C27 2.000(3), Pd1–C11 2.413(4), C27–Pd1–C1–N1 92.8(2).

Single crystals of **2** suitable for X-ray analysis were grown by diffusion of pentanes into an acetone solution of **2** at  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; the molecular structure is shown in Figure 1a. The palladium center in **2** is approximately octahedral. The Pd–C<sub>carbene</sub> bond is long (1.981(3) Å), and comparison of the Pd–C<sub>carbene</sub>, Pd–O, and Pd–Cl distances with those in a handful of other Pd<sup>IV</sup> complexes suggests that they are also long in **2**.<sup>4,5,10</sup> In accordance with significant steric congestion at the octahedral metal center. The high-frequency chemical shift of the proton on C26 in the <sup>1</sup>H NMR spectrum of **2** (6.12 ppm) as well as nOe interactions between it and the isopropyl and methyl protons on the alkoxy-carbene ligand suggest that the solid-state structure is retained in solution.

While **2** is stable at  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  in acetonitrile and at room temperature in the solid state, we were delighted to find that it undergoes C–Cl bond-forming reductive elimination upon warming in solution. As shown in eq 2, warming a  $5.3 \times 10^{-4}\text{ M}$  solution of **2** in MeCN from  $-30$  to  $33\text{ }^{\circ}\text{C}$  over 24 h afforded yellow **3** as the major product in 75% isolated yield. This represents a rare example of directly observable carbon–halogen bond-forming reductive elimination from a Pd<sup>IV</sup> complex.<sup>9</sup> Notably, we did not detect reductive elimination products containing the carbene ligand under any conditions. This is remarkable because many side reactions (e.g., C<sub>carbene</sub>–C<sub>bsp</sub>, C<sub>bsp</sub>–O, or C<sub>carbene</sub>–Cl bond-forming reductive elimination) are possible in this system.

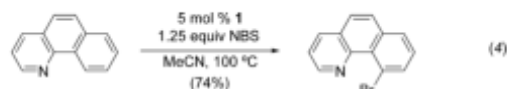


Interestingly, changing the reaction concentration had a significant impact on the products resulting from thermal decomposition of **2**. When the reaction was conducted at a higher concentration ( $1.1 \times 10^{-2}\text{ M}$ ), product **3** was formed as only 46% of total Pd-containing products, along with equimolar quantities of **4** and a complex assigned as **3'** (eq 3). The ratio of these two products was readily determined by integration of the diagnostic <sup>1</sup>H NMR resonances for the proton vicinal to N3 (9.03 and 9.42 ppm, respectively), and **4** was further characterized by single-crystal X-ray analysis; the structure is shown in Figure 1b. Complex **4** can also be converted back to **1** by the addition of base, for example KHMDS (see SI). The formation of **3'** and **4** suggests that intermolecular decomposition pathways (presumably involving electrophilic aromatic substitution on the bzq ligand and protonolysis of the alkoxy) can be competitive for Pd<sup>IV</sup> complex **2** under some conditions. This is particularly interesting because intramolecular C–X bond-forming reductive elimination from Pd<sup>IV</sup> has typically been assumed to be fast in such systems.<sup>4,5</sup>



The data presented herein suggests that **1** could be a viable supporting ligand for catalytic halogenation reactions involving Pd<sup>IV</sup> intermediates. Due to the low thermal stability of PhICl<sub>2</sub>,<sup>2</sup> we examined the activity of **1** in directed C–H bromination used *N*-bromosuccinimide as the electrophilic halogenating reagent. We were pleased to find that **1** is an effective precatalyst for the bromination of benzo[*h*]quinoline, providing 10-bromobenzo[*h*]quinoline in 74% yield after 48 h at  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  in MeCN (eq 4). Other arylpyridine derivatives also undergo *ortho*-bromination in good yield with this catalyst, and two

additional Pd<sup>IV</sup> bromide complexes relevant to the catalytic systems have also been characterized (see SI). Notably, these reactions are slow relative to those catalyzed by Pd(OAc)<sub>2</sub>, which are complete within 12 h under identical conditions. This is not unexpected since the current system was optimized for the stabilization of Pd<sup>IV</sup>, and cyclopalladation (typically the rate-determining step) is expected to be sluggish at a more electron-rich Pd<sup>II</sup> center.<sup>11</sup> Importantly, at the end of catalytic reactions, no protonated/unbound carbene ligand was observed by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy (see SI for details), suggesting the stability of the Pd–carbene bond to prolonged heating under oxidizing conditions.



In conclusion, this Communication describes the synthesis of a new Pd<sup>IV</sup> complex that undergoes C–Cl bond-forming reductive elimination and serves as an effective precatalyst for the selective halogenation of C–H bonds. Complex **2** is, to the best of our knowledge, the first example of a Pd<sup>IV</sup>–NHC or Pd<sup>IV</sup>–alkoxide adduct. The complex contains tunable ligands that appear to be inert to the strongly oxidizing reaction conditions, implying that related systems that can impart regio- or stereocontrol over the C–H functionalization reaction should be accessible. Investigation into the use of the pendant alcohol to facilitate substrate activation, the use of other oxidants, and the design of asymmetric ligand structures is ongoing and will be reported in due course.

**Acknowledgment.** We thank EaStCHEM, the UK EPSRC (studentship for S.M.P.), and the US NSF (CHE-0754639) for funding. We thank Dr. J. Kampf for help with crystallography.

**Supporting Information Available:** Full experimental details and X-ray crystallographic data (PDF, CIF). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## References

- (1) (a) Daugulis, O.; Zaitsev, V. G.; Shabashov, D.; Pham, Q. N.; Lazareva, A. *Synlett* **2006**, 3382. (b) Yu, J. Q.; Giri, R.; Chen, X. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 4041. (c) Dick, A. R.; Sanford, M. S. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2439. (d) Yoneyama, T.; Crabtree, R. H. *J. Mol. Catal. A* **1994**, *108*, 35.
- (2) With PhICl<sub>2</sub> and *N*-bromosuccinimides: (a) Kalyani, D.; Dick, A. R.; Anani, W. Q.; Sanford, M. S. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 11483. (b) Kokama, H.; Katsumura, T.; Nishida, T.; Hino, T.; Tsubota, K. US Patent 2003181759, 2003 [*Chem. Abstr.* **2001**, J35 344284]. With XOAc: Li, J. J.; Giri, R.; Yu, J. Q. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6979.
- (3) For some recent examples, see: (a) Deprez, N. R.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11234. (b) Powers, D. C.; Ritter, T. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 302. (c) Lyons, T. W.; Sanford, M. S. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3211. (d) Muniz, K.; Hovelmann, C. H.; Streuff, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 763. (e) Kalyani, D.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2150. (f) Li, Y.; Song, D.; Dong, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2962. (g) Liu, G.; Stahl, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7179.
- (4) Carty, A. J. In *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*; Negishi, E.-i., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, 2002; Vol. 1, p 189, and references therein.
- (5) (a) Racowski, J. M.; Dick, A. R.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10974. (b) Ball, N. D.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3796. (c) Furuya, T.; Ritter, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10060. (d) Whitfield, S. R.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15142.
- (6) (a) Asymmetric Pd-catalyzed C–H functionalization: Shi, B. F.; Mangel, N.; Zhang, Y. H.; Yu, J. Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4882. (b) An asymmetric Pd<sup>IV</sup>-catalyzed process: Tsujihara, T.; Takenaka, K.; Onitsuka, K.; Hatanaka, M.; Sasai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3452.
- (7) (a) Arnold, P. L.; Casely, I. J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3599. (b) Arnold, P. L.; Mungar, S. A.; Blake, A. J.; Wilson, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5981.
- (8) (a) Meyer, D.; Taige, M. A.; Zeller, A.; Hohlfield, K.; Ahrens, S.; Strasser, T. *Organometallics* **2009**, *28*, 2142, and references therein. (b) Viciu, M. S.; Stevens, E. D.; Petersen, J. L.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2004**, *23*, 3752.
- (9) (a) Pugliese, T.; Godbert, N.; Aiello, I.; Ghedini, M.; La Deda, M. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 93. (b) Arnold, P. L.; Rodden, M.; Wilson, C. *Chem. Commun.* **2005**, 1743.
- (10) Carty, A. J.; Patel, J.; Pfeffer, M.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *327*, 20.
- (11) For example, see: Desai, L. V.; Stowers, K. J.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13285, and references therein.

JA905713T



#### 8.4 Вопросы для собеседования

- 1 Предмет металлоорганической химии. Условность разделения на металло- и элементоорганическую химию, разделы, рассматриваемые в данном курсе. Краткая история развития металлоорганической химии - основные события и люди. Правило 18(8) электронов и его применение при прогнозировании устойчивости и реакционной способности МС.
- 2 Классификация металлоорганических соединений переходных металлов по типу лигандов, координированных с металлом. Соединения переходных металлов с основаниями Льюиса: М–Х, М–О, М–S, М–N.
- 3 Основные типы карбониллов металлов. Методы синтеза, строение и реакции. Природа связи металл-карбонил. Практическое применение карбониллов металлов.
- 4 Соединения переходных металлов с фосфорорганическими соединениями. Методы синтеза, строение и реакции. Природа связи металл-фосфор.
- 5 Гидридные комплексы 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. Взаимные превращения водородных комплексов и органических соединений переходных металлов. Роль водородных комплексов в металлоорганическом синтезе и катализе.
- 6 Связь металл - углерод как основной отличительный элемент металлоорганических соединений: степень ионности и ковалентности связей С-М. Методы синтеза, строение и реакции. Взаимные превращения алкильных комплексов и органических соединений переходных металлов. Роль алкильных и арильных комплексов в металлоорганическом синтезе и катализе.
- 7 Карбеновые комплексы переходных металлов. Электронное строение. Карбеновые комплексы Фишера. Карбеновые комплексы Шрока. Методы синтеза карбеновых комплексов Фишера (по Фишеру, по Лэпперту). Реакции карбеновых комплексов Фишера, депротонирование связей С-Н. Роль карбеновых комплексов в катализе (метатезис олефинов). Использование в тонком органическом синтезе. Карбиновые комплексы переходных металлов. Электронное строение. Карбиновые комплексы Фишера. Карбиновые комплексы Шрока. Синтез карбиновых комплексов действием кислот Льюиса на карбеновые комплексы Фишера. Роль карбиновых

комплексов в катализе: метатезис и полимеризация алкинов. Комплексы переходных металлов.

- 8 Типы комплексов с линейными и циклическими моно- и полиолефинами. Методы получения, строение, свойства. Природа связи олефина с металлом. Роль олефиновых комплексов в катализе. Ацетиленовые комплексы. Типы ацетиленовых комплексов. Методы получения, строение, свойства. Моно- и биметаллические комплексы. Аллильные комплексы.
- 9 Типы аллильные комплексов. Методы синтеза, строение, реакции. Роль в катализе.
- 10 Циклопентаденильные комплексы. Типы комплексов. Строение. Металлоцены: ферроцен, никелецен, кобальтоцен. Синтез. Реакционная способность Циклопентаденильные производные титана и циркония. Типы комплексов. Ареновые комплексы. Типы ареновых комплексов. Методы получения и реакции.
- 11 Методы синтеза и реакции образования моно- и полиядерных МС Основные свойства связи М-М.
- 12 Лигандное замещение. Окислительное присоединения и восстановительное элиминирование.
- 13 Внутримолекулярное внедрение и элиминирования. Атака по координированных лигандам.
- 14 Окислительное присоединение галогенуглеводородов: «прямой» синтез из металла и галогенуглеводорода; «смешаннометаллический» синтез - из галогенуглеводорода и смеси металла-восстановителя с металлом, окисление галогенуглеводородами металлов в промежуточной степени окисления.
- 15 Трансметаллирование. Обмен металлов. Метатезис (нуклеофильное замещение галогена на R). Замещение галогена на металл в реакции арилгалогенидов с алкиллитием. Другие методы.
- 16 Металлоорганические соединения в катализе, материаловедении.
- 17 ЯМР-спектроскопия в исследовании строения и реакционной способности МС. Масс-спектрометрия. Области применения в химии МС. Метод рентгеноструктурного анализа (РСА). Области применения в химии МС: установление строения молекул и кристаллов, исследование природы химических связей.

Промежуточная аттестация (*зачет*) может проводиться в форме устного собеседования или в виде тестовых заданий с открытыми вопросами.

## ПРИМЕРНЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ И ЗАДАНИЙ К ЗАЧЕТУ

- 1 Предмет металлоорганической химии. Условность разделения на металло- и элементоорганическую химию, разделы, рассматриваемые в данном курсе. Краткая история развития металлоорганической химии - основные события и люди. Правило 18(8) электронов и его применение при прогнозировании устойчивости и реакционной способности МС.
- 2 Классификация металлоорганических соединений переходных металлов по типу лигандов, координированных с металлом. Соединения переходных металлов с основаниями Льюиса: М-Х, М-О, М-S, М-N.
- 3 Основные типы карбониллов металлов. Методы синтеза, строение и реакции. Природа связи металл-карбонил. Практическое применение карбониллов металлов.
- 4 Соединения переходных металлов с фосфорорганическими соединениями. Методы синтеза, строение и реакции. Природа связи металл-фосфор.
- 5 Гидридные комплексы 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. Взаимные превращения водородных комплексов и органических соединений переходных металлов. Роль водородных комплексов в металлоорганическом синтезе и катализе.
- 6 Связь металл - углерод как основной отличительный элемент металлоорганических соединений: степень ионности и ковалентности связей С-М. Методы синтеза, строение и реакции. Взаимные превращения алкильных комплексов и органических соединений переходных металлов. Роль алкильных и арильных комплексов в металлоорганическом синтезе и катализе.
- 7 Карбеновые комплексы переходных металлов. Электронное строение. Карбеновые комплексы Фишера. Карбеновые комплексы Шрока. Методы синтеза карбеновых комплексов Фишера (по Фишеру, по Лэпперту). Реакции карбеновых комплексов Фишера, депротонирование связей С-Н. Роль карбеновых комплексов в катализе (метатезис олефинов). Использование в тонком органическом синтезе. Карбиновые комплексы переходных металлов. Электронное строение. Карбиновые комплексы Фишера. Карбиновые комплексы Шрока. Синтез карбиновых комплексов действием кислот Льюиса на карбеновые комплексы Фишера. Роль карбиновых комплексов в катализе: метатезис и полимеризация алкинов. Комплексы переходных металлов.

- 8 Типы комплексов с линейными и циклическими моно- и полиолефинами. Методы получения, строение, свойства. Природа связи олефина с металлов. Роль олефиновых комплексов в катализе. Ацетиленовые комплексы. Типы ацетиленовых комплексов. Методы получения, строение, свойства. Моно- и биметаллические комплексы. Аллильные комплексы.
- 9 Типы аллильные комплексов. Методы синтеза, строение, реакции. Роль в катализе.
- 10 Циклопентаденильные комплексы. Типы комплексов. Строение. Металлоцены: ферроцен, никелецен, кобальтоцен. Синтез. Реакционная способность Циклопентаденильные производные титана и циркония. Типы комплексов. Ареновые комплексы. Типы ареновых комплексов. Методы получения и реакции.
- 11 Методы синтеза и реакции образования моно- и полиядерных МС Основные свойства связи М-М.
- 12 Лигандное замещение. Окислительное присоединения и восстановительное элиминирование.
- 13 Внутримолекулярное внедрение и элиминирования. Атака по координированных лигандам.
- 14 Окислительное присоединение галогенуглеводородов: «прямой» синтез из металла и галогенуглеводорода; «смешаннометаллический» синтез - из галогенуглеводорода и смеси металла-восстановителя с металлом, окисление галогенуглеводородами металлов в промежуточной степени окисления.
- 15 Трансметаллирование. Обмен металлов. Метатезис (нуклеофильное замещение галогена на R). Замещение галогена на металл в реакции арилгалогенидов с алкиллитием. Другие методы.
- 16 Металлоорганические соединения в катализе, материаловедении.
- 17 ЯМР-спектроскопия в исследовании строения и реакционной способности МС. Масс-спектрометрия. Области применения в химии МС. Метод рентгеноструктурного анализа (РСА). Области применения в химии МС: установление строения молекул и кристаллов, исследование природы химических связей.

### 8.5 Планируемые результаты обучения для формирования компетенций

Индикаторы достижения компетенции и их код	Результаты обучения (знать, уметь, владеть)	Процедура оценивания
<p>ИДК<sub>ПК-6.1</sub>  Знает теоретические основы базовых химических дисциплин (неорганической, органической, аналитической, физической химии, химии высокомолекулярных соединений, химических основ биологических процессов.) и способы их использования при решении конкретных химических задач</p>	<p><b>Знает:</b> основы теоретического описания различных типов связи металл-углерод, закономерности устойчивости МС в зависимости от природы металла и лиганда, основные типы реакций МС и их связь с электронной конфигурацией, основные классы МС переходных металлов, лигандов, основные типы реакционной способности МС, основные методы синтеза соединений со связью металл-углерод</p>	<p>Собеседование.  Выполнение контрольных работ.</p>
	<p><b>Умеет:</b> ориентироваться в современной металлоорганической химии переходных металлов на уровне понимания основных проблем, решаемых этой наукой, и основных областей и вариантов использования МС в смежных областях и промышленности; применять и использовать полученные знания при обсуждении экспериментальных данных</p>	<p>Собеседование.  Выполнение контрольных работ.</p>
	<p><b>Владет:</b> понятийным аппаратом и теоретическими представлениями в области металлоорганической химии; представлениями о металлоорганических соединениях разных металлов, особенностях связей металл–углерод; представлениями о типах используемых лигандов в металлоорганической химии, основных реакция МС.</p>	<p>Собеседование.  Выполнение контрольных работ.</p>

## 8.6 Программа оценивания контролируемых компетенций

Тема или раздел дисциплины <sup>1</sup>	Код индикатора компетенции	Планируемый результат <sup>2</sup>	Показатель	Критерий оценивания	Наименование ОС <sup>3</sup>	
					ТК	ПА
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
1. Введение в металлоорганическую химию	<b>ИДК</b> пк-6.1 Знает теоретические основы базовых химических дисциплин (неорганической, органической, аналитической, физической химии, химии высокомолекулярных соединений, химических основ биологических процессов.) и способы их использования при решении конкретных химических задач	Знать: основы теоретического описания различных типов связи металл-углерод, закономерности устойчивости МС в зависимости от природы металла и лиганда, основные типы реакций МС и их связь с электронной конфигурацией, основные классы МС переходных металлов, лигандов, основные типы реакционной способности МС, основные методы синтеза соединений со связью металл-углерод Уметь: ориентироваться в современной металлоорганической химии переходных металлов на уровне понимания основных проблем, решаемых этой наукой, и основных областей	Знает: Предмет металлоорганической химии. Условность разделения на металло- и элементоорганическую химию, разделы, рассматриваемые в данном курсе. Краткую историю развития металлоорганической химии. Умеет: использовать правило 18(8) электронов и его применение при прогнозировании устойчивости и реакционной способности МС.	Владеет материалом, представленным во введении. Вопросы устного собеседования № 1. Выполнил 2/3 контрольной работы №1.	УО, К	<b>ЗАЧЕТ</b>

Тема или раздел дисциплины <sup>1</sup>	Код индикатора компетенции	Планируемый результат <sup>2</sup>	Показатель	Критерий оценивания	Наименование ОС <sup>3</sup>	
					ТК	ПА
1	2	3	4	5	6	7
		и вариантов использования МС в смежных областях и промышленности; применять и использовать полученные знания при обсуждении экспериментальных данных				
2.Карбонильные, фосфиновые и гидридные комплексы переходных металлов	<b>ИДК</b> пк-6,1 Знает теоретические основы базовых химических дисциплин (неорганической, органической, аналитической, физической химии, химии высокомолекулярных соединений, химических основ биологических процессов.) и способы их использования при решении конкретных химических задач	Знать: основы теоретического описания различных типов связи металл-углерод, закономерности устойчивости МС в зависимости от природы металла и лиганда, основные типы реакций МС и их связь с электронной конфигурацией, основные классы МС переходных металлов, лигандов, основные типы реакционной способности МС, основные методы синтеза соединений со связью металл-углерод Уметь: ориентироваться в современной металлоорганической химии переходных металлов на	Знает: Классификацию металлоорганических соединений переходных металлов по типу лигандов, координированных с металлом. Соединения переходных металлов с основаниями Льюиса, СО, фосфорорганическими соединениями, водородным атомом. Умеет: применять полученные знания для оценки стерической нагруженности фосфорорганических лигандов и электронного фактора по Толману	Владеет материалом, представленным в разделе 2 Вопросы устного собеседования № 2-3. Выполнил 2/3 контрольной работы №2.	УО, К	

Тема или раздел дисциплины <sup>1</sup>	Код индикатора компетенции	Планируемый результат <sup>2</sup>	Показатель	Критерий оценивания	Наименование ОС <sup>3</sup>	
					ТК	ПА
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
		<p>уровне понимания основных проблем, решаемых этой наукой, и основных областей и вариантов использования МС в смежных областях и промышленности;</p> <p>применять и использовать полученные знания при обсуждении экспериментальных данных</p> <p>Владеть: понятийным аппаратом и теоретическими представлениями в области металлорганической химии; представлениями о металлоорганических соединениях разных металлов, особенностях связей металл–углерод; представлениями о типах используемых лигандов в металлорганической химии, основных реакция МС.</p>	<p>Владеет: понятийным аппаратом и теоретическими представлениями о типах используемых лигандов (основаниями Льюиса: М–Х, М–О, М–S, М–N; карбонилы, фосфины и гидриды) в металлорганической химии.</p>			
3.Алкильные и арильные соединения переходных металлов	<b>ИДК</b> пк-6,1 Знает теоретические основы базовых химических дисциплин (неорганической,	Знать: основы теоретического описания различных типов связи металл-углерод, закономерности	Знает: Взаимные превращения алкильных комплексов и органических соединений переходных металлов.	Владеет материалом, представленным в разделах 3-5	УО, ПЗ	



Тема или раздел дисциплины <sup>1</sup>	Код индикатора компетенции	Планируемый результат <sup>2</sup>	Показатель	Критерий оценивания	Наименование ОС <sup>3</sup>	
					ТК	ПА
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
4. Карбеновые и карбиновые комплексы переходных металлов. 5. Комплексы металлов с олефинами.	органической, аналитической, физической химии, химии высокомолекулярных соединений, химических основ биологических процессов.) и способы их использования при решении конкретных химических задач	устойчивости МС в зависимости от природы металла и лиганда, основные типы реакций МС и их связь с электронной конфигурацией, основные классы МС переходных металлов, лигандов, основные типы реакционной способности МС, основные методы синтеза соединений со связью металл-углерод Уметь: ориентироваться в современной металлоорганической химии переходных металлов на уровне понимания основных проблем, решаемых этой наукой, и основных областей и вариантов использования МС в смежных областях и промышленности; применять и использовать полученные знания при обсуждении экспериментальных данных Владеть: понятийным аппаратом и теоретическими	Роль алкильных и арильных комплексов в металлоорганическом синтезе и катализе. Взаимные превращения карбеновых и карбиновых комплексов переходных металлов. Роль карбеновых и карбиновых комплексов переходных металлов в металлоорганическом синтезе и катализе. Взаимные превращения комплексов металлов с олефинами. Умеет: классифицировать и называть по номенклатуре комплексы металлов с олефинами, карбенами, алкилами и арилами, анализировать в научной литературе строения незнакомых лигандов и способов их связывания с переходными металлами. Владеет:	Вопросы для устного собеседования, №№ 6-10. Выполнил 2/3 практических заданий по анализу научной литературы.		

Тема или раздел дисциплины <sup>1</sup>	Код индикатора компетенции	Планируемый результат <sup>2</sup>	Показатель	Критерий оценивания	Наименование ОС <sup>3</sup>	
					ТК	ПА
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
		представлениями в области металлорганической химии; представлениями о металлоорганических соединениях разных металлов, особенностях связей металл–углерод; представлениями о типах используемых лигандов в металлорганической химии, основных реакция МС.	Представлениями методах синтеза, строения, реакциях алкильных и арильных соединений переходных металлов. Представлениями методах синтеза, строения, реакциях карбеновых и карбиновых комплексов переходных металлов. Представлениями методах синтеза, строения, реакциях комплексов металлов с олефинами.			
7.Основные фундаментальные реакции 8.Основные синтетические подходы к металлоорганическим соединениям	<b>ИДК</b> пк-6,1 Знает теоретические основы базовых химических дисциплин (неорганической, органической, аналитической, физической химии, химии высокомолекулярных соединений, химических	Знать: основы теоретического описания различных типов связи металл-углерод, закономерности устойчивости МС в зависимости от природы металла и лиганда, основные типы реакций МС и их связь с электронной конфигурацией, основные	Знает: Методы синтеза и реакции образования моно- и полиядерных МС Основные свойства связи М-М Лигандное замещение. Окислительное присоединения и восстановительное элиминирование.	Владеет материалом, представленным в разделах 7-8 Вопросы для устного собеседования №№ 11-15. Выполнил 2/3 контрольной работы №3.	УО, К	

Тема или раздел дисциплины <sup>1</sup>	Код индикатора компетенции	Планируемый результат <sup>2</sup>	Показатель	Критерий оценивания	Наименование ОС <sup>3</sup>	
					ТК	ПА
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
	основ биологических процессов.) и способы их использования при решении конкретных химических задач	классы МС переходных металлов, лигандов, основные типы реакционной способности МС, основные методы синтеза соединений со связью металл-углерод Владеть: понятийным аппаратом и теоретическими представлениями в области металлорганической химии; представлениями о металлоорганических соединениях разных металлов, особенностях связей металл–углерод; представлениями о типах используемых лигандов в металлорганической химии, основных реакция МС.	Внутримолекулярное внедрение и элиминирование. Трансметаллирование. Окислительное присоединение галогенуглеводородов: «прямой» синтез из металла и галогенуглеводорода; «смешаннометаллический» синтез - из галогенуглеводорода и смеси металла-восстановителя с металлом, окисление галогенуглеводородами металлов в промежуточной степени окисления. <b>Владеет:</b> представлениями об обмене металлов. Метатезисе (нуклеофильное замещение галогена на R). Замещению галогена на металл в реакции			

Тема или раздел дисциплины <sup>1</sup>	Код индикатора компетенции	Планируемый результат <sup>2</sup>	Показатель	Критерий оценивания	Наименование ОС <sup>3</sup>	
					ТК	ПА
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
			арилгалогенидов с алкиллитием. Другим методы.			
9. Практическое применение металлоорганических соединений, методы анализа МС	<b>ИДК пк-6,1</b> Знает теоретические основы базовых химических дисциплин (неорганической, органической, аналитической, физической химии, химии высокомолекулярных соединений, химических основ биологических процессов.) и способы их использования при решении конкретных химических задач	Знать: основы теоретического описания различных типов связи металл-углерод, закономерности устойчивости МС в зависимости от природы металла и лиганда, основные типы реакций МС и их связь с электронной конфигурацией, основные классы МС переходных металлов, лигандов, основные типы реакционной способности МС, основные методы синтеза соединений со связью металл-углерод Уметь: ориентироваться в современной металлоорганической химии переходных металлов на уровне понимания основных проблем, решаемых этой наукой, и основных областей	Знает: теоретические основы применения металлоорганических соединений в катализе и материаловедении. Умеет: Находить подходы к применению МС в катализе и материаловедении. Умеет: ориентироваться в современных методах исследования МС	Владеет материалом, представленным в разделе 9 Вопросы для устного собеседования №№ 16-17. Выполнил 2/3 контрольной работы №4.	УО, К	

Тема или раздел дисциплины <sup>1</sup>	Код индикатора компетенции	Планируемый результат <sup>2</sup>	Показатель	Критерий оценивания	Наименование ОС <sup>3</sup>	
					ТК	ПА
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
		и вариантов использования МС в смежных областях и промышленности; применять и использовать полученные знания при обсуждении экспериментальных данных				

<sup>1</sup>В соответствии с подразделом 4.1

<sup>2</sup>Представлено в обобщенном виде в соответствии с таблицей раздела 3

<sup>3</sup>УО – устный опрос; К – контрольная работа, ПЗ – практическое задание.

## 8.7 Критерии оценивания результатов обучения

В соответствии с балльно-рейтинговой системой ИГУ для получения зачета по дисциплине «Химия металлорганических соединений» студенту необходимо набрать не менее 60 баллов:

1. Предусмотрено 4 практических задания в виде контрольных работ. Каждая контрольная работа оценивается максимум на 20 баллов.
2. Предусмотрено 1 собеседование по теоретическому материалу в виде дискуссии по прочитанной студентом статье. Оценивается максимум на 20 баллов.

*Промежуточная аттестация - зачет*

**Зачтено:** в целом, сформированные знания предмета, умение применять методы и подходы изучаемой дисциплины при решении учебных и практических задач с минимальным количеством ошибок не принципиального характера, наличие навыков применения методов и подходов изучаемой дисциплины при решении учебных и практических задач.

**Не зачтено:** фрагментарное знание предмета, отсутствие умений и навыков применения методов и подходов изучаемой дисциплины при решении учебных задач.

**Разработчики:**



профессор Д.С. Сулов

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВО и учетом рекомендаций ПООП по направлению подготовки 04.03.01 – «Химия».

Программа рассмотрена на заседании кафедры физической и коллоидной химии «26» апреля 2024 г.

Протокол №9

И.о. зав. кафедрой



/ Л.Б. Белых /

*Настоящая программа, не может быть воспроизведена ни в какой форме без предварительного письменного разрешения кафедры-разработчика программы.*