

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»

Химический факультет

УТВЕРЖДЕНО
решением Ученого совета ННГУ
протокол от
31 августа 2021 г. № 11

Рабочая программа дисциплины
Окисление органических комплексов переходных металлов кислородом и пероксидами

Направление подготовки
04.06.01 «Химические науки»

Направленность подготовки
02.00.04 «Физическая химия»

Квалификация выпускника
Исследователь. Преподаватель-исследователь

Форма обучения
Очная

Нижегород
2021

1. Место дисциплины (модуля) в структуре основной образовательной программы (ООП)

Дисциплина «Кинетика и механизм окисления органических комплексов переходных металлов кислородом и пероксидами» относится к числу общепрофессиональных дисциплин, является дисциплиной выбора и изучается на 3 году обучения, в 5 семестре.

Данная дисциплина находится в логической и содержательно-методической взаимосвязи с курсами физической химии, неорганической химии, органической химии, спецкурса по избранным главам химической термодинамики, спецкурса по химии твердого тела.

Для успешного освоения дисциплины аспирант должен:

- знать теоретические основы химической кинетики и катализа;
- знать основы химии органической и элементарорганической химии;
- владеть основными понятиями первого и второго начала термодинамики и методами расчета для оценки энергетики исследуемых процессов ($\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$, $\Delta_r G^0$);
- владеть навыками использования учебных электронных изданий и ресурсов сети Интернет.

Изучение дисциплины «Кинетика и механизм окисления органических комплексов переходных металлов кислородом и пероксидами» как предшествующей составляет основу дальнейшей подготовки аспиранта к сдаче кандидатского экзамена по специальности, а также сформирует представления об общих и специфических особенностях окислительного превращения π -комплексов переходных металлов (ОКПМ), зависящих от природы металла и природы окислителя

2. Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенные с планируемыми результатами освоения ООП (компетенциями выпускников)

Таблица 1

Планируемые результаты обучения по дисциплине

Код формируемой компетенции	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю), характеризующие этапы формирования компетенций
ПК-2 базовый	31 <i>Знать</i> : современное состояние науки в области физической химии и в смежных областях. 32 <i>Знать</i> : требования к содержанию и правила оформления рукописей к публикации в рецензируемых научных изданиях. У1 <i>Уметь</i> : представлять научные результаты по теме диссертационной работы в виде публикаций в рецензируемых научных изданиях. У2 <i>Уметь</i> : представлять результаты НИР (в т.ч., диссертационной работы) академическому и бизнес-сообществу. В1 <i>Владеть</i> : методами планирования, подготовки, проведения НИР, анализа полученных данных, формулировки выводов и рекомендаций по направленности (научной специальности).
ПК-4 базовый	31 <i>Знать</i> : основные приемы химического эксперимента, синтетическими и аналитическими методами получения и

	<p>исследования химических веществ и реакций.</p> <p><i>У1 Уметь:</i> осуществлять исследования химических веществ и реакций.</p> <p><i>В1 Владеть:</i> Навыками разработки фундаментальных основ новых технологических процессов – новых моделей сложных химических процессов.</p>
<i>ПК-6 базовый</i>	<p><i>З1 Знать:</i> технические характеристики учебно-научной аппаратуры для проведения химических экспериментов.</p> <p><i>У1 Уметь:</i> осуществлять документирование результатов экспериментальных и теоретических исследований в соответствующей профессиональной области.</p> <p><i>В1 Владеть:</i> навыками разработки, согласования и утверждения технической документации различного уровня сложности (отчеты, методики, программы испытаний, лабораторные регламенты, технические условия и др.).</p>

3. Структура и содержание дисциплины

Объем дисциплины составляет 2 зачетные единицы, всего 72 часа (36 часов лекции, 36 часов самостоятельная работа обучающегося).

Таблица 2

Структура дисциплины

Наименование раздела дисциплины	Всего, часов	В том числе					Самостоятельная работа обучающегося, часов
		Контактная работа, часов					
		Занятия лекционного типа	Занятия семинарского типа	Занятия лабораторного типа	Консультации	Всего	
Свойства ОКПМ: строение ОКПМ и типы связи в них, структура, химические свойства ОКПМ, включая их термическую стабильность	14	7	-	-	-	7	7
Механизмы окисления ОКПМ кислородом	16	8	-	-	-	8	8
Механизмы окисления ОКПМ пероксидами	14	7	-	-	-	7	7
Катализ процессов окисления и полимеризации алкенов	14	7	-	-	-	7	7
Свойства ОКПМ: строение ОКПМ и типы связи в них, структура,	14	7	-	-	-	7	7

химические свойства ОКПМ, включая их термическую стабильность							
Аттестация по дисциплине: экзамен							
Итого	72	36	-	-	-	36	36

Таблица 3

Содержание дисциплины

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела	Форма проведения занятия	Форма текущего контроля*
1.	Свойства ОКПМ: строение ОКПМ и типы связи в них, структура, химические свойства ОКПМ, включая их термическую стабильность	Электронное строение ОКПМ, природа связи металл-лиганд в них, роль σ - и π -связывания, структура комплексов на примере бис-ареновых, арен-трикарбонильных и циклопентаденильных производных. Характерные реакции ОКПМ с участием лиганда и металла.	Лекции, самостоятельная работа обучающегося	зачет
2.	Механизмы окисления ОКПМ кислородом.	Образование моно- и биядерных молекулярных комплексов ОКПМ- O_2 в процессе окисления и вероятные пути их превращения в конечные продукты реакции. Роль одноэлектронного переноса в этих процессах. Изменение окислительной способности кислорода под действием среды (кислоты, спирты, эфиры). Молекулярная и радикально-цепная составляющая процесса окисления ОКПМ.	Лекции, самостоятельная работа обучающегося	зачет

		Особенности окисления ферроценовых производных как бифункциональных реагентов. Эффект сближения и ориентации при их окислении.		
3.	Механизмы окисления ОКПМ пероксидами	Образование комплексов ОКПМ-пероксид (ROOH , ROOR , $(\text{RCOO})_2$) и их превращения в ион-радикальные соли по ZET-механизму. Влияние среды на реакционную способность ОКПМ и окислительные свойства пероксидов. Кинетика и механизм процесса.	Лекции, самостоятельная работа обучающегося	зачет
4.	Катализ процессов окисления и полимеризации алкенов	Эпоксидирование алкенов кислородом и пероксидами в присутствии ОКПМ, механизм процесса и его селективность по эпоксиду. Полимеризация алкенов в присутствии ОКПМ и систем ОКПМ- O_2 и ОКПМ- ROOH .	Лекции, самостоятельная работа обучающегося	зачет

** В рамках занятий семинарского типа, групповых или индивидуальных консультаций может осуществляться текущий контроль успеваемости*

4. Образовательные технологии

Для достижения планируемых результатов обучения, в дисциплине используются различные образовательные технологии:

информационно-развивающие технологии (самостоятельное изучение литературы, применение новых информационных технологий для самостоятельного пополнения знаний, включая использование технических и электронных средств информации);

деятельностные практико-ориентированные технологии (анализ, сравнение методов проведения химических и физико-химических исследований, выбор метода, в зависимости от объекта исследования в конкретной ситуации и его практическая реализация);

развивающие проблемно-ориентированные технологии (учебные дискуссии, коллективная мыслительная деятельность, решение задач повышенной сложности).

Лекции читаются с использованием современных мультимедийных возможностей и проекционного оборудования.

5. Формы организации и контроля самостоятельной работы обучающихся

Целью самостоятельной работы является овладение навыками работы с литературой (в читальном зале библиотеки, с доступом к ресурсам Интернет), более углубленное изучение отдельных разделов дисциплины при выполнении индивидуальных заданий. Самостоятельная работа подкрепляется учебно-методическим и информационным обеспечением, включающим учебники, учебно-методические пособия.

Текущий контроль успеваемости осуществляется в форме контроля самостоятельной работы (защита реферата).

Итоговый контроль проводится в виде зачета.

Контрольные вопросы к зачету:

1. Строение сэндвичевых комплексов переходных металлов, роль σ - и π -связывания металл – лиганд.
2. Реакции окисления ОКПМ, протекающие с образованием соответствующих катионов, механизм процесса на примере окисления хромоцена, кобальтоцена и ферроцена.
3. Роль радикально-цепного окисления производных ферроцена, механизм инициирования процесса, особенности реакций обрыва цепи.
4. Эффект сближения и ориентации в ферментативном катализе и в реакциях окисления производных ферроцена.
5. Кинетические и термодинамические методы анализа реакции окисления производных ферроцена, метод модельных реакций.
6. Роль среды в процессах автоокисления ОКПМ.
7. Особенности окисления ОКПМ пероксидами, образование алкил- и гидропероксидов переходных металлов L_nMOOR в процессе реакции.
8. Основные свойства пероксидов L_nMOOR .
9. Катализ процессов эпоксирирования и полимеризации алкенов кислородом и гидропероксидами, роль пероксидов L_nMOOR в этих процессах.
10. Механизм переноса кислорода от гидропероксида на алкен в присутствии ОКПМ (металл = Mo, W, Co).

6. Фонд оценочных средств для аттестации по дисциплине

6.1. Перечень компетенций выпускников образовательной программы с указанием результатов обучения (знаний, умений, владений), характеризующих этапы их формирования

Описание показателей и критериев оценивания компетенций на различных этапах их формирования приведен в приложении 1.

6.2. Критерии и процедуры оценивания результатов обучения по дисциплине. Описание шкал оценивания

Уровень освоения учебной дисциплины обучающимися определяется следующими оценками: «зачтено», «не зачтено».

Оценка «зачтено» предполагает:

- хорошее знание основных терминов и понятий курса;
- последовательное изложение материала;
- умение формулировать некоторые обобщения по теме вопросов;
- достаточно полные ответы на вопросы при сдаче зачета;
- умение использовать фундаментальные понятия из базовых естественнонаучных и общепрофессиональных дисциплин при ответе на зачете.

оценка «не зачтено» предполагает:

- неудовлетворительное знание основных терминов и понятий курса;
- отсутствие логики и последовательности в изложении материала;
- неумение формулировать отдельные выводы и обобщения по теме вопросов;
- неумение использовать фундаментальные понятия из базовых естественнонаучных и общепрофессиональных дисциплин при ответах на зачете.

6.3. Примеры типовых контрольных заданий или иных материалов, необходимых для оценки результатов обучения, характеризующих сформированность компетенций.

Уровни освоения дисциплины оцениваются согласно требованиям, изложенным в паспорте каждой из указанных компетенций, где указаны критерии оценивания результатов обучения и Планируемые результаты обучения.

Контрольные вопросы к зачету:

1. Строение сэндвичевых комплексов переходных металлов, роль σ - и π -связывания металл – лиганд (ПК-2).
2. Реакции окисления ОКПМ, протекающие с образованием соответствующих катионов, механизм процесса на примере окисления хромоцена, кобальтоцена и ферроцена (ПК-4).
3. Роль радикально-цепного окисления производных ферроцена, механизм инициирования процесса, особенности реакций обрыва цепи (ПК-2).
4. Эффект сближения и ориентации в ферментативном катализе и в реакциях окисления производных ферроцена (ПК-2).
5. Кинетические и термодинамические методы анализа реакции окисления производных ферроцена, метод модельных реакций (ПК-6).
6. Роль среды в процессах автоокисления ОКПМ (ПК-4).
7. Особенности окисления ОКПМ пероксидами, образование алкил- и гидропероксидов переходных металлов L_nMOOR в процессе реакции (ПК-6).
8. Основные свойства пероксидов L_nMOOR (ПК-2).
9. Катализ процессов эпоксилирования и полимеризации алкенов кислородом и гидропероксидами, роль пероксидов L_nMOOR в этих процессах (ПК-6).
10. Механизм переноса кислорода от гидропероксида на алкен в присутствии ОКПМ (металл = Mo, W, Co) (ПК-4).

7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины (модуля)

а) основная литература:

1. Грин М. Металлоорганические соединения переходных элементов. – М.: Мир, 1972. – 456 с.
2. Фомин В.М. Применение сэндвичевых комплексов переходных металлов в электронике и катализе. Реакции окисления. – Нижний Новгород, 2007. – 73 с. [Электронный ресурс]: <http://www.unn.ru/pages/e-library/aids/2007/68.pdf>.
3. Разуваев Г.А., Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Саламатин Б.А. Металлоорганические соединения в электронике. – М.: Наука, 1972. – 479 с.
4. Эльшенбройх К. Металлорганическая химия. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 746 с.

б) дополнительная литература:

1. Реутов О.А., Белецкая И.П., Артамкина Г.А., Кашин А.Н. Реакции металлорганических соединений как редокс-процессы. – М.: Наука, 1981. – 336 с.
2. Первалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И. Методы элементоорганической химии: железоорганические соединения. Ферроцен. – М.: Наука, 1983. – 544 с.
3. Кабачник М.И. Металлоорганические соединения и радикалы. – М.: Наука, 1985. – 287 с.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

<http://www.unn.ru/elibrary/aids.html?pscience=4&posdate=2007>

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины (модуля)

- помещения для проведения занятий: лекционного типа, семинарского типа, групповых и индивидуальных консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации, а также помещения для хранения и профилактического обслуживания оборудования и помещения для самостоятельной работы обучающихся, оснащенные компьютерной техникой с возможностью подключения к сети "Интернет" и обеспечением доступа в электронную информационно-образовательную среду ННГУ;
- материально-техническое обеспечение, необходимое для реализации дисциплины, включая лабораторное оборудование;
- лицензионное программное обеспечение: *Windows, Microsoft Office*

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВО по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» (уровень подготовки кадров высшей квалификации).

Автор

Д.х.н., профессор _____ Фомин В.М.

Рецензент _____ Зеленцов С.В.

Заведующий кафедрой физической химии
химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского _____ Маркин А.В.

Программа рекомендована на заседании кафедры физической химии от «__» _____
2021 г. протокол № ____.

Программа одобрена на заседании Методической комиссии химического факультета от 27
августа 2021, протокол № 1.

Карты компетенций, в формировании которой участвует дисциплина

Планируемые результаты обучения (показатели достижения заданного уровня освоения компетенций)	Критерии оценивания результатов обучения				
	1	2	3	4	5
ПК-2					
ЗНАТЬ: современное состояние науки в области физической химии и в смежных областях	Отсутствие знаний	Фрагментарные представления о современном состоянии науки в области физической химии	Неполные представления о современном состоянии науки в области физической химии	Сформированные, но содержащие отдельные пробелы, представления о современном состоянии науки в области физической химии	Сформированные систематические представления о современном состоянии науки в области физической химии
ЗНАТЬ: требования к содержанию и правила оформления рукописей к публикации в рецензируемых научных изданиях	Отсутствие знаний	Фрагментарные представления о требованиях к содержанию и правилам оформления рукописей к публикации в рецензируемых научных изданиях	Общие представления о требованиях к содержанию и правилам оформления рукописей к публикации в рецензируемых научных изданиях	Сформированные, но содержащие отдельные пробелы представления о требованиях к содержанию и правилам оформления рукописей, наличие однократного опыта публикаций в рецензируемых научных изданиях	Сформированные представления о требованиях к содержанию и правилам оформления рукописей, наличие неоднократного опыта публикаций в рецензируемых научных изданиях
УМЕТЬ: представлять научные результаты по теме диссертационной работы в виде публикаций в рецензируемых научных	Отсутствие умений	Фрагментарное использование методов подготовки научных результатов к публикации в рецензируемых научных изданиях	В целом успешное, но не систематическое использование методов подготовки научных результатов к публикации в рецензируемых	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы использование методов подготовки научных результатов к публикации в рецензируемых научных	Сформированное умение использовать методов подготовки научных результатов к публикации в рецензируемых научных изданиях

изданиях			научных изданиях	изданиях	
УМЕТЬ: представлять результаты НИР (в т.ч., диссертационной работы) академическому и бизнес-сообществу	Отсутствие умений	Умение представлять результаты НИР узкому кругу специалистов	В целом успешное, умение представлять результаты НИР (в т.ч., диссертационной работы) академическому сообществу	Успешное умение представлять результаты НИР (в т.ч., диссертационной работы) академическому и бизнес-сообществу	Сформированное умение представлять результаты НИР (в т.ч., диссертационной работы) академическому и бизнес-сообществу; определять целевые группы и форматы продвижения результатов собственной научной деятельности
ВЛАДЕТЬ: методами планирования, подготовки, проведения НИР, анализа полученных данных, формулировки выводов и рекомендаций по направленности (научной специальности)	Отсутствие навыков	Фрагментарное применение методов планирования, подготовки и проведения НИР, анализа и обсуждения полученных данных	В целом успешное, но не систематическое применение методов планирования, подготовки, проведения НИР, анализа полученных данных	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы применение методов планирования, подготовки, проведения НИР, анализа полученных данных, формулировка выводов по результатам НИР	Успешное и систематическое применение методов планирования, подготовки и проведения НИР и анализа и обсуждения экспериментальных данных; формулировка выводов и рекомендаций по результатам НИР
ПК-4					
ЗНАТЬ: основные приемы химического эксперимента, синтетическими и аналитическими методами получения и исследования	Отсутствие знаний	Фрагментарные представления об основных приемах химического эксперимента, синтетических и	Неполные знания об основных приемах химического эксперимента, синтетических и аналитических методах	В целом полные, но содержащие определенные пробелы знания об основных приемах химического эксперимента,	Полные и системные знания об основных приемах химического эксперимента, синтетических и аналитических методах

химических веществ и реакций		аналитических методах получения и исследования химических веществ и реакций	получения и исследования химических веществ и реакций	синтетических и аналитических методах получения и исследования химических веществ и реакций	получения и исследования химических веществ и реакций)
УМЕТЬ: осуществлять исследования химических веществ и реакций	Отсутствие умений	Частично сформированные умения об осуществлении исследований химических веществ и реакций.	В целом успешные, но не систематическое умение об осуществлении исследований химических веществ и реакций.	В целом успешное, но содержащее определенные пробелы умение об осуществлении исследований химических веществ и реакций.	Успешное и систематическое использование навыков осуществления исследований химических веществ и реакций.
ВЛАДЕТЬ: Навыками разработки фундаментальных основ новых технологических процессов – новых моделей сложных химических процессов	Отсутствие навыков	Фрагментарное применение навыков разработки фундаментальных основ новых технологических процессов – новых моделей сложных химических процессов	В целом успешное, но не систематическое применение навыков разработки фундаментальных основ новых технологических процессов – новых моделей сложных химических процессов	В целом успешное, но содержащее определенные пробелы применение навыков разработки фундаментальных основ новых технологических процессов – новых моделей сложных химических процессов	Успешное и систематическое применение навыков разработки фундаментальных основ новых технологических процессов – новых моделей сложных химических процессов
ПК-6					
ЗНАТЬ: технические характеристики учебно-научной аппаратуры для проведения химических	Отсутствие знаний	Фрагментарные знания о технических характеристиках учебно-научной аппаратуры для	Неполные знания о технических характеристиках учебно-научной аппаратуры для	Сформированные, но содержащие определенные пробелы знания о технических характеристиках учебно-	Сформированные систематические знания о технических характеристиках учебно-научной аппаратуры для

экспериментов		проведения химических экспериментов	проведения химических экспериментов	научной аппаратуры для проведения химических экспериментов	проведения химических экспериментов)
УМЕТЬ: осуществлять документирование результатов экспериментальных и теоретических исследований в соответствующей профессиональной области	Отсутствие умений	Частично освоенное умение осуществлять документирование результатов экспериментальных и теоретических исследований в соответствующей профессиональной области	В целом успешное, но не систематическое умение осуществлять документирование результатов экспериментальных и теоретических исследований в соответствующей профессиональной области	В целом успешное, но содержащее определенные пробелы умение осуществлять документирование результатов экспериментальных и теоретических исследований в соответствующей профессиональной области	Полностью сформированное и системное умение осуществлять документирование результатов экспериментальных и теоретических исследований в соответствующей профессиональной области
ВЛАДЕТЬ: навыками разработки, согласования и утверждения технической документации различного уровня сложности (отчеты, методики, программы испытаний, лабораторные регламенты, технические условия и др.)	Отсутствие навыков	Фрагментарное применение навыков разработки, согласования и утверждения технической документации различного уровня сложности (отчеты, методики, программы испытаний, лабораторные регламенты, технические условия и др.)	В целом успешное, но не систематическое применение навыков разработки, согласования и утверждения технической документации различного уровня сложности (отчеты, методики, программы испытаний, лабораторные регламенты, технические условия и др.)	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы применение навыков разработки, согласования и утверждения технической документации различного уровня сложности (отчеты, методики, программы испытаний, лабораторные регламенты, технические условия и др.)	Успешное и систематическое применение навыков разработки, согласования и утверждения технической документации различного уровня сложности (отчеты, методики, программы испытаний, лабораторные регламенты, технические условия и др.)

