

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Смирнов Сергей Николаевич

Должность: врио ректора

Дата подписания: 01.10.2023

Уникальный программный ключ:

69e375c64f7e975d4e8830e7b4fcdaa11640708

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФГБОУ ВО «Тверской Государственный университет»

Утверждаю:

Руководитель ОП

Ворончихина Л.И.

27 мая 2024



Рабочая программа дисциплины (с аннотацией)

Биометаллоорганическая химия

Направление подготовки

04.04.01 Химия

Направленность (профиль)

Органическая химия

Для студентов 2 курса очной формы обучения

Составитель: д.х.н., профессор Ворончихина Л.И.\_\_\_\_\_

## I Аннотация

### **1. Цель и задачи дисциплины**

Каждому знакомо деление химии на органическую и неорганическую. Биометаллоорганическая химия в этом смысле – «третья» химия, пограничная область науки, развивающаяся на стыке органической и минеральной химии и ныне вновь связывающая эти две ветви. Проблемы, которые она решает, жизненно важны как для теоретической химии вообще, так и для успешного развития целого ряда отраслей техники и науки.

Биометаллоорганическая химия – это наука об органических соединениях элементов, которые за крайне редкими исключениями сама природа так и не смогла связать с углеродом, это химия соединений, образующих вторую природу, созданную трудом и гением человека.

В программе курса рассматриваются современные представления о природе связи металл–углерод, методы образования этой связи (взаимодействие со свободными металлами, реакции с галогенидами металлов, обменные реакции, присоединение элементоорганических соединений и гидридов к непредельным соединениям, диазометод Несмеянова и др.), вопросы строения элементоорганических соединений, их реакционной способности и термической стабильности. Рассматриваются основные типы металлоорганических соединений непереходных и переходных металлов, классификация  $\pi$  – комплексов переходных металлов по типу лиганда, а также возможности практического использования элементоорганических соединений (реакции полимеризации, синтез Реппе, фиксация атмосферного азота и др.).

**Цель данного курса** – познакомить студентов с основами органической химии элементов–неорганогенов, а также с прикладными аспектами элементоорганических соединений.

**Задачи дисциплины** изучение химии переходных металлов, химии непереходных металлов и элементов не органогенов.

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

Дисциплина «Биометаллоорганическая химия» входит в Элективные дисциплины 6 обязательной части Блока 1. «Дисциплины» учебного плана и связана с предыдущими дисциплинами: «Механизмы органических реакций»,

«Строение и реакционная способность органических соединений» и «Методы исследования органических соединений».

**3. Объем дисциплины: 6 зачетных единиц, 216 академических часов, в том числе:**

**контактная аудиторная работа:** лекции - 15 часов, лабораторные работы - 75 часов, в т. ч. лабораторная практическая подготовка – 75 часов;

**самостоятельная работа:** 99 часов, контроль - 27 часов.

**4. Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы**

| Планируемые результаты освоения образовательной программы (формируемые компетенции)   | Планируемые результаты обучения по дисциплине   |
|---|---|
| <b>ОПК-1</b><br>Способен выполнять комплексные экспериментальные и расчетно-теоретические исследования в избранной области химии или смежных наук с использованием современных приборов, программного обеспечения и баз данных профессионального назначения | <b>ОПК-1.1</b> Использует существующие и разрабатывает новые методики получения и характеристики веществ и материалов для решения задач в избранной области химии или смежных наук.<br><b>ОПК-1.2</b> Использует современное оборудование, программное обеспечение и профессиональные базы данных для решения задач в избранной области химии или смежных наук. |
| <b>ОПК-2</b><br>Способен анализировать, интерпретировать и обобщать результаты экспериментальных и расчетно-теоретических работ в избранной области химии или смежных наук  | <b>ОПК-2.1</b> Проводит критический анализ результатов собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ, корректно интерпретирует их;<br><b>ОПК-2.2</b> Формулирует заключения и выводы по результатам анализа литературных данных, собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ в избранной области химии или смежных наук.        |

**5. Формы промежуточной аттестации и семестр прохождения:**  
экзамен в 3-м семестре.

## **6. Язык преподавания русский.**

### **II. Содержание дисциплины, структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и видов учебных занятий**

| Учебная программа – наименование разделов и тем | Всего (час.) | Контактная работа (час.) |  | Самостоятельная работа, в том числе Контроль (час.) |
|---|--------------|--------------------------|--|---|
|   |              | Лекции                   | Лабораторные работы (оставить нуэжное) |   |
|   |              |                          |  |   |

|  |   |   |  |  |   |
|--|---|---|--|--|---|
| <p><b>Тема 1. Предмет элементоорганической химии и ее место в ряду других химических дисциплин</b></p> <p>Возникновение элементорганической химии – «третьей химии». Вклад русских химиков в становление и развитие новой отрасли химии. Классификация, некоторые свойства и номенклатура металлорганических соединений (МОС).</p> <p>Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева и МОС. Зависимость свойств МОС от природы центрального атома и природы лигандов. Общие тенденции в изменении свойств МОС в периоде и группе: термическая устойчивость, способность к самопроизвольному воспламенению, реакционная способность.</p> <p>Общие способы образования связи углерод–элемент, методы получения: взаимодействие металла с органическим галогенидом, обмен галоида на металл, присоединение МОС и гидридов к непредельным соединениям, диазометод Несмиянова, реакции металлизирования</p> | 4 | 1 |  |  | 3 |
|--|---|---|--|--|---|

|   |    |   |   |  |    |
|---|----|---|---|--|----|
| Тема 2. <i>Некоторые вопросы строения и природы связи в МОС</i>   | 16 | 1 | 5 |  | 10 |
| Различные типы связей в МОС. Понятие об электроотрицательности. Факторы, обуславливающие свойства МОС. Характерные связи между углеродом и непереходным элементом. Ионная связь МОС непереходных металлов, степень ионности (полярности) углерод–непереходный металл. Влияние полярности связи С–Ме на реакционную способность МОС. Ковалентная связь между углеродом и непереходным элементом. Валентные возможности непереходных металлов. Гибридизация орбиталей металла. Участие d-орбиталей в гибридизации. Типы гибридных орбиталей и конфигурация комплекса. Правило эффективного атомного номера. |    |   |   |  |    |

|   |    |   |   |  |    |
|---|----|---|---|--|----|
| <p><b>Тема 3. <i>Органические производные непереходных элементов</i></b></p> <p>Органические соединения щелочных металлов. Общая характеристика МОС группы. Природа связи C-Me. Строение и реакционная способность. Методы получения. Физические и химические свойства. Применение в органическом синтезе. Анион-радикалы. Получение и свойства.</p> <p>Органические соединения элементов II группы. Сравнение свойств и реакционной способности МОС подгруппы А и В.</p> <p>Mg-органические соединения. История открытия реактивов Гриньяра, их достоинства. Строение реактивов Гриньяра. Получение алкил(арил)магнийгалогенидов и диалкил(диарил)-магния. Влияние различных факторов на реакционную способность Mg-органических соединений. Реакции реактивов Гриньяра с различными соединениями. Применение магнийорганических соединений в синтезе.</p> <p>Ртутьорганические соединения. Типы этих соединений. Номенклатура. Общие методы синтеза</p> | 22 | 2 | 7 |  | 13 |
|---|----|---|---|--|----|

|   |    |   |   |  |    |
|---|----|---|---|--|----|
| <p><b>Тема 4. <i>Органические производные элементов III группы</i></b></p> <p>Органические соединения бора. Типы и номенклатура. Гибриды бора и их строение. Двух- и трехцентровые связи. Получение бороганических соединений. Координационные соединения бора. Гетероциклические соединения с атомом бора в цикле. Строение и получение боразола. Карбораны. Применение бороганических соединений.</p> <p>Алюминийорганические соединения. Природа C-Al. Типы и Al-органических соединений. Прямой их синтез, исходя из олефинов (Циглер). Реакции Al-органических соединений. Комплексные Al-органические соединения, их строение. Применение Al-органических соединений в синтезе и промышленности: полимеризация олефинов, получение высших спиртов и карбоновых кислот, восстановление литий-алюминий гидридом</p> | 27 | 2 | 8 |  | 17 |
|---|----|---|---|--|----|

|  |    |   |   |   |    |
|--|----|---|---|---|----|
| <p><b>Тема 5. <i>Органические производные элементов IV группы</i></b></p> <p>Общая характеристика. История открытия и развития кремнийорганических соединений. Природа связи C–Si. Типы и номенклатура. Методы получения, в том числе и в промышленности. Свойства и реакции кремнийорганических соединений. Работы К.А. Андрианова. Получение и применение кремнийорганических сополимеров-силиконов.</p> <p>Органические соединения германия, олова и свинца. Типы и номенклатура. Получение и свойства. Алкилгерманы и алкил(арил)сттаннаны, дистаннаны. Применение оловоорганических соединений: в качестве антиоксидантов, компонентов смешанных катализаторов полимеризации олефинов, в ветеринарной практике, в качестве фунгицидов.</p> <p>Способы получения свинецорганических соединений. Свойства и реакции. Тетраэтилсвинец как антидетонатор для моторного топлива. Значение свинецорганических соединений для теоретической органической химии. Опыты Панета – доказательство существования свободных радикалов.</p> | 24 | 1 | 8 | 3 | 12 |
|--|----|---|---|---|----|

|  |    |   |   |   |   |
|--|----|---|---|---|---|
| <p>Тема 6. <i>Органические производные элементов V группы</i></p> <p>Общая характеристика производных P, As, Sb, Bi.</p> <p>Фосфорорганические соединения. Работы Арбузова и его школы. Типы органических производных трех- и пятивалентного фосфора, номенклатура.</p> <p>Сравнительная характеристика с соединениями азота.</p> <p>Строение фосфорорганических соединений (ФОС) (валентные состояния атома фосфора в органических соединениях). Основные методы синтеза различных ФОС. Перегруппировка Арбузова – получение эфиров фосфиновых кислот.</p> <p>Органические соединения мышьяка. Типы органических соединений трех- и пятивалентного мышьяка, номенклатура. Способы получения. Работы А. Льюиса. Применение мышьякорганических соединений в химиотерапии (салварсан, арренал, атокол). Боевые отравляющие вещества (адамсит, люизит).</p> | 21 | 1 | 8 | 4 | 8 |
|--|----|---|---|---|---|

|   |    |   |   |   |   |
|---|----|---|---|---|---|
| <p>Тема 7. <i>Органические соединения переходных металлов</i></p> <p>Открытие МОС переходных металлов.</p> <p>Понятие о типах связи Me-C в органических соединениях переходных металлов. <math>\sigma</math>-связь, <math>\pi</math>-связь, <math>\delta</math>-связь. Классификация органических лигандов.</p> <p>Классификация <math>\pi</math>-комплексов по типу лиганда.</p> | 20 | 2 | 4 | 6 | 8 |
|---|----|---|---|---|---|

|   |    |   |   |   |    |
|---|----|---|---|---|----|
| <p><b>Тема 8. <math>\pi</math>-Комплексы с двух-, трех- и четырехэлектронными лигандами</b></p> <p>Органические соединения карбонилов металлов. Типы и номенклатура. Способы получения карбонилов. Характерные свойства карбонилов: замещение CO на другие лиганды, образование металлкарбонилгалогенидов. Применение карбонилов.</p> <p><math>\pi</math>-<br/>Олефиновые комплексы. Понятие о типах комплексов переходных металлов с олефинами и ацетиленами. Строение комплексов. Роль промежуточного образования комплексов металлов с олефинами в гомогенном катализе. Синтезы Реппе.</p> <p><math>\pi</math>-Аллильные комплексы. Аллильный радикал как одно и трехэлектронный лиганд. Строение <math>\pi</math>-аллильных комплексов. «Чистые» <math>\pi</math>-аллильные комплексы и смешанные. Примеры комплексов Ni, Pd, Pt. Химические свойства: расщепление галоидных мостиков (Br, I, SCN), перенос аллильноголиганда. <math>\pi</math>-<math>\sigma</math>- и <math>\pi</math>-<math>\pi</math>-переходы. Применение <math>\pi</math>-аллильных комплексов в качестве катализаторов стереоспецифической полимеризации олефинов и диенов.</p> | 21 | 1 | 8 | 4 | 8  |
|   |    |   |   |   | 12 |

|  |            |           |           |           |           |
|--|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Тема 9. <i>Комплексы с пятиэлектронными лигандами</i>  | 27         | 2         | 10        | 5         | 10        |
| Металлоцены сэндвичевого строения.<br>Дициклопентадиенильные соединения переходных металлов. Общие методы получения. Ферроцен. Строение ферроцена. Реакции электрофильного замещения. Ориентация. Характеристика ароматичности ферроцена. Окисление. Катион феррициния. Бисцикlopentадиенилмарганец. Особенности строения. |            |           |           |           |           |
| Тема 10. <i>Комплексы с шести- и более электронными лигандами</i>  | 34         | 2         | 17        | 5         | 10        |
| Ареновые комплексы переходных металлов. Дибензолхром. Установление строения (Л. Онгазер). Общие методы получения. Смешанные ареновые комплексы. Химические свойства. Катион дибензолхрома и его свойства. Комплексы с циклооктатетраеном. Особенность строения циклооктатетраена и его аниона. Примеры комплексов.         |            |           |           |           |           |
| <b>ИТОГО</b>   | <b>216</b> | <b>15</b> | <b>75</b> | <b>27</b> | <b>99</b> |

### III. Образовательные технологии

|   |             |                            |
|---|-------------|----------------------------|
| Учебная программа – наименование разделов и тем ( <i>в строгом соответствии с разделом II РПД</i> ) | Вид занятия | Образовательные технологии |
|---|-------------|----------------------------|

|   |                                   |  |
|---|-----------------------------------|--|
| Тема 1. <i>Предмет элементоорганической химии и ее место в ряду других химических дисциплин</i> | Лекция                            | Традиционные (фронтальная лекция)  |
| Тема 2. <i>Некоторые вопросы строения и природы связи в МОС</i>                                 | Лекция<br><br>Лабораторная работа | Традиционные (фронтальная лекция)<br><br>Технология проблемного обучения<br>Групповая работа |
| Тема 3. <i>Органические производные непереходных элементов</i>                                  | Лекция<br><br>Лабораторная работа | Традиционные (фронтальная лекция)<br><br>Технология проблемного обучения<br>Групповая работа |
| Тема 4. <i>Органические производные элементов III группы</i>                                    | Лекция<br><br>Лабораторная работа | Традиционные (фронтальная лекция)<br><br>Технология проблемного обучения<br>Групповая работа |
| Тема 5. <i>Органические производные элементов IV группы</i>                                     | Лекция<br><br>Лабораторная работа | Традиционные (фронтальная лекция)<br><br>Технология проблемного обучения<br>Групповая работа |
| Тема 6. <i>Органические производные элементов V группы</i>                                      | Лекция<br><br>Лабораторная работа | Традиционные (фронтальная лекция)<br><br>Технология проблемного обучения<br>Групповая работа |

|   |                     |   |
|---|---------------------|---|
| Тема 7. <i>Органические соединения переходных металлов</i>                | Лекция              | Традиционные (фронтальная лекция)                   |
|   | Лабораторная работа | Технология проблемного обучения<br>Групповая работа |
| Тема 8. <i>π-Комплексы с двух-, трех- и четырехэлектронными лигандами</i> | Лекция              | Традиционные (фронтальная лекция)                   |
|   | Лабораторная работа | Технология проблемного обучения<br>Групповая работа |
| Тема 9. <i>Комплексы с пятиэлектронными лигандами</i>                     | Лекция              | Традиционные (фронтальная лекция)                   |
|   | Лабораторная работа | Технология проблемного обучения<br>Групповая работа |
| Тема 10. <i>Комплексы с шести- и более электронными лигандами</i>         | Лабораторная работа | Технология проблемного обучения<br>Групповая работа |

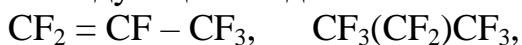
#### **IV. Оценочные материалы для проведения текущей и промежуточной аттестации**

##### **1. Материалы для проведения текущей аттестации**

##### **ПРИМЕРЫ ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ**

##### ***Органические соединения седьмой группы***

**1.** Назовите следующие соединения:



**2.** Перечислите известные методы получения перфторированных углеводородов. Объясните роль катализатора.

**3.** Объясните, почему перфторалканы обладают высокой химической и термической стабильностью?

##### ***Органические соединения шестой группы***

4. Объясните причину отсутствия у серы способности к образованию  $\pi$ -связей обычного типа.
5. Напишите структурные формулы следующих соединений:  
ди-трет-бутилтиокетон, метилтиоацетат, trimetilenedisulfid
6. Напишите реакции взаимодействия
  - а) дифенилселена с метилиодидом,
  - б) дипропилтеллура с хлористым бензилом

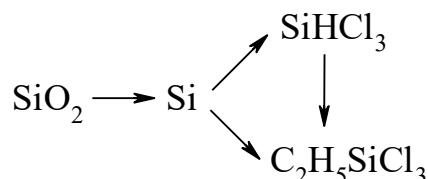
### ***Органические соединения пятой группы***

7. Напишите реакцию получения триэтиларсина взаимодействием соответствующего галогенида мышьяка и реактива Гриньара.
8. Лекарственный препарат фосфакол, применяемый для лечения глаукомы, получают взаимодействием хлорангидрида диэтилfosфата с *n*-нитрофенолятом натрия. Напишите уравнение этой реакции.
9. По реакции Михаэлиса взаимодействием смеси галогенидов сурьмы (III) и арилгалогенидов с металлическим натрием получите трифенилстибин.
10. Назовите следующие соединения:  
 $(CH_3)_2AsBr_3$ ,       $(CH_3)_2AsO$ ,       $(CH_3)_4AsCl$ ,       $(C_6H_5)_5As$

11. Приведите уравнения синтеза
  - а) трибутилфосфата из бутанола
  - б) хлорангидрида дибутилового эфира фосфорной кислоты из дибутилфосфата натрия

### ***Органические соединения четвертой группы***

12. Допишите уравнений реакций:
  - а)  $3 CH_2 = CHMgCl + SiCl_4 \rightarrow \dots$
  - б)  $4 CH_2 = CHCl + SiCl_4 \rightarrow \dots$
  - в)  $CH_2 = CHCH_2MgBr + (C_6H_5)_3SiH \rightarrow \dots$
13. Силан получают восстановлением хлорида кремния (IV) литийалюминийгидридом или водородом в присутствии хлорида алюминия. Напишите уравнения обеих реакций.
14. Напишите реакцию взаимодействия четыреххлористого германия с:
  - а) метилмагнийиодидом,
  - б) фениллитием
15. Расшифруйте следующую схему превращений и назовите полученные продукты



### ***Органические соединения третьей группы***

16. Какие реакции называются гидроборированием? В чем особенность этой реакции? Приведите примеры.
17. Объясните, почему trimetilbor является газообразным веществом, а аналогичное соединение алюминия – жидкость?

18. Напишите реакцию получения изопрена, исходя из триэтилалюминия и пропилена.

19. Что представляют собой карбораны? Как получают эти соединения? Какова особенность связей в этих молекулах?

20. Назовите следующие соединения:



21. Каковы особенности строения и характера связи гидридов бора?

22. Укажите, какую геометрию имеет трехфтористый бор, trimetilbor, борная кислота, trimetilbor-аммиак. Почему в этих соединениях бор называют электронодефицитным?

### *Органические соединения второй группы*

23. Допишите уравнения реакций:



24. Получите ацетиленкарбоновую кислоту из ацетилена.

25. Напишите реакции взаимодействия реагента Гриньяра с влагой воздуха, углекислым газом, кислородом.

26. Как можно синтезировать третичный амиловый спирт с помощью цинкорганических соединений?

27. Приведите примеры и назовите полные и смешанные ртутьорганические соединения.

28. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) диметилцинк,      б) хлористый этилцинк,  
в) йодистый изопропилмагний

29. Напишите реакцию взаимодействия бромистого винила с магнием.

### *Органические соединения первой группы*

30. Продукт реакции лития с бромбензолом обработали бензофеноном, а затем водой. Напишите уравнения реакций и назовите продукты.

31. Какие соединения могут образоваться при действии на этилнатрий следующих веществ:

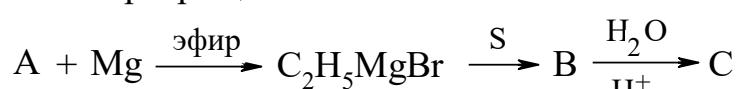
- а) вода,      б) пропанол,      в) ацетон,      г) диоксид углерода

## **ПРИМЕРНЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПИСЬМЕННОГО ОПРОСА (15-20 мин)**

### **Задание 1.**

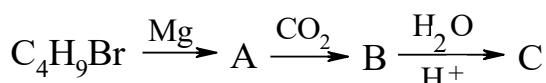
1. Напишите электронную формулу диметилсульфоксида, метансульфоновой кислоты, этансульфиновой кислоты.

2. Осуществите превращения:



### **Задание 2.**

1. Каковы существенные различия между серой и кислородом с точки зрения строения атома.
2. Осуществите превращения:



### **Задание 3.**

1. Дайте определение переходным металлам. Приведите примеры их комплексов.
2. Допишите уравнения:



### **Задание 4.**

1. Поясните термин «двоесвязанность» металла и лиганда в комплексах переходных металлов.
2. Допишите следующие реакции:



### **Задание 5.**

1. Сформулируйте правило эффективного атомного номера (Сиджвика).
2. Получите и назовите «реактив Иоцича»



### **Задание 6.**

1. Перечислите известные вам методы получения  $\pi$ -олефиновых комплексов. Приведите примеры.
2. Напишите реакцию взаимодействия этантиола с а) уксусной кислотой; б) ацетоном. Назовите соединения.

### **2. Материалы для проведения промежуточной аттестации**

| <b>Результат<br/>(индикатор)</b> | <b>Типовые контрольные<br/>задания для оценки<br/>знаний, умений, навыков</b> | <b>Показатели и<br/>критерии<br/>оценивания<br/>компетенции, шкала</b> |
|----------------------------------|---|--|
|----------------------------------|---|--|

|                |   | <b>оценивания</b>   |
|----------------|---|---|
| <b>ОПК-1.1</b> | <p>1. В чем принципиальное отличие структуры и химической связи «классических» элементоорганических соединений от структуры и типа связей в комплексах переходных металлов?</p> <p>2. От каких факторов зависит реакционная способность элементоорганических соединений? Приведите наиболее (и наименее) реакционноспособные элементоорганические соединения.</p> | <p>Ответ правильный с объяснением и примерами – 3 балла (отлично)</p> <p>Ответ верный без примеров – 2 балла (хорошо)</p> <p>Ответ верный без объяснений – 1 балл<br/>(удовлетворительно)</p> |
| <b>ОПК-1.2</b> | <p>1. Как можно синтезировать третичный амиловый спирт с помощью цинкорганических соединений?</p> <p>2. Продукт реакции лития с бромбензолом обработали бензофеноном, а затем водой. Напишите уравнения реакций и назовите продукты.</p>  | <p>Ответ правильный с объяснением и примерами – 3 балла (отлично)</p> <p>Ответ верный без примеров – 2 балла (хорошо)</p> <p>Ответ верный без объяснений – 1 балл<br/>(удовлетворительно)</p> |
| <b>ОПК-2.1</b> | <p>1. С какими соединениями может взаимодействовать трифенилfosфин?</p> <p>2. Почему в промышленном органическом синтезе предпочитают</p>   | <p>Ответ правильный с объяснением и примерами – 3 балла (отлично)</p> <p>Ответ верный</p>   |

|                |   |   |
|----------------|---|---|
|                | магнийорганические соединения а не литийорганические?   | без примеров – 2 балла (хорошо)<br><br>Ответ верный без объяснений – 1 балл<br>(удовлетворительно)  |
| <b>ОПК-2.2</b> | 1. Какие исходные соединения лежат в основе синтеза силикатов<br>2. Области применения металлоорганических соединений | Ответ правильный с объяснением и примерами – 3 балла (отлично)<br><br>Ответ верный без примеров – 2 балла (хорошо)<br><br>Ответ верный без объяснений – 1 балл<br>(удовлетворительно) |

## V. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

### 1) Литература

#### a) Основная литература:

- Реутов, О.А. Органическая химия. В 4 ч. Часть 1 [Электронный ресурс]: учеб. / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. — Электрон. дан. — Москва: Издательство "Лаборатория знаний", 2017. — 570 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/94167>.
- Реутов, О.А. Органическая химия. В 4 ч. Часть 2 [Электронный ресурс]: учеб. / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. — Электрон. дан. — Москва: Издательство "Лаборатория знаний", 2017. — 626 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/94168#authors>
- Реутов, О.А. Органическая химия: в 4 ч. Ч. 4 [Электронный ресурс]: учеб. / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. — Электрон. дан. — Москва: Издательство "Лаборатория знаний", 2016. — 729 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/84139>

б) Дополнительная литература:

1. Орлова А.М. Органическая химия [Электронный ресурс]: учебное пособие. - Москва : Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016. - 230 с. - Книга находится в базовой версии ЭБС IPRbooks. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/48034.html>

2) Программное обеспечение

- а) Лицензионное программное обеспечение
- б) Свободно распространяемое программное обеспечение

3) Современные профессиональные базы данных и информационные справочные системы

4) Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Ин-тернет», необходимых для освоения дисциплины

1. <http://www.xumuk.ru/>
2. <http://nehudlit.ru/books/subcat283.html>
3. [http://www.krugosvet.ru/enc/nauka\\_i\\_tehnika/himiya/BIONIMIYA.html](http://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/BIONIMIYA.html)
4. <http://elibrary.ru/>
5. <http://www.medbook.net.ru/23.shtml>
6. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/kolman/index.htm>

## **VI. Методические материалы для обучающихся по освоению дисциплины ПРИМЕРЫ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ДОМАШНИХ ЗАДАНИЙ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ**

Индивидуальные домашние задания ставят своей целью не простое прочтение материала и решение необходимого набора задач и упражнений по теме, а разработку предложенной темы в сравнении с химией аналога либо антипода и проведение сравнительного анализа, выявление общих, либо отличительных особенностей. Установление причин сходства или различия. Такая работа полезна, поскольку заставляет студента осмысленно подходить к материалу и исключает возможность повторения, прописных истин учебника. Для выполнения подобных заданий студентам необходимо просмотреть оригинальные журнальные статьи или обзоры. В каждом конкретном случае студенту предлагается дополнительная литература.

Чтобы облегчить работу студента и привести в логическую схему их литературный поиск предлагается следующий план для сравнительного анализа:

1. Гибридизация орбиталей. Химическая связь. Геометрия молекул.
2. Методы получения. Особенности.
3. Особенности структуры гетероатома.

4. Типы органических производных.
5. Основные химические реакции и условия их проведения.
6. Основные области проведения.

### *Предлагаемые варианты тем*

1. Сопоставьте химию органических производных фосфора и азота. Сходство и различия.
2. Сравните особенности структуры бор- и алюминийорганических соединений. Объясните причину сходства и различия.
3. Сделайте сравнительный анализ химии органических соединений кремния и свинца.
4. Сравните химию органических соединений магния и олова.
5. Сравните химию сэндвичевых и  $\pi$ -олефиновых комплексов переходных металлов.
6. Изготовьте плакат с моделью Дьюара-Чатта-Дункансона с пояснениями всех видов связывания. (На примере соли Цейзе).
7. Сравните особенности химии  $\pi$ -аллильных и дициклопентадиенильных комплексов.
8. Приведите данные по классификации лигандов. Особенности их комплексов.
9. Сравните органические соединения щелочных металлов и органических соединений бериллия.
10. Сравните химию фторорганических и кремнийорганических соединений (на примере высокомолекулярных соединений)

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ**

### *Строение и природа связи в элементоорганических соединениях*

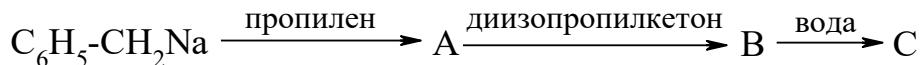
1. Что лежит в основе деления всех элементов на переходные и непереходные? К каким элементам следует отнести медь, серебро и золото?  
Каким образом осуществляется связь переходного металла с лигандом?  
Объясните возникновение связей в молекуле ферроцена.
2. В чем принципиальное отличие структуры и химической связи «классических» элементоорганических соединений от структуры и типа связей в комплексах переходных металлов?
3. Чем определяется характер связи углерод-элемент? Приведите типичные примеры.
4. От каких факторов зависит реакционная способность элементоорганических соединений? Приведите наиболее (и наименее) реакционноспособные элементоорганические соединения.

### *Органические соединения элементов первой группы*

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:  
 а) диэтилцинка, б) виниллития, в) метилкадмийхлорида,  
 г) хлористой ртути

2. Из бромистого этила получить:  
 а) этилнатрий, б) диэтилцинк, в) диэтилртуть

3. Расшифруйте следующую схему превращений:



4. Литийалкилы присоединяются к диенам с сопряженными двойными связями в положении 1,4 и 1,2. Напишите уравнения реакций взаимодействия бутиллития с дивинилом и изопреном.
5. Какие соединения образуются при действии на этилнатрий следующих веществ:  
 а) вода, б) пропиловый спирт, в) ацетон, г) пропионовый альдегид,  
 д) двуокись углерода, е) 1-бромпропан.

### *Органические соединения элементов второй группы*

1. Какими методами можно получить полные и смешанные магнийорганические соединения?
2. Какую реакцию называют реакцией «меркурирования»? Напишите реакции взаимодействия с ацетатом ртути следующих веществ:  
 а) бензола, б) хлорбензола, в) анилина, г) фенола.  
 К какому типу относятся данные реакции?  
 В каком случае реакция протекает легче?
3. Напишите реакции взаимодействия  $\beta$ -хлорвинилмеркурхлорида с гидроксидом серебра, йодом и фенилмагнийбромидом. Объясните образование продуктов переносом реакционного центра.
4. Получите метилдиэтилкарбинол: а) из карбонильного соединения,  
 б) из эфира карбоновой кислоты.
5. Объясните, почему реагент Гриньяра легко присоединяется к карбонильной группе, но не реагирует с этиленовой связью? В каких случаях возможно присоединение реагента Гриньяра к двойной связи?

### *Органические соединения элементов третьей группы*

1. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Предложите методы синтеза:

- а) первичного бутилового спирта, б) втор-бутилкарбинола,  
 в) 1-пентанола, используя реакцию окисления бороганических соединений пероксидом водорода.

2. К Циглер открыл реакцию прямого синтеза триалкильных соединений алюминия из олефинов, водорода и порошкообразного алюминия. Как будет протекать реакция образования триалкильных соединений алюминия из веществ:

а) этилена, б) пропилена, в) изобутилена.

3. Укажите, какую геометрию молекул имеет трехфтористый бор, триметилбор, борная кислота, триметилбор-аммиак. Почему в этих соединениях бор называют электронодефицитным?

4. Напишите реакцию взаимодействия триметоксибора с одной, двумя и тремя молекулами этилмагнийхлорида.

### ***Органические соединения элементов четвертой группы***

1. Объясните сходство и различие химии углерода и кремния, сравнивая свойства кремнийорганических соединений со свойствами аналогично построенных соединений углерода.

2. Какие реакции лежат в основе получения полимерных кремнийорганических соединений? Приведите примеры.

3. Напишите реакцию взаимодействия тетрахлорсилана с бутанолом-1. Полученное соединение введите в реакцию с метилмагнийхлоридом. Напишите уравнения реакций и назовите продукты.

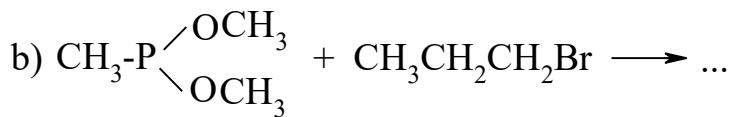
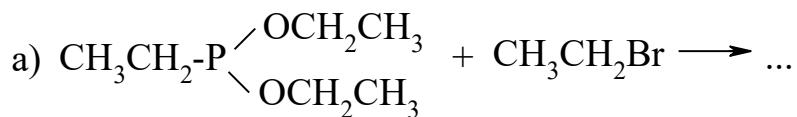
4. Приведите примеры органических соединений двухвалентного олова. Назовите их. Объясните, почему эти соединения способны легко полимеризоваться.

5. Алкильные производные кремния получают присоединением моно- и диалкил, арилхлорсиланов и галогеносиланов, имеющих связь Si-H, к алкенам и алкинам. Как будут протекать реакции взаимодействия трихлорсилана с этиленом, пропиленом и метилацетиленом? Напишите уравнения реакций.

### ***Органические соединения элементов пятой группы***

1. Напишите общие формулы фосфорорганических кислот, которые лежат в основе фосфорорганических соединений.

2. Характерным свойством фосфонистой кислоты (фосфонитов) является их способность к перегруппировке Арбузова под действием галоидных алкилов. При этом получаются эфиры диалкилфосфиновых кислот. Допишите уравнения реакций и назовите исходные и конечные вещества:



**3.** Покажите, каким образом можно синтезировать приведенные ниже соединения из указанных исходных веществ:

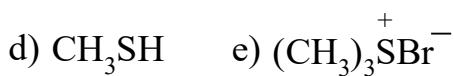
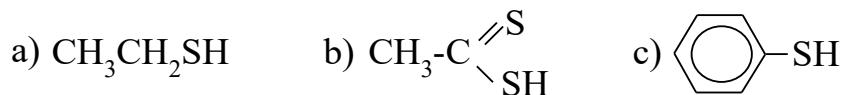
- трибензилфосфиноксид из бензилхлорида и тринатрийфосфида,
- диэтилаллилфосфанат из аллилхлорида и триэтилфосфита,
- бензилфосфоновую кислоту из бензилхлорида и треххлористого фосфора.

**4.** Какие соединения образуются при окислении перекисью водорода этилфосфина, диэтилфосфина, триэтилфосфина, диметилфосфиноксида.

**5.** Общим методом получения арсоновых кислот, главным образом алифатического ряда, является реакция Мейера, которая заключается во взаимодействии алкилгалогенидов с арсенитом натрия. Получите этим методом метиларсоновую кислоту.

### *Органические соединения элементов шестой группы*

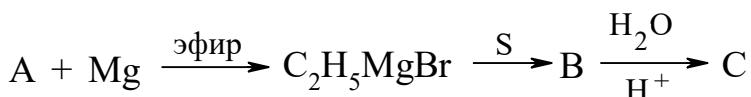
**1.** Назовите следующие соединения:



**2.** Объясните, почему тиолы отличаются от спиртов в том отношении, что они не взаимодействуют сколько-нибудь легко с бромистым водородом.

**3.** Получите этансульфоновую кислоту известными вам способами.

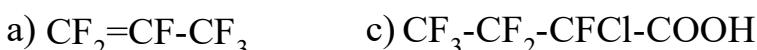
**4.** Осуществите следующие превращения:



**5.** Приведите примеры основных типов органических производных селена и теллура. Назовите их.

### *Органические соединения элементов седьмой группы*

**1.** Назовите следующие соединения:



2. Перфторуглеводороды кипят ниже соответствующих углеводородов. Объясните наблюдаемое явление.
3. Напишите реакцию полимеризации перфторэтилена. Приведите примеры практического использования тефлона.
4. Метод электрохимического фторирования (Саймонс) применяется для получения полностью фторированных кислот, аминов, эфиров. В чем сущность этого метода?

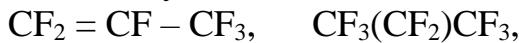
### ***Органические соединения переходных элементов***

1. Органические лиганды, участвующие в образовании комплексов с переходными металлами по числу электронов, участвующих в образовании химической связи подразделяются на одно-, двух- и т.д. электронодонорные. Приведите примеры пяти-, шести- и семиэлектронодонорных лигандов и типы образуемых ими комплексов.
2. Напишите реакцию получения дициклопентадиенилжелеза (ферроцена). Какие реакции наиболее характерны для этого соединения? Приведите примеры.
3. Приведите примеры известных вам небензоидных ароматических систем. Объясните их устойчивость.
6. Напишите реакцию получения дibenзолхрома по Фишеру.
7. Перечислите известные вам методы получения карбонилов металлов и напишите реакции.
8. Перечислите основные типы органических производных переходных металлов.
9. Объясните причину неустойчивости  $\sigma$ -алкильных и  $\sigma$ -арильных производных большинства переходных металлов.
10. Определите формальную валентность металла в
  - а) дibenзолхроме,      б) дициклопентадиенилжелезе,
  - в) феррициний-катионе.
11. Приведите примеры комплексов переходных металлов с 2-х, 3-х и 4-х электронными лигандами. Назовите их.
12. Перечислите основные типы органических производных переходных металлов.
13. Какова природа химической связи в молекуле ферроцена?
14. Напишите реакцию получения аминоферроцена (ферроцениламина). Сравните его основные свойства с анилином.
15. Напишите реакции взаимодействия пентакарбонила железа с
  - а) щелочью,      б) йодом,      в) пиридином.

### **ПРИМЕРЫ ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ**

### **Органические соединения седьмой группы**

**32.** Назовите следующие соединения:



**33.** Перечислите известные методы получения перфторированных углеводородов. Объясните роль катализатора.

**34.** Объясните, почему перфторалканы обладают высокой химической и термической стабильностью?

### **Органические соединения шестой группы**

**35.** Объясните причину отсутствия у серы способности к образованию  $\pi$ -связей обычного типа.

**36.** Напишите структурные формулы следующих соединений:



**37.** Напишите реакции взаимодействия

а) дифенилселена с метилиодидом,

б) дипропилтеллура с хлористым бензилом

### **Органические соединения пятой группы**

**38.** Напишите реакцию получения триэтиларсина взаимодействием соответствующего галогенида мышьяка и реактива Гриньяра.

**39.** Лекарственный препарат фосфакол, применяемый для лечения глаукомы, получают взаимодействием хлорангидрида диэтилfosфата с *n*-нитрофенолятом натрия. Напишите уравнение этой реакции.

**40.** По реакции Михаэлиса взаимодействием смеси галогенидов сурьмы (III) и арилгалогенидов с металлическим натрием получите трифенилстибин.

**41.** Назовите следующие соединения:



**42.** Приведите уравнения синтеза

а) трибутилфосфата из бутанола

б) хлорангидрида дигидрового эфира фосфорной кислоты из дигидролфосфата натрия

### **Органические соединения четвертой группы**

**43.** Допишите уравнений реакций:

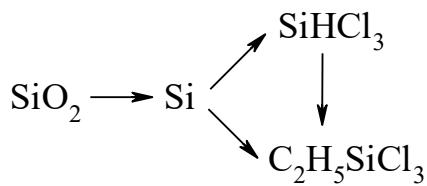


**44.** Силан получают восстановлением хлорида кремния (IV) литийалюминийгидридом или водородом в присутствии хлорида алюминия. Напишите уравнения обеих реакций.

**45.** Напишите реакцию взаимодействия четыреххлористого германия с:

а) метилмагнийиодидом,      б) фениллитием

**46.** Расшифруйте следующую схему превращений и назовите полученные продукты



### **Органические соединения третьей группы**

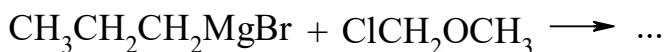
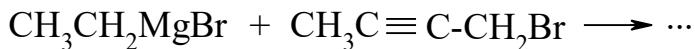
47. Какие реакции называются гидроборированием? В чем особенность этой реакции? Приведите примеры.
48. Объясните, почему триметилбор является газообразным веществом, а аналогичное соединение алюминия – жидкость?
49. Напишите реакцию получения изопрена, исходя из триэтилалюминия и пропилена.
50. Что представляют собой карбораны? Как получают эти соединения? Какова особенность связей в этих молекулах?
51. Назовите следующие соединения:



52. Каковы особенности строения и характера связи гидридов бора?
53. Укажите, какую геометрию имеет трехфтористый бор, триметилбор, борная кислота, триметилбор-аммиак. Почему в этих соединениях бор называют электронодефицитным?

### **Органические соединения второй группы**

54. Допишите уравнения реакций:



55. Получите ацетиленкарбоновую кислоту из ацетилена.
56. Напишите реакции взаимодействия реактива Гриньяра с влагой воздуха, углекислым газом, кислородом.
57. Как можно синтезировать третичный амиловый спирт с помощью цинкорганических соединений?
58. Приведите примеры и назовите полные и смешанные ртутьорганические соединения.
59. Напишите структурные формулы следующих соединений:
- диметилцинк,
  - хлористый этилцинк,
  - йодистый изопропилмагний

60. Напишите реакцию взаимодействия бромистого винила с магнием.

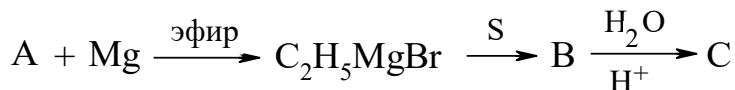
### **Органические соединения первой группы**

61. Продукт реакции лития с бромбензолом обработали бензофеноном, а затем водой. Напишите уравнения реакций и назовите продукты.
62. Какие соединения могут образоваться при действии на этилнатрий следующих веществ:
- вода,
  - пропанол,
  - ацетон,
  - диоксид углерода

## ПРИМЕРНЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПИСЬМЕННОГО ОПРОСА (15-20 мин)

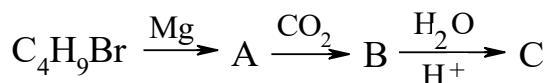
### **Задание 1.**

3. Напишите электронную формулу диметилсульфоксида, метансульфоновой кислоты, этансульфиновой кислоты.  
4. Осуществите превращения:



### **Задание 2.**

3. Каковы существенные различия между серой и кислородом с точки зрения строения атома.  
4. Осуществите превращения:



### **Задание 3.**

3. Дайте определение переходным металлам. Приведите примеры их комплексов.  
4. Допишите уравнения:



### **Задание 4.**

3. Поясните термин «двоесвязанность» металла и лиганда в комплексах переходных металлов.  
4. Допишите следующие реакции:



### **Задание 5.**

3. Сформулируйте правило эффективного атомного номера (Сиджвика).  
4. Получите и назовите «реактив Иоцича»



### **Задание 6.**

3. Перечислите известные вам методы получения  $\pi$ -олефиновых комплексов. Приведите примеры.

- 4.** Напишите реакцию взаимодействия этантиола с а) уксусной кислотой; б) ацетоном. Назовите соединения.

## **ПРИМЕРЫ ВОПРОСОВ К ЭКЗАМЕНУ**

- 1.** Каким образом осуществляется связь переходного металла с лигандом? Объясните возникновение связей в молекуле ферроцена.
- 2.** В чем принципиальное отличие структуры и химической связи «классических» элементоорганических соединений от структуры и типа связей в комплексах переходных металлов?
- 3.** Приведите примеры  $\pi$ -комплексов переходных металлов с двух-, трех- и четырехэлектронными лигандами. Каким образом осуществляется связь металла с лигандами в этих комплексах?
- 4.** Каковы общие эмпирические закономерности при образовании химической связи углерод–переходный металл; углерод–непереходный металл.
- 5.** Какие продукты могут образоваться при действии на смесь изопропилхлорида и третбутилхлорида металлическим натрием?
- 6.** Напишите уравнения реакций взаимодействия ацетата ртути с этиленом, пропиленом и изомерными бутенами в водном растворе и в среде метанола. Как называются реакции данного типа?
- 7.** Из бромистого пропила, используя реакцию Гриньяра, получите пентанол–1.
- 8.** На пропилен и 1-бутен (каждый в отдельности) подействовали дибораном, полученные продукты окислили пероксидом водорода (в щелочной среде). Напишите уравнения протекающих реакций и назовите конечные продукты реакций.
- 9.** Объясните относительную реакционную способность связей B–H и B–C. Как будет протекать гидролиз метилдиборана?
- 10.** Напишите реакцию взаимодействия тетрахлорида олова с а) фениллитием; б) этилмагнийбромидом; в) trimетилалюминием.
- 11.** Приведите наиболее характерные соединения трех- и пятивалентного мышьяка. Назовите их.

## **VII. Материально-техническое обеспечение**

информационные технологии:

использование компьютеров для поддержки излагаемого учебного материала

программное обеспечение:

MSOffice 365 proplus

информационно-справочные системы:

<http://www.edu.ru/> Федеральный портал «Российское образование»

<http://elibrary.ru/> Научная электронная библиотека

### **VIII. Сведения об обновлении рабочей программы дисциплины**

| №п.п. | Обновленный раздел рабочей программы дисциплины                       | Описание внесенных изменений                         | Реквизиты документа, утвердившего изменения  |
|-------|---|--|--|
| 1.    | Раздел V. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины | Добавлены новые пособия в основной список литературы | Протокол №11 от 28.04.21г. заседания ученого совета химико-технологического факультета |