



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ**

**Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)**

**Рабочая программа дисциплины «Координационная химия порфиринов,
фталоцианинов и их аналогов»**

По направлению подготовки 04.06.01 – Химические науки (уровень подготовки
кадров высшей квалификации)

по специальности 02.00.01 Неорганическая химия

Москва

2014 год

1. Цели и задачи освоения дисциплины

Цели дисциплины

Подготовка аспирантов к научно-исследовательской деятельности, связанной с разработкой и применением эффективных методов синтеза модифицированных макроциклических соединений, таких как порфирины, фталоцианины и комплексы различных металлов на их основе; изучение физических методов установления строения порфиринов, фталоцианинов и их аналогов и взаимосвязи структуры соединений с их спектральными характеристиками и реакционной способностью.

Задачи:

Формирование представления о разнообразии структур порфиринов и их синтетических аналогов, классификации, номенклатуре и изменении физико-химических свойств соединений в зависимости от строения молекул. Изучение эффективных методов синтеза и современных подходов для получения модифицированных порфиринов и фталоцианинов. Приобретение практических навыков в области физико-химических методов исследования свойств порфиринов и фталоцианинов с применением спектральных методов. Обучение методам планирования экспериментов и обработкой их результатов, формирование представлений об основных положениях теории планирования эксперимента, получение теоретических знаний и практических навыков по выполнению экспериментальных исследований.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Настоящая обязательная дисциплина «Координационная химия порфиринов, фталоцианинов и их аналогов» - модуль основной образовательной программы высшего образования – программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по специальности 02.00.01-неорганическая химия.

Обучающийся по данной дисциплине должен иметь фундаментальные представления об синтетических подходах к получению модифицированных порфиринов и фталоцианинов; о физических основах современных спектроскопических методов исследования строения и реакционной способности макрогетероциклов; уметь использовать основные положения кинетики и термодинамики и количественные зависимости между строением и реакционной способностью органических соединений; анализировать

основные характеристики, полученные спектральными методами, с целью приобретения сведений о структуре соединений; владеть навыками обработки первичных экспериментальных данных; иметь практический опыт установления строения соединений на основе современных физических методов.

3. Требования к результатам освоения дисциплины

3.1. В результате освоения программы аспирантуры в рамках данной дисциплины у выпускника должны быть сформированы универсальные, общепрофессиональные и профессиональные компетенции.

3.2. Выпускник, освоивший программу аспирантуры в рамках данной дисциплины, должен обладать следующими универсальными компетенциями:

- способностью к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях (УК-1);

- способностью проектировать и осуществлять комплексные исследования, в том числе междисциплинарные, на основе целостного системного научного мировоззрения с использованием знаний в области истории и философии науки (УК-2);

- готовностью участвовать в работе российских и международных исследовательских коллективов по решению научных и научно-образовательных задач (УК-3);

- готовностью использовать современные методы и технологии научной коммуникации на государственном и иностранном языках (УК-4);

- способностью планировать и решать задачи собственного профессионального и личностного развития (УК-5);

3.3. Выпускник, освоивший программу аспирантуры в рамках данной дисциплины, должен обладать следующими общепрофессиональными компетенциями:

- способностью самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий (ОПК-1);

- готовностью организовать работу исследовательского коллектива в области химии и смежных наук (ОПК-2);

- готовностью к преподавательской деятельности по основным образовательным программам высшего образования (ОПК-3).

3.4. Выпускник, освоивший программу аспирантуры в рамках данной дисциплины, должен обладать следующими профессиональными компетенциями:

- способностью выбирать оптимальные решения при выборе синтетических подходов к получению функционализированных тетрапиррольных макроциклических соединений, таких как порфирины и фталоцианины, и их металлокомплексов (ПК-1);

- способностью к оптимизации условий проведения реакций (ПК-2);

- способностью систематизировать и обобщать как уже имеющуюся в литературе, так и самостоятельно полученную в ходе исследований информацию (ПК-3);

- способностью к анализу основных характеристик, полученных различными спектральными методами, с целью приобретения сведений о структуре соединений (ПК-4);

- способностью самостоятельно приобретать и использовать в практической деятельности новые знания и умения (ПК-5).

4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 7 зачетных единиц (252 часов).

4.1 Структура дисциплины

№ п/п	Наименование дисциплины	Объем учебной работы (в часах)						Вид итогового контроля	
		Всего	Всего аудит.	Из аудиторных					Сам. работа
				Лекц.	Лаб.	Прак.	КСР.		
1	Координационная химия порфиринов, фталоцианинов и их аналогов	252	180	36	36	108		72	зачет

4.2 Содержание дисциплины

4.2.1 Разделы дисциплины и виды занятий

№ п/п	Раздел Дисциплины	Виды учебной работы, и трудоемкость (в часах)				Самостоятельная работа
		Лек.	Лаб.	Пр.	КСР	
1	Химия порфиринов, фталоцианинов и их комплексов с различными металлами	14	14	40		52
2	Физические методы исследования ароматических макрогетероциклических соединений	14	14	34		20

4.2.2 Содержание разделов дисциплины

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела (темы)	Форма проведения занятий
1	Химия порфиринов, фталоцианинов и их комплексов с различными металлами	<p>1. Порфирины и фталоцианины: строение и свойства. Ароматическая система тетрапиррольных макроциклов.</p> <p>2. Нахождение в природе и получение порфиринов.</p> <p>3. Особенности синтеза функционализированных порфиринов и фталоцианинов.</p> <p>4. Комплексообразующие свойства порфиринов и фталоцианинов. Синтез металлокомплексов.</p> <p>5. Спектроскопия порфиринов и фталоцианинов. Особенности электронных, ИК- и ЯМР- спектров.</p> <p>6. Применение порфиринов и фталоцианинов.</p>	Лекции, лабораторные работы
2	Физические методы исследования ароматических макрогетероциклических соединений	<p>1. Классификация методов исследования</p> <p>2. Анализ люминесцентных характеристик порфиринов и их аналогов различного строения. Выводы по структуре и свойствам соединений на основе такого анализа.</p> <p>2. Особенности ^1H ЯМР спектров</p>	Лекции, лабораторные работы

		<p>тетрапиррольных соединений различного строения. Магнитный критерий ароматичности макрогетероциклов. Спектры ЯМР диамагнитных и парамагнитных порфиринов и фталоцианинов.</p> <p>3. Применение методик двумерного резонанса для установления строения порфиринов и родственных соединений.</p> <p>4. Динамические процессы с участием порфиринов и исследование их энергетики методом ЯМР.</p> <p>5. ИК- и КР- спектры порфиринов, как взаимно дополняющие друг друга физико-химические методы.</p> <p>6. Масс-спектрометрия.</p> <p>7. Установление структуры неизвестного ароматического макрогетероцикла по его спектральным и физико-химическим данным.</p>	
--	--	---	--

5. Образовательные технологии

1. Активные образовательные технологии: лекции, семинары и практические работы.
2. Сопровождение лекций визуальным материалов в виде слайдов, подготовленных с использованием современных компьютерных технологий (программный пакет презентаций Microsoft Office Powerpoint), проецируемых на экран с помощью видеопроектора, а компьютерных моделей органических соединений и их спектров.
3. Проведение практических работ в научной лаборатории, участие обучаемых в научной работе и выполнении исследовательских проектов.
4. Использование специального программного обеспечения и интернет-ресурсов для обучения в ходе практических и самостоятельных работ.

6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы аспирантов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины.

Виды самостоятельной работы: в домашних условиях, в читальном зале библиотеки, на компьютерах с доступом к базам данных и ресурсам

Интернет, в лабораториях с доступом к лабораторному оборудованию и приборам.

Самостоятельная работа подкрепляется учебно-методическим и информационным обеспечением, включающим учебники, учебно-методические пособия, конспекты лекций, учебное и научное программное обеспечение, ресурсы Интернет.

Форма контроля знаний – зачет в конце курса, включающий теоретические вопросы и задачу.

Контрольные вопросы к зачету:

Химия порфиринов, фталоцианинов и их комплексов с различными металлами.

Разнообразие структур порфиринов и их аналогов. Классификация и номенклатура порфиринов. Молекулярная структура порфиринов и металлопорфиринов. Стереохимия молекул. Электронное строение порфиринов и металлопорфиринов. Метод Ротемунда.

Методы получения природных порфиринов и их аналогов. Порфирины группы хлорофилла. Способы модификации хлорофилла. Порфирины группы протопорфирина. Порфирины нефти. Методы выделения порфиринов нефти. Синтез природных порфиринов из более простых фрагментов.

Темплатный синтез аза-бензо-аналогов порфиринов. Тетраазапорфин. Тетрабензопорфин. Тетраазатетрабензопорфины (фталоцианины). Особенности синтеза свободного фталоцианина и его комплексов с разными по природе металлами. Полимерные фталоцианины. Способы очистки азабензопорфиринов. Синтез из дипиррольных фрагментов. Синтез через тетрапиррольные соединения. Синтез мезопорфирина IX.

Способы получения комплексов порфиринов с p-, d- и f-металлами. Закономерности, условия проведения и механизм реакций комплексообразования порфиринов с солями металлов. Реакции комплексообразования с солями и оксидами высокозарядных катионов металлов. Методы выделения металлопорфиринов. Очистка комплексов. 2.

Спектроскопия порфиринов и фталоцианинов. Особенности электронных, ИК- и ЯМР-спектров.

Реакции электрофильного замещения порфиринов как способ синтеза замещенных порфиринов. Дейтерирование. Галогенирование: хлорирование, бромирование, йодирование, фторирование. Нитрование. Сульфирование. Ацилирование.

Применение порфиринов и фталоцианинов.

Физические методы исследования ароматических макрогетероциклических соединений

Структурные методы исследования макрогетероциклов. Рентгеноструктурный анализ. Электронография.

Спектральные методы исследования макрогетероциклов.

Электронная спектроскопия поглощения и испускания. Общая характеристика свойств электронных состояний молекул порфиринов и их комплексов, номенклатура и символика, правила отбора и интенсивность переходов. Люминесценция, синглетные и триплетные состояния молекул, их времена жизни. Методы исследования хиральных центров молекул порфиринов и фталоцианинов, циркулярный круговой дихроизм. Взаимосвязь строения макроциклических молекул с их спектрами поглощения и испускания, аппаратура для электронной абсорбционной спектроскопии, компьютерная обработка спектроскопических данных.

Инфракрасная спектроскопия. Теория нормальных колебаний молекулы порфина и его аналогов, симметрия и классификация колебательных состояний, структурно-спектральные закономерности в инфракрасных спектрах порфиринов и фталоцианинов, применение изотопозамещения для интерпретации колебательных спектров, техника получения и компьютерной обработки ИК-спектров.

Спектроскопия комбинационного рассеяния и резонансная Рамановская спектроскопия порфиринов и фталоцианинов. Спектроскопия КР и ИК, как взаимно дополняющие друг друга методы исследования колебательных состояний макроциклов, теоретические основы метода спектроскопии резонансного КР (резонансной Рамановской спектроскопии), поляризация полос в КР-спектрах, использование метода РКР спектроскопии для изучения геометрического и электронного строения порфиринов и их аналогов, активация внеплоскостных колебаний в КР-спектрах неплоских макроциклов, методика получения спектров КР и резонансных Рамановских спектров.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса. Особенности ЯМР спектров порфириновых лигандов и диамагнитных комплексов порфиринов и фталоцианинов, использование ЯМР-спектроскопии для изучения NH-таутомерии порфиринов, использование методов двумерной ЯМР спектроскопии, ПМР-спектроскопия парамагнитных комплексов порфиринов и фталоцианинов и ее использование для установления окислительного и

спинового состояния металла-комплексообразователя, методика получения ЯМР спектров, компьютерная обработка данных ЯМР спектроскопии.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса порфиринов. Теоретические основы метода ЭПР, положение резонансного сигнала и g-фактор, электрон-ядерное взаимодействие и сверхтонкая структура ЭПР спектров, особенности ЭПР спектров комплексов порфиринов и фталоцианинов, использование ЭПР спектроскопии для установления окислительного и спинового состояния металла-комплексообразователя, исследования процессов аксиальной координации макроциклов, методика спектроскопии ЭПР, компьютерная симуляция ЭПР спектров.

Масс-спектрометрия. Основные типы устройств. Идентификация порфиринов и фталоцианинов по характеру фрагментации молекул. Молекулярные ионы. Хромато-масс-спектральный анализ реакционных смесей.

7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

а) основная литература:

1. Handbook of Porphyrin Science; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R., Eds.; World Scientific Publishing, 2012; Vol. 24, pp. 271–388.
2. Успехи химии порфиринов / Под ред. Голубчикова О.А. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУ, 2004, 2007. Т. 1-5.
3. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. Москва: Мир, 2003. 684 с.

б) дополнительная литература:

1. Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н., Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. 520 с.
2. Porphyrins and metalloporphyrins. / Ed. by K.M. Smith. Elsevier: Oxford, 1975. 890 p.
3. Gouterman M. Optical spectra and electronic structure of porphyrins and related rings. // In: The porphyrins. \ Ed. by D. Dolphin. Acad. Press: London, 1978. V. 3. P. 1-165.
4. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
5. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт // М., Мир. - 1978. - 526 с

6. Соловьев К.Н., Гладков Л.Л., Старухин А.С., Шкирман С.Ф. Спектроскопия порфиринов. Колебательные состояния. Минск: Наука и техника, 1985. 415 с.
7. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991, 536с.
8. Маров И.Н., Костромина Н. А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. М.: Наука, 1979. 267 с.
9. Ракитин Ю. В., Ларин Г. М., Минин В. В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М.: Наука, 1993. 399 с.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

www.chemport.ru – образовательный сайт по химии;

www.humuk.ru – классические учебники по неорганической химии, химические энциклопедии;

www.ximicat.com – химический каталог, содержащий сведения об учебниках, монографиях по неорганической химии;

www.iupac.org – официальный сайт IUPAC;

www.e-science.ru – портал естественных наук, теоретическая база по химии

www.naukaspb.spb.ru , www.chemjournals.net – сайт Журнала общей химии

РАН;

<http://spp.u-bourgogne.fr/> - сайт международного общества порфиринов и фталоцианинов

- научная электронная библиотека РФФИ (e-Library).

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

НОК располагает материально-технической базой, обеспечивающей проведение всех видов теоретической и практической подготовки, предусмотренных учебным планом, а также эффективное выполнение диссертационной работы:

Аудитория для проведения лекций, оснащенная компьютером и проектором для показа слайдов компьютерных презентаций. Компьютеры, объединенные в локальную сеть с выходом в Интернет и подключенные к

международным и российским научным базам данных и электронной библиотеке с основными международными научными журналами.

Инструментальная база НОК основана на центре коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН. В составе имеющегося оборудования ЯМР-спектрометр фирмы «Брукер»: AVANCE II DRX-600, масс-спектрометр MALDI-TOF Bruker ultraflex III, масс-спектрометр ICP-MS - Bruker Daltonics aurora M90, спектрофотометр УФ и видимой области Specord M400, ИК-спектрометр Perkin-Elmer-2000, спектрофотометр Agilent 8453, сканирующий зондовый микроскоп Solver P47 PRO, атомно-силовой микроскоп – спектрометр Force Master 402 MD, рентгено-флюороресцентный микроанализатор VRA-30, рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-6000 и многие другие приборы, позволяющие решить практически любую задачу физико-химического исследования. Лаборатории оснащены современными приборами для проведения и исследования каталитических реакций: стеклопосуда в широком ассортименте, реакторы низкого и высокого давления, автоклавы, газовые и жидкостные хроматографы, адсорбционные установки для текстурных исследований катализаторов.

Программа составлена в соответствии с требованиями приказа Минобрнауки России от 30 июля 2014 г. N 869 «Об утверждении федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению подготовки 04.06.01 химические науки (уровень подготовки кадров высшей квалификации)».

Программу составила:

Главный научный сотрудник лаборатории
новых физико-химических проблем

д.х.н.

Ю.Г. Горбунова

Программа утверждена на заседании секции при Ученом совете ИФХЭ РАН
«Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем»
протокол № 54 от 16.06. 2014 г.

Ученый секретарь секции

д.х.н.

В.А. Котенев