

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное учреждение  
высшего профессионального образования  
"Казанский (Приволжский) федеральный университет"  
Химический институт им. А.М. Бутлерова



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по образовательной деятельности КФУ

Проф. Таюрский Д.А.



\_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

*подписано электронно-цифровой подписью*

### Программа дисциплины

Основы кинетики и механизмов неорганических реакций Б1.В.ДВ.7

Специальность: 04.05.01 - Фундаментальная и прикладная химия

Специализация: Неорганическая химия

Квалификация выпускника: Химик. Преподаватель химии

Форма обучения: очное

Язык обучения: русский

**Автор(ы):**

Штырлин В.Г.

**Рецензент(ы):**

Улахович Н.А.

#### **СОГЛАСОВАНО:**

Заведующий(ая) кафедрой: Амиров Р. Р.

Протокол заседания кафедры No \_\_\_\_ от " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 201\_\_ г

Учебно-методическая комиссия Химического института им. А.М. Бутлерова:

Протокол заседания УМК No \_\_\_\_ от " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 201\_\_ г

Регистрационный No 730217

Казань  
2017

## Содержание

1. Цели освоения дисциплины
2. Место дисциплины в структуре основной образовательной программы
3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины /модуля
4. Структура и содержание дисциплины/ модуля
5. Образовательные технологии, включая интерактивные формы обучения
6. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины и учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов
7. Литература
8. Интернет-ресурсы
9. Материально-техническое обеспечение дисциплины/модуля согласно утвержденному учебному плану

Программу дисциплины разработал(а)(и) доцент, к.н. (доцент) Штырлин В.Г. Кафедра неорганической химии Химический институт им. А.М. Бутлерова, Valery.Shtyrlin@kpfu.ru

### 1. Цели освоения дисциплины

- 1) Формирование химического мировоззрения студентов, основанного на глубоком понимании сущности химических процессов.
- 2) Подготовка студентов к освоению принципов и подходов теорий химической кинетики и механизмов неорганических реакций.
- 3) Развитие навыков решения практических задач современной координационной и неорганической химии на основе учения о кинетике и механизмах неорганических реакций, в особенности, с участием координационных соединений.

### 2. Место дисциплины в структуре основной образовательной программы высшего профессионального образования

Данная учебная дисциплина включена в раздел "Б1.В.ДВ.7 Дисциплины (модули)" основной образовательной программы 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия и относится к дисциплинам по выбору. Осваивается на 4 курсе, 7 семестр.

Данная дисциплина относится к вариативной части блока дисциплин (курс по выбору), но тесно связана также с общими математическими и естественно-научными дисциплинами и обще-профессиональными дисциплинами. Преимуществом данной дисциплины является то, что она не требует предварительной математической подготовки, хотя желательно знакомство студентов с теорией дифференциальных уравнений. Для изучения основ теорий, преподаваемых в рамках данной дисциплины, необходимо освоения курсов 'Неорганическая химия', 'Координационная химия', 'Физическая химия'. По отношению к этим курсам данный раздел науки необходим как последующий для более глубокого осмысления всего цикла химических дисциплин, в которых механизмы реакций играют методологическую роль.

### 3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины /модуля

В результате освоения дисциплины формируются следующие компетенции:

Шифр компетенции	Расшифровка приобретаемой компетенции
ОК-7 (общекультурные компетенции)	готовностью к саморазвитию, самореализации, использованию творческого потенциала
ОПК-1 (профессиональные компетенции)	способностью воспринимать, развивать и использовать теоретические основы традиционных и новых разделов химии при решении профессиональных задач
ПК-3 (профессиональные компетенции)	владением системой фундаментальных химических понятий и методологических аспектов химии, формами и методами научного познания
ПСК-1	способностью использовать основные закономерности химической науки и фундаментальные химические понятия в профессиональной деятельности в соответствии с выбранной специализацией

В результате освоения дисциплины студент:

1. должен знать:

аппарат формальной химической кинетики, классификации механизмов реакций замещения, теорию активированного комплекса, теорию столкновений, физический смысл энтальпии, энтропии и объема активации, закономерности влияния природы растворителя, электронных, стерических эффектов заместителя и ионной силы среды на скорости химических реакций, первичные и вторичные изотопные эффекты, кинетику и механизмы реакций замещения в октаэдрических, плоскоквадратных и тетраэдрических комплексах, закономерности окислительно-восстановительных реакций, принцип Франка-Кондона, внешнесферный и внутрисферный электронный перенос, теорию Маркуса, дальнедействующий электронный перенос в биологических системах, реакции свободных радикалов. кинетику и механизмы реакций металлопорфиринов, реакции металлорганических соединений, основные типы фотохимических реакций с участием комплексов переходных металлов, принципы и основные типы реакций катализа металлами и их соединениями, основные типы противораковых комплексов и механизмы их действия.

## 2. должен уметь:

выводить кинетические уравнения для простых и сложных химических реакций, из анализа кинетических кривых устанавливать схему реакции, анализировать влияние на скорость реакций диэлектрической проницаемости среды, эмпирических параметров растворителя, включая донорные и акцепторные числа, различать внутри- и внешнесферные реакции электронного переноса на основе экспериментальных критериев, предсказывать константы скорости реакций замещения лигандов и редокс-процессов на основе известных констант скорости реакций сольватного обмена и электронного самообмена.

## 3. должен владеть:

методами определения активационных параметров из зависимостей скоростей реакций от температуры и давления, навыками установления механизмов реакций на основе анализа изменений энтальпии, энтропии и объема активации в сериях реакций, зависимостей кинетических параметров от электронных и стерических эффектов заместителей, анализа первичных и вторичных изотопных эффектов и других экспериментальных критериев механизмов.

## 4. должен демонстрировать способность и готовность:

выводить кинетические уравнения для простых и сложных химических реакций, из анализа кинетических кривых устанавливать схему реакции, анализировать влияние на скорость реакций диэлектрической проницаемости среды, эмпирических параметров растворителя, включая донорные и акцепторные числа, различать внутри- и внешнесферные реакции электронного переноса на основе экспериментальных критериев, предсказывать константы скорости реакций замещения лигандов и редокс-процессов на основе известных констант скорости реакций сольватного обмена и электронного самообмена.

## 4. Структура и содержание дисциплины/ модуля

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетных(ые) единиц(ы) 72 часа(ов).

Форма промежуточного контроля дисциплины зачет в 7 семестре.

Суммарно по дисциплине можно получить 100 баллов, из них текущая работа оценивается в 50 баллов, итоговая форма контроля - в 50 баллов. Минимальное количество для допуска к зачету 28 баллов.

86 баллов и более - "отлично" (отл.);

71-85 баллов - "хорошо" (хор.);

55-70 баллов - "удовлетворительно" (удов.);

54 балла и менее - "неудовлетворительно" (неуд.).

#### 4.1 Структура и содержание аудиторной работы по дисциплине/ модулю Тематический план дисциплины/модуля

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
1.	Тема 1. Тема: Введение в предмет. Основы формальной кинетики (1).	7	1	0	2	0	
2.	Тема 2. Тема: Основы формальной кинетики (2).	7	2	0	2	0	
3.	Тема 3. Тема: Гомогенные каталитические реакции.	7	3	0	2	0	
4.	Тема 4. Тема: Зависимость скорости реакции от тем-пературы и давления.	7	4	0	2	0	
5.	Тема 5. Тема: Механизмы реакций замещения.	7	5	0	2	0	
6.	Тема 6. Тема: Зависимость скорости реакции от рас-творителя и заместителя.	7	6	0	2	0	
7.	Тема 7. Тема: Реакции ионных пар. Кинетические изотопные эффекты.	7	7	0	2	0	
8.	Тема 8. Тема: Реакции замещения в октаэдрических комплексах.	7	8	0	2	0	
9.	Тема 9. Тема: Стереохимия замещения в октаэдриче-ских комплексах.	7	9	0	2	0	
10.	Тема 10. Тема: Реакции замещения лигандов в тетрако-ординационных комплексах.	7	10	0	2	0	

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
11.	Тема 11. Тема: Окислительно-восстановительные реакции.		1	0	2	0	
12.	Тема 12. Тема: Кинетика и механизмы реакций метал-лопорфиринов.	7	12	0	2	0	
13.	Тема 13. Тема: Реакции металлорганических соединений (1).	7	13	0	2	0	
14.	Тема 14. Тема: Реакции металлорганических соединений (2).	7	14	0	2	0	
15.	Тема 15. Тема: Фотохимия координационных соединений.	7	15	0	2	0	
16.	Тема 16. Тема: Катализ комплексами металлов.	7	16	0	2	0	
17.	Тема 17. Тема: Катализ металлами и их соединениями.	7	17	0	2	0	
18.	Тема 18. Тема: Комплексы металлов в химиотерапии рака.	7	18	0	2	0	Контрольная работа
	Тема . Итоговая форма контроля	7		0	0	0	Зачет
	Итого			0	36	0	

## 4.2 Содержание дисциплины

### Тема 1. Тема: Введение в предмет. Основы формальной кинетики (1).

#### *практическое занятие (2 часа(ов)):*

Основные типы реакций. Простые реакции первого порядка. Параллельные реакции первого порядка. Последовательные реакции первого порядка. Обратимые реакции первого порядка. Простые реакции второго порядка. Обратимые реакции второго порядка.

### Тема 2. Тема: Основы формальной кинетики (2).

#### *практическое занятие (2 часа(ов)):*

Последовательность реакций смешанного (первого и второго) порядка. Обратимая реакция смешанного (первого и второго) порядка. Последовательность двух реакций первого порядка с обратимой первой стадией. Последовательность двух обратимых реакций первого порядка. Две параллельные обратимые реакции первого порядка с общим продуктом. Последовательность двух реакций второго и первого порядка с обратимой первой стадией. Две параллельные реакции второго порядка с обратимой стадией.

### Тема 3. Тема: Гомогенные каталитические реакции.

#### *практическое занятие (2 часа(ов)):*

Каталитическая реакция второго порядка. Ката-литическая реакция первого порядка. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Ингибирование катализато-ра. Обратимое ингибирование. Необратимое ин-гибирование. Автокаталитическая реакция перво-го порядка. Автокаталитическая реакция второго порядка.

**Тема 4. Тема: Зависимость скорости реакции от тем-пературы и давления.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Уравнение Аррениуса. Теория активированного комплекса. Теория столкновений. Стерические эффекты и реакционная способность строго ориентированных молекул, реакции в молекулярных пучках. Физический смысл энергии и энтропии активации. Формы аррениусовских графиков. Зависимость скорости реакции от давления.

**Тема 5. Тема: Механизмы реакций замещения.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Классификация механизмов реакций замещения лигандов: классификации Ингольда-Хьюза, Басоло-Пирсона, Лэнгфорда-Грея, Захарова-Штырлина. Механизмы реакций замещения SE1 и SE2 для металлоорганических соединений. Новые взгляды на механизмы реакций замещения в газовой фазе. Экспериментальные критерии механизмов реакций замещения: кинетическое уравнение, объем активации, энтальпия и энтропия активации, сравнение констант скоростей, линейное соотношение свободных энергий, фиксация интермедиатов, прямое наблюдение активированных комплексов.

**Тема 6. Тема: Зависимость скорости реакции от рас-творителя и заместителя.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Влияние на скорость реакции диэлектрической проницаемости среды. Учет влияния эмпирических параметров растворителя: корреляции констант скорости реакций с до-норными и акцепторными числами и другими шкалами. Эффект нуклеофильности растворите-ля. Влияние на скорость реакций ионной силы среды. Эффекты заместителя: электронные и сте-рические эффекты заместителя и их связь с механизмами реакций.

**Тема 7. Тема: Реакции ионных пар. Кинетические изотопные эффекты.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Реакции ионных пар. Первичные изотопные эффекты. Вторичные изотопные эффекты. Влияние туннелирования на первичные и вторичные изотопные эффекты.

**Тема 8. Тема: Реакции замещения в октаэдрических комплексах.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Влияние эффектов кристаллического поля на скорости и механизмы реакций замещения в октаэдрических комплексах. Реакции сольватного обмена, зависимость констант скорости реакций сольватного обмена от давления. Реакции анации. Акватация, кислотный и основной катализ в реакциях замещения.

**Тема 9. Тема: Стереохимия замещения в октаэдриче-ских комплексах.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Реакции геометрических и оптических изомеров. Изомеризация октаэдрических комплексов. Структурная изомерия. Рацемизация октаэдрических комплексов: межмолекулярный и внутримолекулярный механизмы, влияние электронного переноса, фоторацемизация. Стереоспецифичность лигандов.

**Тема 10. Тема: Реакции замещения лигандов в тетрако-ординационных комплексах.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Кинетика и механизмы реакций замещение в плоскоквадратных комплексах. Цис- и транс-эффект. Особенности реакций замещения в комплексах меди(II). Изомеризация плоскоквадратных комплексов: геометрическая изомеризация, конформационная изомеризация. Реакции замещения в тетраэдрических комплексах.

**Тема 11. Тема: Окислительно-восстановительные ре-акции.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Окислительное присоединение и восстановительное элиминирование. Реакции электронного переноса. Принцип Франка-Кондона. Внешнесферный электронный перенос: теория Маркуса, дальнедействующий электронный перенос в биологических системах. Внутрисферный электронный перенос. Реакции свободных радикалов.

#### **Тема 12. Тема: Кинетика и механизмы реакций металлопорфиринов.**

##### ***практическое занятие (2 часа(ов)):***

Механизм внедрения металлов в порфирины. Металлопорфирины как переносчики кислорода. Реакции замещения на металлопорфиринах, роль имидазольного фрагмента. Каталитическое действие металлопорфиринов. Металлопорфирины, металлофталоцианины и аналогичные соединения в фотодинамической терапии рака. Витамин В12: механизм активности.

#### **Тема 13. Тема: Реакции металлорганических соединений (1).**

##### ***практическое занятие (2 часа(ов)):***

Карбонилы металлов и их производные. Обмен монооксида углерода. Реакции замещения карбонил металлов. Реакции внедрения и миграции лигандов: оксореакции, вакер-процесс, гидратация ацетиленов, полимеризация олефинов, конденсация ацетиленов. Гомогенное каталитическое гидрирование

#### **Тема 14. Тема: Реакции металлорганических соединений (2).**

##### ***практическое занятие (2 часа(ов)):***

Природа связывания в металлоценах. Стабильность альфа-металлоценильных карбокатионов. Вторичный альфа-дейтериевый кинетический изотопный эффект и структура переходного состояния ферроценилметил-карбокатиона. Стабилизация карбениевого иона в реакциях ферроцена. Фероцены как катализаторы. Взаимодействия металл-металл в сшитых металлоценах. Противоопухолевая активность металлоценов.

#### **Тема 15. Тема: Фотохимия координационных соединений.**

##### ***практическое занятие (2 часа(ов)):***

Фотохимические реакции комплексов кобальта(III). Фотохимические реакции комплексов хрома(III). Фотохимические реакции комплексов других трехвалентных металлов. Фотохимия координационных соединений платины(IV). Фотоиндуцированные реакции карбонил металлов. Спин-запрещенные переходы. Фотоокисление

#### **Тема 16. Тема: Катализ комплексами металлов.**

##### ***практическое занятие (2 часа(ов)):***

Катализ органических реакций ионами металлов. Кислотно-основные реакции. Гидролиз, трансаминирование, альдольная конденсация, бромирование, карбоксилирование, декарбоксилирование. Окислительно-восстановительные реакции: аутоокисление органических веществ, радикальные реакции с ионами металлов, синтетические переносчики кислорода.

#### **Тема 17. Тема: Катализ металлами и их соединениями.**

##### ***практическое занятие (2 часа(ов)):***

Гомогенный катализ комплексами переходных металлов: гидроформилирование, гидроцианирование алкенов, полимеризация алкенов и алкинов. Гетерогенный катализ металлами и оксидами металлов. Химическая фиксация азота. Биологическая фиксация азота. Реакции катализа, моделирующие биологические системы.

#### **Тема 18. Тема: Комплексы металлов в химиотерапии рака.**

##### ***практическое занятие (2 часа(ов)):***

Химиотерапия рака. Комплексы типа цисплатина в химиотерапии рака. Вторая генерация аналогов цисплатина. Механизм противоопухолевого действия цисплатина и аналогов. Комплексы золота как противоопухолевые агенты. Противоопухолевая активность органогерманиевых комплексов. Противораковое действие комплексов других металлов. Композиции аминокислот с микроэлементами в химиотерапии рака. Контрольная работа.

### **4.3 Структура и содержание самостоятельной работы дисциплины (модуля)**



N	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
1.	Тема 1. Тема: Введение в предмет. Основы формальной кинетики (1).	7	1	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
2.	Тема 2. Тема: Основы формальной кинетики (2).	7	2	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
3.	Тема 3. Тема: Гомогенные каталитические реакции.	7	3	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
4.	Тема 4. Тема: Зависимость скорости реакции от тем-пературы и давления.	7	4	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
5.	Тема 5. Тема: Механизмы реакций замещения.	7	5	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
6.	Тема 6. Тема: Зависимость скорости реакции от рас-творителя и заместителя.	7	6	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
7.	Тема 7. Тема: Реакции ионных пар. Кинетические изотопные эффекты.	7	7	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
8.	Тема 8. Тема: Реакции замещения в октаэдрических комплексах.	7	8	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
9.	Тема 9. Тема: Стереохимия замещения в октаэдриче-ских комплексах.	7	9	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
10.	Тема 10. Тема: Реакции замещения лигандов в тетрако-ординационных комплексах.	7	10	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
11.	Тема 11. Тема: Окислительно-восстановительные ре-акции.	7	11	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
12.	Тема 12. Тема: Кинетика и механизмы реакций метал-лопорфиринов.	7	12	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание

N	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
13.	Тема 13. Тема: Реакции металлорганических соединений (1).	7	13	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
14.	Тема 14. Тема: Реакции металлорганических соединений (2).	7	14	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
15.	Тема 15. Тема: Фотохимия координационных соединений.	7	15	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
16.	Тема 16. Тема: Катализ комплексами металлов.	7	16	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
17.	Тема 17. Тема: Катализ металлами и их соединениями.	7	17	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
18.	Тема 18. Тема: Комплексы металлов в химиотерапии рака.	7	18	подготовка к контрольной работе	2	контрольная работа
	Итого				36	

## 5. Образовательные технологии, включая интерактивные формы обучения

Каждая лекция сопровождается демонстрацией иллюстративных материалов с использованием проекционной техники и обязательными записями на доске. Часть курса проводится в режиме диалога учитель-ученик. После завершения каждой лекции студенты получают домашние задания и все иллюстрации прошедшей лекции в электронной форме, а также наиболее важные материалы курса в печатном виде. Студентам предоставляется возможность консультироваться с лектором в назначенное внеаудиторное время. За недостатком аудиторного времени разбор контрольных работ проводится во внеаудиторное время. Наиболее заинтересованные студенты получают дополнительные задания, включающие решение задач, написание рефератов и эссе, которые представляются и заслушиваются на заключительном занятии курса во внеаудиторное время.

## 6. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины и учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов

### Тема 1. Тема: Введение в предмет. Основы формальной кинетики (1).

домашнее задание , примерные вопросы:

Кинетические уравнения. Основные типы реакций. Простые реакции первого порядка. Параллельные реакции первого порядка. Последовательные реакции первого порядка. Обратимые реакции первого порядка. Простые реакции второго порядка. Обратимые реакции второго порядка.

### Тема 2. Тема: Основы формальной кинетики (2).

домашнее задание , примерные вопросы:

Последовательность реакций смешанного (первого и второго) порядка. Обратимая реакция смешанного (первого и второго) порядка. Последовательность двух реакций первого порядка с обратимой первой стадией. Последовательность двух обратимых реакций первого порядка. Две параллельные обратимые реакции первого порядка с общим продуктом.

### **Тема 3. Тема: Гомогенные каталитические реакции.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Каталитическая реакция второго порядка. Каталитическая реакция первого порядка. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Ингибирование катализатора. Обратимое ингибирование. Необратимое ингибирование. Автокаталитическая реакция первого порядка. Автокаталитическая реакция второго порядка.

### **Тема 4. Тема: Зависимость скорости реакции от тем-пературы и давления.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Уравнение Аррениуса. Теория активированного комплекса. Теория столкновений. Стерические эффекты и реакционная способность строго ориентированных молекул, реакции в молекулярных пучках. Физический смысл энергии и энтропии активации. Формы аррениусовских графиков. Зависимость скорости реакции от давления.

### **Тема 5. Тема: Механизмы реакций замещения.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Классификация механизмов реакций замещения лигандов: классификации Ингольда-Хьюза, Басоло-Пирсона, Лэнгфорда-Грея, Захарова-Штырлина. Механизмы реакций замещения  $SE_1$  и  $SE_2$  для металлоорганических соединений. Новые взгляды на механизмы реакций замещения в газовой фазе.

### **Тема 6. Тема: Зависимость скорости реакции от рас-творителя и заместителя.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Влияние на скорость реакции диэлектрической проницаемости среды. Учет влияния эмпирических параметров растворителя: корреляции констант скорости реакций с донорными и акцепторными числами и другими шкалами. Эффект нуклеофильности растворителя. Влияние на скорости реакций ионной силы среды. Электронные и стерические эффекты заместителей и связь их с механизмами реакций.

### **Тема 7. Тема: Реакции ионных пар. Кинетические изотопные эффекты.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Реакции ионных пар. Первичные изотопные эффекты. Вторичные изотопные эффекты. Влияние туннелирования на первичные и вторичные изотопные эффекты.

### **Тема 8. Тема: Реакции замещения в октаэдрических комплексах.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Влияние эффектов кристаллического поля на скорости и механизмы реакций замещения в октаэдрических комплексах. Реакции сольватного обмена, зависимость констант скорости реакций сольватного обмена от давления. Реакции анации. Акватация, кислотный и основ-ный катализ в реакциях замещения.

### **Тема 9. Тема: Стереохимия замещения в октаэдриче-ских комплексах.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Реакции геометрических и оптических изомеров. Изомеризация октаэдрических комплексов. Структурная изомерия. Рацемизация октаэдрических комплексов: межмолекулярный и внутримолекулярный механизмы, влияние электронного переноса, фоторацемизация. Стереоспецифичность лигандов.

### **Тема 10. Тема: Реакции замещения лигандов в тетрако-ординационных комплексах.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Кинетика и механизмы реакций замещение в плоскоквадратных комплексах. Цис- и транс-эффект. Особенности реакций замещения в комплексах меди(II). Изомеризация плоскоквадратных комплексов: геометрическая изомеризация, конформационная изомеризация. Реакции замещения в тетраэдрических комплексах.

### **Тема 11. Тема: Окислительно-восстановительные ре-акции.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Окислительное присоединение и восстановительное элиминирование. Реакции электронного переноса. Принцип Франка-Кондона. Внешнесферный электронный перенос: теория Маркуса, дальнедействующий электронный перенос в биологических системах. Внутрисферный электронный перенос. Реакции свободных радикалов.

### **Тема 12. Тема: Кинетика и механизмы реакций метал-лопорфиринов.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Механизм внедрения металлов в порфирины. Металлопорфирины как переносчики кислорода. Реакции замещения на металлопорфиринах, роль имидазольного фрагмента. Ка-талитическое действие металлопорфиринов. Металлопорфирины, металлофталоцианины и аналогичные соединения в фотодинамической терапии рака. Витамин В12: механизм активности.

### **Тема 13. Тема: Реакции металлорганических соединений (1).**

домашнее задание , примерные вопросы:

Карбонилы металлов и их производные. Обмен монооксида углерода. Реакции замещения карбонил металлов. Реакции внедрения и миграции лигандов: оксореакции, вакер-процесс, гидратация ацетиленов, полимеризация олефинов, конденсация ацетиленов. Гомогенное каталитическое гидрирование.

### **Тема 14. Тема: Реакции металлорганических соединений (2).**

домашнее задание , примерные вопросы:

Кинетика и механизмы реакций металлоценов. Природа связывания в металлоценах.

### **Тема 15. Тема: Фотохимия координационных соединений.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Фотохимические реакции комплексов кобальта(III). Фотохимические реакции комплексов хрома(III). Фотохимические реакции комплексов других трехвалентных металлов.

### **Тема 16. Тема: Катализ комплексами металлов.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Катализ органических реакций ионами металлов. Кислотно-основные реакции. Гидролиз, трансаминирование, альдольная конденсация, бромирование, карбоксилирование, декарбоксилирование.

### **Тема 17. Тема: Катализ металлами и их соединениями.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Гомогенный катализ комплексами переходных металлов: гидроформилирование, гидроцианирование алкенов, полимеризация алкенов и алкинов. Гетерогенный катализ металлами и оксидами металлов. Химическая фиксация азота. Биологическая фиксация азота. Реакции катализа, моделирующие биологические системы.

### **Тема 18. Тема: Комплексы металлов в химиотерапии рака.**

контрольная работа , примерные вопросы:

Примеры билетов к контрольной работе представлены в разделе Прочее.

### **Тема . Итоговая форма контроля**

Примерные вопросы к зачету:

ПРИМЕРЫ БИЛЕТОВ к контрольной работе

Билет 1

1. Выведите кинетическое уравнение для простой реакции первого порядка.
2. Получите уравнение Михаэлиса-Ментен для каталитической реакции.

Билет 2

1. Выведите кинетическое уравнение для параллельных реакций первого порядка.
2. Поясните физический смысл энергии и энтропии активации.

Билет 3

1. Выведите кинетическое уравнение для последовательных реакций первого порядка.
2. Приведите типы зависимостей скорости реакции от давления и поясните понятие объема активации.

#### Билет 4

1. Выведите кинетическое уравнение для обратимых реакций первого порядка.
2. Приведите классификацию механизмов реакций замещения лигандов по Ингольду-Хьюзу, Басоло-Пирсону и Лэнгфорду-Грея.

#### Билет 5

1. Выведите кинетическое уравнение для простых реакций второго порядка.
2. В чем особенность классификации механизмов реакций замещения лигандов Захарова-Штырлина по сравнению с другими классификациями.

#### Билет 6

1. Приведите кинетическое уравнение для обратимых реакций второго порядка.
2. Приведите механизмы реакций замещения SE1 и SE2 для металлорганических соединений.

#### Билет 7

1. Приведите кинетическое уравнение для последовательности реакций смешанного (первого и второго) порядка.
2. Приведите примеры использования линейного соотношения свободных энергий в кинетике реакций координационных соединений.

#### Билет 8

1. Приведите кинетические уравнения для обратимых реакций смешанного (первого и второго) порядка.
2. Как проводится прямое наблюдение активированных комплексов?

#### Билет 9

1. Приведите кинетическое уравнение для последовательности двух реакций первого порядка с обратимой первой стадией.
2. Как влияет на скорость реакций ионная сила среды.

#### Билет 10

1. Приведите кинетическое уравнение для последовательности двух обратимых реакций первого порядка.
2. Как связаны электронные и стерические эффекты заместителей с механизмами реакций?

#### Билет 11

1. Приведите кинетическое уравнение для двух параллельных обратимых реакций первого порядка с общим продуктом.
2. Что такое первичные изотопные эффекты и как влияет на них туннелирование?

#### Билет 12

1. Приведите кинетическое уравнение для последовательности двух реакций второго и первого порядка с обратимой первой стадией.
2. Что такое вторичные изотопные эффекты?

#### ПРИМЕРЫ БИЛЕТОВ к зачету

##### Билет 1

1. Выведите кинетическое уравнение для параллельных реакций первого порядка.
2. Классификация механизмов реакций замещения лигандов: классификации Ингольда-Хьюза, Басоло-Пирсона, Лэнгфорда-Грея, Захарова-Штырлина.
3. Внутри- и внешнесферные реакции электронного переноса.

##### Билет 2

1. Выведите кинетическое уравнение для обратимых реакций первого порядка.

2. Электронные и стерические эффекты заместителей и связь их с механизмами реакций.
3. Фотохимические реакции комплексов кобальта(III) и хрома(III).

Билет 3.

1. Выведите кинетическое уравнение для простых реакций второго порядка.
2. Первичные и вторичные изотопные эффекты.
3. Катализ органических реакций ионами металлов: гидролиз, трансаминирование, альдольная конденсация.

### 7.1. Основная литература:

1. Чоркендорф, И. Современный катализ и химическая кинетика / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт; пер. с англ. В. И. Ролдугина. ?2-е изд..?Долгопрудный: Интеллект, 2013.?500, [1] с.:
2. Буданов В.В., Ломова Т.Н. Химическая кинетика: учебное пособие. [Электронный ресурс] - Санкт-Петербург: Лань, 2014. - 288 с.  
Режим доступа: [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_cid=25&pl1\\_id=42196](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_cid=25&pl1_id=42196)
3. Тоуб М. Механизмы неорганических реакций [Электронный ресурс] : монография / Тоуб М., Берджесс Дж. ? Электрон. дан. ? М. : 'Лаборатория знаний' (ранее 'БИНОМ. Лаборатория знаний'), 2014. ? 681 с. ? Режим доступа: [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_id=66360](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=66360)

### 7.2. Дополнительная литература:

1. Байрамов, В.М. Химическая кинетика и катализ : примеры и задачи с решениями : учеб. пособие для студентов хим. фак. ун-тов, обучающихся по спец. 011000 'Химия' и направлению 510500 'Химия' / В. М. Байрамов .? М. : Академия, 2003 .? 316 с.
2. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа: Учебное пособие для вузов (под ред. В.В. Лунина). - М.: ИЦ Академия, 2003. - 256 с.
3. Захаров А.В. Быстрые реакции обмена лигандов / А.В. Захаров, В.Г. Штырлин. - Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1985. - 128 с.
4. Тоуб М. Механизмы неорганических реакций [Электронный ресурс] : монография / Тоуб М., Берджесс Дж. ? Электрон. дан. ? М. : 'Лаборатория знаний' (ранее 'БИНОМ. Лаборатория знаний'), 2012. ? 687 с. ? Режим доступа: [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_id=8697](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=8697)

### 7.3. Интернет-ресурсы:

- Chemnet Россия Химические наука и образование в России: портал фундаментального хим.образования - <http://www.chem.msu.ru/rus>
- Образовательный портал по химии - <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2123.html>
- Сайт ИК СО РАН Химическая кинетика Курс лекций - [http://catalysis.ru/block/index.php?ID=5&SECTION\\_ID=203](http://catalysis.ru/block/index.php?ID=5&SECTION_ID=203)
- Сайт Химик.ru - <http://www.chemiemia.ru/chemie-99.html>
- Сайт Химическая кинетика - [http://www.ph4s.ru/book\\_him\\_kinetika.html](http://www.ph4s.ru/book_him_kinetika.html)

### 8. Материально-техническое обеспечение дисциплины(модуля)

Освоение дисциплины "Основы кинетики и механизмов неорганических реакций" предполагает использование следующего материально-технического обеспечения:

Дисциплина обеспечена компьютерами, проекционной техникой, сканером, принтере-ром, печатными изданиями и электронными копиями основных учебников, а также базами данных и Интернет-ресурсами.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО и учебным планом по специальности: 04.05.01 "Фундаментальная и прикладная химия" и специализации Неорганическая химия .

Автор(ы):

Штырлин В.Г. \_\_\_\_\_

"\_\_" \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.

Рецензент(ы):

Улахович Н.А. \_\_\_\_\_

"\_\_" \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.