

**Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»**

УТВЕРЖДЕНО

**Директор физтех-школы
электроники, фотоники и
молекулярной физики**

В.В. Иванов

Рабочая программа дисциплины (модуля)

по дисциплине: Химия координационных и металлоорганических соединений
по направлению: Прикладные математика и физика
профиль подготовки: Физика перспективных технологий: альтернативная энергетика, научное программирование и функциональные материалы
Физтех-школа Электроники, Фотоники и Молекулярной Физики
кафедра химической физики функциональных материалов
курс: 1
квалификация: магистр

Семестры, формы промежуточной аттестации:

1 (осенний) - Дифференцированный зачет

2 (весенний) - Экзамен

Аудиторных часов: 60 всего, в том числе:

лекции: 60 час.

семинары: 0 час.

лабораторные занятия: 0 час.

Самостоятельная работа: 45 час.

Подготовка к экзамену: 30 час.

Всего часов: 135, всего зач. ед.: 3

Программу составил: В.В. Новиков, д-р хим. наук

Программа обсуждена на заседании кафедры химической физики функциональных материалов 27.05.2021

Аннотация

Курс "Химия координационных и металлоорганических соединений" предусматривает ознакомление обучающихся с основами и современными достижениями химии комплексных соединений (содержащих связи металл-углерод и металл-элемент) в сфере наукоемких технологий и их практическая подготовка к дальнейшей самостоятельной работе в области энергетики, материаловедении, технологии наноматериалов

Задачи курса:

- "• ознакомление обучающихся с предметом, принципами, методами и объектами химии координационных и металлоорганических соединений;"
- дать представление о применении комплексных соединений в области прикладной химии и других областях науки и производства;
- "• формирование глубокого понимания общих закономерностей реакционной и каталитической активности комплексных соединений в зависимости от их строения."

По результатам освоения курса студент должен:

Знать:

- основные принципы построения и реакционной способности координационных и металлоорганических соединений, а также области их возможного применения в сфере наукоемких технологий.

Уметь:

- прогнозировать химическую и каталитическую активность комплексных соединений в зависимости от их строения.

Владеть:

- основными фундаментальными научными знаниями о строении, методах получения и химических свойствах комплексных соединений; стандартной терминологией и определениями.

Основное содержание курса изложено в следующих разделах:

1. Общие представления о координационных соединениях
2. Электронное строение координационных соединений
3. Реакции и методы синтеза координационных соединений
4. Строение и свойства конденсированного вещества
5. Металлоорганические комплексы как особый тип координационных соединений
6. Синтез металлоорганических соединений и реакции обмена лигандов
7. Комплексы переходных металлов с СО, фосфинами и гетероциклическими карбенами
8. Комплексы переходных металлов с олефинами
9. Комплексы переходных металлов с карбоциклическими лигандами
10. Металлокомплексный катализ

1. Цели и задачи

Цель дисциплины

Целью курса является ознакомление обучающихся с основами и современными достижениями химии комплексных соединений (содержащих связи металл-углерод и металл-элемент) в сфере наукоемких технологий и их практическая подготовка к дальнейшей самостоятельной работе в области энергетики, материаловедении, технологии наноматериалов.

Задачи дисциплины

- ознакомление обучающихся с предметом, принципами, методами и объектами химии координационных и металлоорганических соединений;"

- дать представление о применении комплексных соединений в области прикладной химии и других областях науки и производства;"
- формирование глубокого понимания общих закономерностей реакционной и каталитической активности комплексных соединений в зависимости от их строения."

2. Перечень формируемых компетенций

Освоение дисциплины направлено на формирование следующих компетенций:

Код и наименование компетенции	Индикаторы достижения компетенции
УК-1 Способен осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, вырабатывать стратегию действий	УК-1.1 Анализирует проблемную ситуацию как систему, выявляя ее составляющие и связи между ними
ПК-1 Способен ставить, формализовывать и решать задачи, в том числе разрабатывать и исследовать математические модели изучаемых явлений и процессов, системно анализировать научные проблемы, получать новые научные результаты	ПК-1.1 Способен находить, анализировать и обобщать информацию об актуальных результатах исследований в рамках тематической области своей профессиональной деятельности
	ПК-1.2 Способен выдвигать гипотезы, строить математические модели для описания изучаемых явлений и процессов, оценивать качество разработанной модели
	ПК-1.3 Способен применять теоретические и (или) экспериментальные методы исследований к конкретной научной задаче и интерпретировать полученные результаты

3. Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине (модулю)

В результате освоения дисциплины обучающиеся должны

знать:

- основные принципы построения и реакционной способности координационных и металлоорганических соединений, а также области их возможного применения в сфере наукоемких технологий.

уметь:

- прогнозировать химическую и каталитическую активность комплексных соединений в зависимости от их строения.

владеть:

- основными фундаментальными научными знаниями о строении, методах получения и химических свойствах комплексных соединений; стандартной терминологией и определениями.

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

4.1. Разделы дисциплины (модуля) и трудоемкости по видам учебных занятий

№	Тема (раздел) дисциплины	Трудоемкость по видам учебных занятий, включая самостоятельную работу, час.			
		Лекции	Семинары	Лаборат. работы	Самост. работа
1	Общие представления о координационных соединениях	2			1
2	Электронное строение координационных соединений	4			4

3	Реакции и методы синтеза координационных соединений	6			3
4	Прикладные аспекты применения координационных соединений	6			3
5	Металлоорганические комплексы как особый тип координационных соединений	6			2
6	Синтез металлоорганических соединений и реакции обмена лигандов	6			2
7	Комплексы переходных металлов с CO, фосфинами и гетероциклическими карбенами	8			10
8	Комплексы переходных металлов с олефинами	6			5
9	Комплексы переходных металлов с карбоциклическими лигандами	6			5
10	Металлокомплексный катализ	10			10
Итого часов		60			45
Подготовка к экзамену		30 час.			
Общая трудоёмкость		135 час., 3 зач.ед.			

4.2. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам (разделам)

Семестр: 1 (Осенний)

1. Общие представления о координационных соединениях

Роль и значение координационных соединений в природе, химической технологии, медицине. Этапы развития химии координационных соединений. Основные понятия и определения. Комплексные и координационные соединения. Координационная теория Вернера. Центральный атом, лиганды, внутренняя и внешняя сферы, координационное число, донорные атомы, дентатность и амбидентатность, топичность, координационный полиэдр. Правила номенклатуры координационных соединений.

2. Электронное строение координационных соединений

Метод валентных связей. Гибридизация атомных орбиталей. Тип гибридизации и геометрическая конфигурация комплексов. Внешнеорбитальные и внутриорбитальные комплексы. Магнитные свойства координационных соединений в свете теории валентных связей. Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки.

Теория кристаллического поля (ТКП). Основные положения. Способы расщепления d-уровней комплексообразователя в поле различной симметрии. Параметр расщепления. Сила поля лигандов. Сильные и слабые поля. Высоко- и низкоспиновые конфигурации. Энергия стабилизации полем лигандов. Низко- и высокоспиновые конфигурации. Объяснение спектральных и магнитных свойств координационных соединений.

Метод молекулярных орбиталей. Диаграммы энергетических уровней молекулярных орбиталей для октаэдрического и тетраэдрического комплексов с центральным атомом d-элемента.

3. Реакции и методы синтеза координационных соединений

Прямой синтез. Обмен лигандов. Окислительно-восстановительные реакции. Темплатный синтез. Правило Пейроне-Иоргенсена. Понятие о трансвлиянии.

Хелатный эффект. Термодинамика хелатного эффекта. Представление о его природе. Макроциклический эффект. Транс-хелатные соединения. Изомерия хелатных комплексов.

4. Прикладные аспекты применения координационных соединений

Координационные соединения в аналитической химии. Комплексные соединения как противоопухолевые препараты. Металлокомплексный катализ. Бионеорганическая химия и медицина. Бор-нейтронозахватная терапия. Фотографическая химия, красители и пигменты.

5. Металлоорганические комплексы как особый тип координационных соединений

История МОС: витамин B12 (до существования человека), соль Цейзе, карбонил никеля, ферроцен, Нобелевские премии – Найори, Граббс, Сузуки – значение открытий. Общая характеристика МОС – слабые неполярные связи. Следствие – относительная неустойчивость, применение в катализе.

Геометрия – стерические факторы, следствие меньшей направленности d-орбиталей. Динамика – вращение этилена, циклопентадиенила. Исключение – плоский квадрат вместо тетрадра.

Электронное строение. Правило 18 электронов. Аналогия с правилами Сиджвика с правилом октета Льюиса. Нейтральная схема расчета электронов, примеры. Исключения из правил – 16 электронов и стерические препятствия. Изоляционная аналогия.

6. Синтез металлоорганических соединений и реакции обмена лигандов

Основные методы синтеза. Окислительное присоединение и восстановительное элиминирование. Общие закономерности и факторы влияющие на скорость процессов.

Присоединение связи М-Н к алкенам и бета-элиминирование. Общие закономерности и методы блокирования бета-элиминирования.

Реакции замещения лигандов. Ассоциативный и диссоциативный механизм. Прочность связи с лигандом: хелатный эффект, транс-эффект.

Семестр: 2 (Весенний)

7. Комплексы переходных металлов с СО, фосфинами и гетероциклическими карбенами

Карбонилы металлов. Концепция прямого и обратного донирования, аналогия с изоцианидами, синтез типичных карбониллов: Ni, Cr, Rh. Реакции окисления и восстановления (Br₂, Na). Алкилирование карбонилатов, миграция СО, присоединение RLi, реакция Хибера.

Фосфиновые комплексы. Общая характеристика, методы синтеза, конический угол, влияние фосфинов на каталитические реакции.

Гетероциклические карбены как лиганды. Причины устойчивости.

8. Комплексы переходных металлов с олефинами

Комплексы с алкенами. Общая характеристика, природа связи, метод синтеза, основные реакции: замещение лигандов, нуклеофильное присоединение

Комплексы с алкинами. Общая характеристика, методы синтеза и возможные превращения, каталитические реакции.

9. Комплексы переходных металлов с карбоциклическими лигандами

Общая характеристика циклопентадиенильных комплексов, природа связи, методы синтеза. Органические реакции ферроцена. Отличие в свойствах ферроцена и кобальтоцена. Примеры использования циклопентадиенильных комплексов в катализе.

Ареновые комплексы. Общая характеристика, методы синтеза. Реакции замещения лигандов и нуклеофильного замещения в кольце.

10. Металлокомплексный катализ

Общие принципы: каталитический цикл, устойчивость, TON и TOF. Роль лигандов. Стабилизация активных частиц и контроль реакционной способности.

Наиболее значимые органические каталитические превращения: Реакции гидрирования, кросс-сочетания, CН активации, метатезиса.

5. Описание материально-технической базы, необходимой для осуществления образовательного процесса по дисциплине (модулю)

Учебная аудитория, снабженная доской, экраном, проектором

6. Перечень рекомендуемой литературы

Основная литература

1. В. В. Скопенко, А. Ю. Цивадзе, Л. И. Савранский, А. Д. Гарновский. Координационная химия. Москва, ИКЦ Академкнига, 2007.
2. Ю. М. Киселев, Н.А. Добрынина. Химия координационных соединений. Москва, Изд. Центр Академия, 2007.
3. Д. С. Перекалин. Металлоорганическая химия и немного катализа. Москва, Издательство "Перо", 2019.

Дополнительная литература

1. К. Эльшенбройх. Металлоорганическая химия. Москва, Издательство "Лаборатория знаний", 2011.
2. Ю.Н. Кукушкин, Реакционная способность координационных соединений. Л.: Химия, 1987.
3. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Основы неорганической химии. Москва, Издательство Мир, 1979.

7. Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети "Интернет", необходимых для освоения дисциплины (модуля)

Не используются

8. Перечень информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине (модулю), включая перечень необходимого программного обеспечения и информационных справочных систем (при необходимости)

Не предусмотрены

9. Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины (модуля)

Студент, изучающий дисциплину, должен с одной стороны, овладеть общим понятийным аппаратом, а с другой стороны, должен научиться применять теоретические знания на практике. В результате изучения дисциплины студент должен знать основные определения дисциплины, уметь применять полученные знания для решения различных задач.

Успешное освоение курса требует:

- посещения всех занятий, предусмотренных учебным планом по дисциплине;
- ведения конспекта занятий;
- напряжённой самостоятельной работы студента.

Самостоятельная работа включает в себя:

- чтение рекомендованной литературы;
- проработку учебного материала, подготовку ответов на вопросы, предназначенных для самостоятельного изучения;
- решение задач, предлагаемых студентам на занятиях;

– подготовку к выполнению заданий текущей и промежуточной аттестации.

Показателем владения материалом служит умение без конспекта отвечать на вопросы по темам дисциплины.

Важно добиться понимания изучаемого материала, а не механического его запоминания. При затруднении изучения отдельных тем, вопросов, следует обращаться за консультациями к преподавателю.

Возможен промежуточный контроль знаний студентов в виде решения задач в соответствии с тематикой занятий.

ОЦЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ (МОДУЛЮ)

по направлению:	Прикладные математика и физика
профиль подготовки:	Физика перспективных технологий: альтернативная энергетика, научное программирование и функциональные материалы Физтех-школа Электроники, Фотоники и Молекулярной Физики кафедра химической физики функциональных материалов
курс:	<u>1</u>
квалификация:	магистр
Семестры, формы промежуточной аттестации:	
1 (осенний) - Дифференцированный зачет	
2 (весенний) - Экзамен	
Разработчик:	В.В. Новиков, д-р хим. наук

1. Компетенции, формируемые в процессе изучения дисциплины

Код и наименование компетенции	Индикаторы достижения компетенции
УК-1 Способен осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, вырабатывать стратегию действий	УК-1.1 Анализирует проблемную ситуацию как систему, выявляя ее составляющие и связи между ними
ПК-1 Способен ставить, формализовывать и решать задачи, в том числе разрабатывать и исследовать математические модели изучаемых явлений и процессов, системно анализировать научные проблемы, получать новые научные результаты	ПК-1.1 Способен находить, анализировать и обобщать информацию об актуальных результатах исследований в рамках тематической области своей профессиональной деятельности
	ПК-1.2 Способен выдвигать гипотезы, строить математические модели для описания изучаемых явлений и процессов, оценивать качество разработанной модели
	ПК-1.3 Способен применять теоретические и (или) экспериментальные методы исследований к конкретной научной задаче и интерпретировать полученные результаты

2. Показатели оценивания компетенций

В результате изучения дисциплины «Химия координационных и металлоорганических соединений» обучающийся должен:

знать:

- основные принципы построения и реакционной способности координационных и металлоорганических соединений, а также области их возможного применения в сфере наукоемких технологий.

уметь:

- прогнозировать химическую и каталитическую активность комплексных соединений в зависимости от их строения.

владеть:

- основными фундаментальными научными знаниями о строении, методах получения и химических свойствах комплексных соединений; стандартной терминологией и определениями.

3. Перечень типовых (примерных) вопросов, заданий, тем для подготовки к текущему контролю

С целью контроля освоения обучающимися учебного материала проводится устный опрос в начале занятия по теме прошлой лекции или в конце занятия по пройденной теме.

4. Перечень типовых (примерных) вопросов и тем для проведения промежуточной аттестации обучающихся

Вопросы для проведения дифференцированного зачета:

1. Основные положения координационной теории А. Вернера. Центральный атом, лиганды, внутренняя и внешняя сферы, координационное число.
2. Синтез и устойчивость координационных соединений. Обмен лигандов. Правило транслиания, хелатный эффект.
3. Электронное строение координационных соединений. Метод валентных связей. Теория кристаллического поля. Спектрофотометрический ряд. Метод молекулярных орбиталей.
4. Геометрическое и электронное строение пи-комплексов переходных металлов. Правило 18 электронов. Исключения. Изоглобальная аналогия.
5. Реакции замещения лигандов. Ассоциативный и диссоциативный механизм. Прочность связи с лигандом: хелатный эффект, транс-эффект.

6. Окислительное присоединение и восстановительное элиминирование. Общие закономерности и факторы влияющие на скорость процессов.
7. Присоединение связи М-Н к алкенам и бета-элиминирование. Общие закономерности и методы блокирования бета-элиминирования.

Вопросы к экзамену:

1. Основные положения координационной теории А. Вернера. Центральный атом, лиганды, внутренняя и внешняя сферы, координационное число.
2. Синтез и устойчивость координационных соединений. Обмен лигандов. Правило трансвлияния, хелатный эффект.
3. Электронное строение координационных соединений. Метод валентных связей. Теория кристаллического поля. Спектрофотометрический ряд. Метод молекулярных орбиталей.
4. Геометрическое и электронное строение пи-комплексов переходных металлов. Правило 18 электронов. Исключения. Изолобальная аналогия.
5. Реакции замещения лигандов. Ассоциативный и диссоциативный механизм. Прочность связи с лигандом: хелатный эффект, транс-эффект.
6. Окислительное присоединение и восстановительное элиминирование. Общие закономерности и факторы влияющие на скорость процессов.
7. Присоединение связи М-Н к алкенам и бета-элиминирование. Общие закономерности и методы блокирования бета-элиминирования.
8. Карбонилы металлов. Общая характеристика, природа связи, метод синтеза, основные реакции: замещение лигандов, нуклеофильная атака по карбонилу.
9. Фосфиновые комплексы. Общая характеристика, методы синтеза, конический угол, влияние фосфинов на каталитические реакции. Гетероциклические карбены как лиганды. Причины устойчивости.
10. Комплексы с алкенами и алкинами. Общая характеристика, природа связи, метод синтеза, основные реакции: замещение лигандов, нуклеофильное присоединение.
11. Комплексы с цикlopentadiенилом. Общая характеристика, природа связи, методы синтеза. Органические реакции ферроцена. Отличие в свойствах ферроцена и кобальтоцена. Примеры использования цикlopentadiенильных комплексов в катализе.
12. Ареновые комплексы. Общая характеристика, методы синтеза. Реакции замещения лигандов и нуклеофильного замещения в кольце.
13. Катализ. Реакции гидрирования. Общие принципы, ключевые стадии. Катализаторы Уилкинсона и Шрока-Осборна.
14. Катализ. Реакции кросс-сочетания. Общие принципы, ключевые стадии.
15. Катализ. Метатезис олефинов. Общие принципы, ключевые стадии.
16. Катализ. Реакции СН активации. Общие принципы, ключевые стадии.

Примеры экзаменационных билетов.

Пример 1.

1. Основные положения координационной теории А. Вернера. Центральный атом, лиганды, внутренняя и внешняя сферы, координационное число.
2. Катализ. Реакции кросс-сочетания. Общие принципы, ключевые стадии.

Пример 2.

1. Геометрическое и электронное строение пи-комплексов переходных металлов. Правило 18 электронов. Исключения. Изолобальная аналогия.
2. Карбонилы металлов. Общая характеристика, природа связи, метод синтеза, основные реакции: замещение лигандов, нуклеофильная атака по карбонилу.

Оценка отлично 10 баллов - выставляется студенту, показавшему всесторонние, систематизированные, глубокие знания учебной программы дисциплины, проявляющему интерес к данной предметной области, продемонстрировавшему умение уверенно и творчески применять их на практике при решении конкретных задач, свободное и правильное обоснование принятых решений.

Оценка отлично 9 баллов - выставляется студенту, показавшему всесторонние, систематизированные, глубокие знания учебной программы дисциплины и умение уверенно применять их на практике при решении конкретных задач, свободное и правильное обоснование принятых решений.

Оценка отлично 8 баллов - выставляется студенту, показавшему всесторонние, систематизированные, глубокие знания учебной программы дисциплины и умение уверенно применять их на практике при решении конкретных задач, правильное обоснование принятых решений, с некоторыми недочетами.

Оценка хорошо 7 баллов - выставляется студенту, если он твердо знает материал, грамотно и по существу излагает его, умеет применять полученные знания на практике, но недостаточно грамотно обосновывает полученные результаты.

Оценка хорошо 6 баллов - выставляется студенту, если он твердо знает материал, грамотно и по существу излагает его, умеет применять полученные знания на практике, но допускает в ответе или в решении задач некоторые неточности.

Оценка хорошо 5 баллов - выставляется студенту, если он в основном знает материал, грамотно и по существу излагает его, умеет применять полученные знания на практике, но допускает в ответе или в решении задач достаточно большое количество неточностей.

Оценка удовлетворительно 4 балла - выставляется студенту, показавшему фрагментарный, разрозненный характер знаний, недостаточно правильные формулировки базовых понятий, нарушения логической последовательности в изложении программного материала, но при этом он освоил основные разделы учебной программы, необходимые для дальнейшего обучения, и может применять полученные знания по образцу в стандартной ситуации.

Оценка удовлетворительно 3 балла - выставляется студенту, показавшему фрагментарный, разрозненный характер знаний, допускающему ошибки в формулировках базовых понятий, нарушения логической последовательности в изложении программного материала, слабо владеет основными разделами учебной программы, необходимыми для дальнейшего обучения и с трудом применяет полученные знания даже в стандартной ситуации.

Оценка неудовлетворительно 2 балла - выставляется студенту, который не знает большей части основного содержания учебной программы дисциплины, допускает грубые ошибки в формулировках основных принципов и не умеет использовать полученные знания при решении типовых задач.

Оценка неудовлетворительно 1 балл - выставляется студенту, который не знает основного содержания учебной программы дисциплины, допускает грубейшие ошибки в формулировках базовых понятий дисциплины и вообще не имеет навыков решения типовых практических задач.

5. Методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности

При проведении устного дифференцированного зачета обучающемуся предоставляется 30 минут на подготовку. Опрос обучающегося по билету на устном дифференцированном зачете не должен превышать одного астрономического часа.

При проведении устного экзамена обучающемуся предоставляется 1 час на подготовку. Опрос обучающегося на экзамене не должен превышать одного астрономического часа.