

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. Талорский Д.А.

\_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

*подписано электронно-цифровой подписью*

### Программа дисциплины

Химия комплексных соединений Б3.В.5

Направление подготовки: 020100.62 - Химия

Профиль подготовки: Неорганическая химия

Квалификация выпускника: бакалавр

Форма обучения: очное

Язык обучения: русский

**Автор(ы):**

Улахович Н.А.

**Рецензент(ы):**

Девятов Ф.В.

### **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 739915

Казань

2015

## 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) профессор, д.н. (профессор) Улахович Н.А. Кафедра неорганической химии Химический институт им. А.М. Бутлерова, Nikolay.Ulakhovich@kpfu.ru

### 1. Цели освоения дисциплины

подготовка к научно-исследовательской и педагогической деятельности, связанной с физико-химическими исследованиями комплексных соединений. В результате освоения данной дисциплины должны быть сформированы современные представления о химической связи, стереохимии, устойчивости, реакционной способности координационных соединений, их классификации и номенклатуре, а также о состояниях окисления центральных ионов. При освоении дисциплины студенты получают знания о теоретических основах координационной химии, о подходах к описанию строения и свойств координационных соединений.

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

Данная учебная дисциплина включена в раздел "Б3.В.5 Профессиональный" основной образовательной программы 020100.62 Химия и относится к вариативной части. Осваивается на 4 курсе, 7 семестр.

Дисциплина "Химия комплексных соединений" относится к вариативной части учебного цикла Б3 "Профессиональные дисциплины" профиля "Неорганическая и координационная химия". Она базируется на знаниях и умениях, выработанных при прохождении общих профессиональных курсов базовой части цикла Б3 "Неорганическая химия" (комплексные соединения), "Аналитическая химия" (комплексометрия, органические реагенты, маскирование) и "Бионеорганическая химия". Полученные при освоении дисциплины знания и умения облегчают освоение дисциплин "Биокоординационная химия", "Теория растворов", "Техногенные системы и экологический риск"

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

В результате освоения дисциплины формируются следующие компетенции:

Шифр компетенции	Расшифровка приобретаемой компетенции
ПК-6 (профессиональные компетенции)	владеет навыками работы на современной учебно-научной аппаратуре при проведении химических экспериментов
ПК-7 (профессиональные компетенции)	имеет опыт работы на серийной аппаратуре, применяемой в аналитических и физико-химических исследованиях
ПК-8 (профессиональные компетенции)	владеет методами регистрации и обработки результатов химически экспериментов

В результате освоения дисциплины студент:

1. должен знать:

природу химической связи и особенности протекания окислительно-восстановительных процессов в растворах комплексных соединений.

2. должен уметь:

самостоятельно определять параметры процессов комплексообразования: константы скорости реакций в системе металл - лиганд, константы устойчивости и состав образующихся комплексов.

3. должен владеть:

навыками применения термодинамического подхода для описания равновесий с участием комплексных соединений.

4. должен демонстрировать способность и готовность:

применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных (ПК-3).

#### 4. Структура и содержание дисциплины/ модуля

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зачетных(ые) единиц(ы) 108 часа(ов).

Форма промежуточного контроля дисциплины экзамен 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. Введение. Понятие о комплексных соединениях. Терминология химии комплексных соединениях. Номенклатура.	7	1	2	0	0	домашнее задание
2.	Тема 2. Классификация комплексных соединений. Первые теории комплексных соединений. Координационная теория А.Вернера.	7	2	2	0	0	домашнее задание
3.	Тема 3. Химическая связь в координационных (комплексных ). соединениях. Ионно-ковалентные представления. Квантово-механические модели.	7	3	2	0	0	домашнее задание

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
4.	Тема 4. Строение комплексных соединений с позиций метода валентных связей. Гибридизация орбиталей центрального атома при образовании полиэдров различной симметрии.	7	4	4	0	0	домашнее задание
5.	Тема 5. Теория кристаллического поля. Расщепление орбиталей центрального атома в кристаллическом поле различной симметрии. Низкоспиновые и высокоспиновые комплексы. Энергия расщепления и энергия спаривания.	7	5	4	0	0	домашнее задание
6.	Тема 6. Изменение энергии стабилизации кристаллическим полем в ряду 3d-элементов для октаэдрических и тетраэдрических комплексов. Спектрохимический ряд. Эффект Яна-Теллера.	7	6	2	0	0	домашнее задание
7.	Тема 7. Теория поля лигандов. Величина расщепления в теории поля лигандов. $\pi$ -Дативное взаимодействие электронов центрального атома со свободными (разрыхляющими) орбиталями лиганда.	7	7	2	0	0	домашнее задание

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
8.	Тема 8. Разбор конкретной ситуации. Построение энергетических диаграмм для гексаамминкобальта (Ш) и гексафторокобальтата (Ш) по методу МО.	7	8	2	0	0	домашнее задание
9.	Тема 9. Контрольная работа 1 (химическая связь в координационных соединениях)	7	9	2	0	0	контрольная работа
10.	Тема 10. Комплексные соединения с полидентатными лигандами. Хелаты. Правило циклов Чугаева.	7	10	2	0	0	домашнее задание
11.	Тема 11. Равновесия в растворах комплексных соединений. Образование ассоциатов. Внешнесферные комплексы. Константа равновесия ассоциации.	7	11	2	0	0	домашнее задание
12.	Тема 12. Общая и ступенчатая константы устойчивости (нестойкости). Термодинамика комплексообразования.	7	12	2	0	0	домашнее задание
13.	Тема 13. Сольватационные равновесия. Влияние природы растворителя на устойчивость комплексных соединений.	7	13	2	0	0	домашнее задание

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
14.	Тема 14. Реакционная способность координационных соединений. Теория взаимного влияния. Реакции замещения лигандов.	7	14	4	0	0	домашнее задание
15.	Тема 15. Теории кислотно-основных превращений комплексных соединений.	7	15	2	0	0	домашнее задание
16.	Тема 16. Окислительно-восстановительные реакции комплексных соединений. Внешнесферный механизм. Внутрисферный механизм.	7	16	2	0	0	домашнее задание
17.	Тема 17. Контрольная работа 2 (реакционная способность комплексных соединений).	7	17	2	0	0	контрольная работа
18.	Тема 18. Круглый стол с привлечением ведущих специалистов ?Основные проблемы биокоординационной химии?	7	18	2	0	0	
.	Тема . Итоговая форма контроля	7		0	0	0	экзамен
	Итого			42	0	0	

#### 4.2 Содержание дисциплины

**Тема 1. Введение. Понятие о комплексных соединениях. Терминология химии комплексных соединений. Номенклатура.**

**лекционное занятие (2 часа(ов)):**

Определение комплексного (координационного соединения): Это соединение, образованное из простых веществ, способное к самостоятельному существованию. Координационная теория А.Вернера. Основные понятия: металл-комплексобразователь (центральный ион), лиганды, координационное число. Внутренняя координационная сфера, внешняя координационная сфера. Дентатность лиганда. Номенклатура координационных соединений. Примеры названий для катионных, анионных и незаряженных координационных соединений. А.Вернер ввел понятия ?главная валентность? и ?побочная валентность?. Примеры соединений. Благодаря насыщению ?побочной валентности? стабилизируются неустойчивые состояния окисления. А.Вернер ввел пространственные представления (изомерия). Впервые им было также установлено, что координированные лиганды отличаются от свободных по кислотно-основным свойствам. Типы координационных соединений: Внешнесферные, внутрисферные, хелаты, полиядерные (гомоиеталлические и гетерометаллические или гетероядерные).

## **Тема 2. Классификация комплексных соединений. Первые теории комплексных соединений. Координационная теория А.Вернера.**

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

Химическая связь в координационных соединениях. Для характеристики используют ТВС, ТКП, метод МО (ТПЛ). Все они описывают химическую связь приближенно. Каждый подход имеет свои достоинства и недостатки. Для атомов, имеющих структуру благородных газов, используют электростатические представления В.Косселя. ТВС. Позволяет определить форму внутренней координационной сферы (тип гибридизации). Эта теория позволяет объяснить магнитные свойства комплексных соединений (но не оптические). Г.Льюис установил (1916 г.), что ковалентная связь осуществляется парой электронов с антипараллельными спинами. Полинг и Слэтер распространили эту концепцию на многоатомные молекулы с ковалентными связями. Важное значение в ТВС имеет концепция гибридизации атомных орбиталей (АО): число орбиталей центрального атома (ЦА), участвующих в образовании КС, равно число окружающих его монодентатных лигандов. Эти орбитали гибридизованы.

## **Тема 3. Химическая связь в координационных (комплексных) соединениях. Ионно-ковалентные представления. Квантово-механические модели.**

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

ТКП. В основе электростатические представления о действии лиганда на ЦА. Лиганд принимают условно за точечный отрицательный заряд. Своим полем действует на орбитали ЦА (различным образом на разные орбитали одного и того же подуровня. Параметр расщепления. Парамагнитные и диамагнитные КС. Спектрохимический ряд лигандов. Лиганды сильного и слабого поля. Оптические свойства КС. В ТКП образование окрашенных КС объясняют d-d-переходами. Различия в окраске КС d- и f-элементов. Ряд Ирвинга-Уильямса. Объяснение последовательности изменения устойчивости с позиций ТКП. Энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП). Особое положение в ряду меди(II). Эффект Яна-Теллера: ?вырожденное электронное состояние молекулярной нелинейной системы является неустойчивым, поэтому система подвергается искажению, понижающему ее симметрию и снимающему вырождение?. Вырожденным состоянием характеризуются электронные системы, в которых одинаковое энергетическое состояние достигается несколькими путями. В случае КС меди(II) возможны два способа размещения трех электронов на eg-орбиталях. В октаэдрическом поле эти два способа равноценны по энергии, поэтому возникает вырожденное состояние. Влияние металла-комплексообразователя (увеличение параметра расщепления по вертикали сверху вниз в ряду кобальт (II), родий (II), иридий (II) (октаэдрические аммиачные КС). Объяснение: увеличение протяженности в пространстве d-орбиталей (электрон приближается к отрицательно заряженному лиганду). Влияние лиганда. С лигандами сильного поля образуются как правило низкоспиновые КС. Выигрыш энергии достигается в результате размещения электронов преимущественно на наиболее низких энергетических подуровнях данного уровня, подвергающегося расщеплению. Примером КС, для которых ЭСКП велика, в ряду высокоспиновых КС может служить КС хрома (II), а в ряду низкоспиновых ? кобальта (II). Влияние строения. Согласно ТКП октаэдрическая конфигурация поля лигандов более выгодна, чем тетраэдрическая. Параметр расщепления для тетраэдра составляет 0.44 от величины для октаэдра. В некоторых случаях тетраэдрическое и октаэдрическое строение равновероятны. Например, для кобальта (II).

#### **Тема 4. Строение комплексных соединений с позиций метода валентных связей. Гибридизация орбиталей центрального атома при образовании полиэдров различной симметрии.**

##### **лекционное занятие (4 часа(ов)):**

Теория поля лигандов (ТПЛ). Основные положения: 1. Образование КС происходит главным образом за счет перекрывания орбиталей ЦА и лиганда. 2. Взаимодействие двух АО (ЦА и лиганда) приводит к образованию двух МО. Одна из них (связывающая) лежит ниже взаимодействующей АО, меньшей по энергии. Другая МО (разрыхляющая) лежит выше по энергии. 3. Взаимодействуют только АО одинаковы по симметрии. 4. Соблюдаются принцип Паули и правило Гунда. Рассмотрим энергетическую диаграмму октаэдрического КС  $CoF_6^{3-}$ . Образуется 6 связывающих орбиталей и 6 разрыхляющих. 4 электрона кобальта(II) остаются на несвязывающих орбиталях. Хотя электроны кобальта (II) в результате комплексообразования не изменили, а часть их повысила свою энергию, система в целом получила энергетический выигрыш, поскольку электроны лигандов теперь располагаются на более низком энергетическом уровне, чем до взаимодействия. В низкоспиновом КС  $Co(NH_3)_6^{3+}$  выигрыш энергии больше, так как все электроны ЦА спарены и расположены на несвязывающих орбиталях, а разрыхляющие орбитали вакантны.

#### **Тема 5. Теория кристаллического поля. Расщепление орбиталей центрального атома в кристаллическом поле различной симметрии. Низкоспиновые и высокоспиновые комплексы. Энергия расщепления и энергия спаривания.**

##### **лекционное занятие (4 часа(ов)):**

?Жесткие? и ?мягкие? кислоты и основания Льюиса (концепция Пирсона). Льюис считал самым важным образованием КС с ковалентной связью, а Пирсон включил в рассмотрение и другие типы взаимодействия между электрофильными и нуклеофильными частицами. Энергия для ионной пары обратно пропорциональна межатомному расстоянию. Поэтому чем меньше размеры ионов, тем сильнее притяжение между ними. Электростатические представления не подходят для объяснения взаимодействия ?мягких? реагентов. Преобладающим фактором в этом случае будет ковалентность. Теория Льюиса послужила основанием и для более строгих выводов, объясняющих процессы комплексообразования. Применение метода возмущенных МО позволило получить уравнение для изменения полной энергии системы в результате взаимодействия донора и акцептора. Реакции, контролируемые зарядом, и орбитально-контролируемые реакции (энергии ВЗМО донора и НВМО акцептора близки). Определение реакционного центра в случае амбидентных лигандов. Относительная ?мягкость? оснований может быть определена путем сопоставления констант скорости замещения лигандов в КС. Основные положения ЖМКО: 1. Соединения следует рассматривать как молекулярные комплексы кислот и оснований Льюиса, а химические реакции как реакции кислотно-основного взаимодействия. 2. Все кислоты и основания могут быть разделены на ?жесткие?, ?мягкие? и ?промежуточные?. 3. Реакции протекают таким образом, что ЖК связываются с ЖО, а МК с МО. Кислотно-основное взаимодействие с участием промежуточных кислот и оснований требует специального рассмотрения.

### **Тема 6. Изменение энергии стабилизации кристаллическим полем в ряду 3d-элементов для октаэдрических и тетраэдрических комплексов. Спектрохимический ряд. Эффект Яна-Теллера.**

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

Кислотно-основные свойства комплексных соединений. Пиридиновые КС хрома (Ш). Работы Пфейффера (1906 г.). Амидореакция Чугаева (1915 г.). На примере этой реакции видно изменение свойств лиганда под влиянием координации. Если в водном растворе аммиак проявляет основные свойства и связывает протон, то в КС аммиак, координированный платиной, способен отщеплять протон (электростатическое отталкивание  $H^+$  и  $Pt^{4+}$ ). Факторы, влияющие на кислотно-основные свойства КС (заряд комплексного иона, заряд металла-комплексообразователя, число внутрисферных протонированных лигандов, степень диссоциации протонированного лиганда, геометрическое строение).

### **Тема 7. Теория поля лигандов. Величина расщепления в теории поля лигандов.**

#### **□ -Дативное взаимодействие электронов центрального атома со свободными (разрыхляющими) орбиталями лиганда.**

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

Закономерности транс-влияния. В 1926 г. И.И.Черняев установил правило, согласно которому каждый лиганд в КС характеризуется определенным влиянием на другой внутрисферный лиганд, находящийся в транс-положении по отношению к нему. Черняевым И.И. установлен ряд, в котором изменяется сила влияния лиганда. Ряд дает возможность делать важные предсказания о направлении реакций замещения лигандов во внутренней координационной сфере КС. Чатт и Оргел объяснили эту закономерность возможностью участия транс-лиганда в  $\pi$ -связывании. Для замены лиганда в транс-положении на подходящий к системе лиганд Е орбитали Е должны взаимодействовать с орбиталью  $dx^2-y^2$  металла-комплексообразователя. Однако мешают гантели орбитали  $dx_{xy}$ . Положение меняется, если есть свободная орбиталь у лиганда в транс-положении, способная к  $\pi$ -взаимодействию. В этом случае электронное облако смещается в сторону транс-лиганда и лиганд Е (входящая группа) подходит беспрепятственно и взаимодействует с орбиталью  $dx^2-y^2$  металла-комплексообразователя. Отсюда следует, что реакционная способность лиганда зависит от свойств транс-лиганда, в частности от его способности к  $\pi$ -взаимодействию с металлом-комплексообразователем.

### **Тема 8. Разбор конкретной ситуации. Построение энергетических диаграмм для гексаамминкобальта (Ш) и гексафторокобальтата (Ш) по методу МО.**

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

Поляризация теория. В симметричном КС, содержащем один тип лигандов, все дипольные моменты связей металл-лиганд будут одинаковыми и сбалансированными. Если в КС вводится другой лиганд, то благодаря его поляризующей способности на атоме металла-комплексобразователя возникает дополнительный момент, не скомпенсированный дипольным моментом противолежащего лиганда. Наведенный диполь на металл-комплексобразователь будет противоположен собственному диполю лиганда (в транс-положении). Если энергия взаимной поляризации ЦА и транс-лиганда будет больше, чем для входящего лиганда, то диполь будет направлен в сторону транс-лиганда. В результате происходит ослабление связи металл-входящий лиганд за счет электростатического отталкивания. При обратном отношении энергий поляризации направление диполя будет противоположным. Поляризация теория подтверждается следующими фактами: 1. Транс-влияние обнаруживается для больших по размерам поляризуемых ЦА (больше для платины, чем для палладия и никеля). 2. Ряд изменения транс-влияния является одновременно и рядом изменения поляризующей способности лиганда. Для понимания механизма транс-влияния лигандов следует рассмотреть механизмы комплексообразования (ассоциативный и диссоциативный). Первый характерен для плоскоквадратных КС. Второй ? для октаэдрических КС. В реакциях замещения образуется переходное состояние (активированный КС). Оргел и Чатт показали, что пи-связывающий лиганд в транс- положении должен стабилизировать этот активированный КС. Сильный пи-связывающий лиганд смещает к себе электронную плотность ЦА, который становится более положительным и прочнее присоединяет входящий лиганд. Скорость реакции замещения в плоскоквадратных КС зависит не только от природы лиганда с сильным транс-влиянием. На скорость реакции влияет также природа замещаемого и замещающего лигандов.

## **Тема 9. Контрольная работа 1 (химическая связь в координационных соединениях)**

**лекционное занятие (2 часа(ов)):**

Контрольная работа

## **Тема 10. Комплексные соединения с полидентатными лигандами. Хелаты. Правило циклов Чугаева.**

**лекционное занятие (2 часа(ов)):**

Равновесия в растворах КС. Количественное состояние КС в растворе можно описать набором следующих величин: 1. Константа скорости реакции образования. 2. Константа скорости диссоциации. 3. Константа равновесия. 4. Константа скорости обмена. Обычно в растворе последовательно образуются несколько комплексных форм, которые характеризуют последовательные (ступенчатые) константы. Исследование термодинамики и кинетики реакций комплексообразования в растворах представляют в современной координационной химии две отдельные области: 1. Определение состава, устойчивости, области существования. Установление факторов, влияющих на устойчивость. 2. Исследование механизмов реакций замещения лигандов или металлов-комплексобразователей. При изучении комплексообразования в водных разбавленных растворах изменением активности молекул воды пренебрегают. Следовательно упаковочную часть в выражении для константы равновесия (устойчивости) не учитывают.

## **Тема 11. Равновесия в растворах комплексных соединений. Образование ассоциатов. Внешнесферные комплексы. Константа равновесия ассоциации.**

**лекционное занятие (2 часа(ов)):**

Уравнения для констант равновесия в системе металл ? лиганд включают коэффициенты активности реагентов, которые зависят от концентрации частиц в системе и от заряда ионов. Активность не всегда удается вычислить, поэтому на практике рассчитывают концентрационные и смешанные (эффективные) константы устойчивости. Эти константы постоянные, если неизменны температура, давление и ионная сила. Для постоянства ионной силы в раствор вводят большой избыток фонового электролита, который не должен реагировать с ионами металла-комплексообразователя и лиганда. Такими индифферентными электролитами являются перхлораты и нитраты щелочных металлов. Смешанными константы равновесия и устойчивости называют, если содержание компонентов реакции выражено в различных концентрационных формах. Помимо давления, температуры и ионной силы на комплексообразующие свойства влияет природа растворителя. В связи с трудностями определения коэффициентов активности большинство исследований проведено при высоких концентрациях электролита ( считают, что в этих условиях коэффициенты активности постоянны). Поэтому в качестве растворителей используют воду или органические растворители с высокой диэлектрической проницаемостью (диоксан, ацетонитрил, ДМСО, ДМФА). В растворе возможно также взаимодействие между противоионами, что приводит к образованию ионных пар (ИП). В ИП ионы сохраняют свою сольватную оболочку. Устойчивость ассоциатов резко возрастает при переходе к многозарядным ионам. Образование ассоциатов можно рассматривать и как результат воздействия ионов внешней сферы на структуру растворителя. Небольшие по размерам ионы (литий, натрий) проникают в тетраэдр воды и разрушают его (положительная гидратация). Ионы рубидия и цезия из-за своих больших размеров не могут занять пустоты в структуре воды, но способны ослабить связи в структуре (отрицательная гидратация). Ионы калия слабо воздействуют на структуру воды.

## **Тема 12. Общая и ступенчатая константы устойчивости (нестойкости). Термодинамика комплексообразования.**

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

Термодинамика реакций комплексообразования. Систему называют термодинамически устойчивой, если ее свободная энергия ниже, т.е. более отрицательна, чем сумма свободных энергий продуктов реакции, протекающих в системе. Степень полноты реакции ? разность термодинамических параметров исходного и конечного состояний. Термодинамические параметры энтальпия, энтропия и свободная энергия. Энтропия ? мера неупорядоченности системы. Увеличивается с ростом температуры, при переходе вещества из состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергией, при увеличении числа частиц в системе. Энтальпия ? отражает взаимное влияние атомов в молекуле (стремление к объединению частиц в агрегаты). Соотношение между порядком (энтальпия) и беспорядком (энтропия) определяет направление реакции. Для самопроизвольного процесса свободная энергия должна быть отрицательной. Для благоприятного протекания реакции необходимо, чтобы энтальпия была меньше нуля, а энтропия больше. При комплексообразовании с бидентатными лигандами в системе образуется больше частиц (за счет потери координированной воды). Это приводит к увеличению энтропии и росту констант устойчивости.

## **Тема 13. Сольватационные равновесия. Влияние природы растворителя на устойчивость комплексных соединений.**

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

Ступенчатое комплексообразование и энтропийный фактор. Отклонения в последовательности изменения величин ступенчатых констант устойчивости (изменение координационного числа, изменение спинового состояния ЦА). Сольватация. При замене воды на менее полярный растворитель устойчивость образующихся КС как правило возрастает. Экспериментальное определение энтальпии. По графику зависимости логарифма константы устойчивости от обратной температуры. По графику зависимости концентрационной константы устойчивости от ионной силы. В этом случае значение термодинамической константы находят экстраполяцией.

## **Тема 14. Реакционная способность координационных соединений. Теория взаимного влияния. Реакции замещения лигандов.**

### **лекционное занятие (4 часа(ов)):**

Окислительно-восстановительные реакции в растворах КС. Окислительно-восстановительные реакции между донором электрона и его акцептором протекают через стадию переноса электрона, либо атома (иона), либо того и другого одновременно. Поскольку в таких процессах участвуют как минимум два агента (окислитель и восстановитель), реакции, как правило, бимолекулярны. Классификация окислительно-восстановительных реакций: внешнесферный механизм (теория Маркуса-Хаша, перекрестное соотношение Маркуса), внутрисферный механизм (скорость лимитируется стадией образования мостика, скорость лимитируется стадией переноса электрона в мостиковом интермедиате). Отличие внутри- и внешнесферного механизмов. Комплементарные и некомплементарные реакции. В случае некомплементарной реакции один из компонентов должен пройти через неустойчивое окисленное промежуточное состояние. В комплементарных реакциях участвуют реакционноспособные частицы с неустойчивыми состояниями окисления ЦА. Влияние кристаллического поля на окислительно-восстановительные реакции КС. Разрыхляющий электрон на eg-орбитали вызывает удлинение связи металл ? лиганд. Это усиливает различие в структуре восстановленной и окисленной форм. Окисление марганца (II) церием(IV) протекает медленно (переносится eg ? электрон). Окисление железа (II) церием(IV) протекает быстро (переносится t<sub>2g</sub> ? электрон). Скорость окислительно-восстановительных реакций зависит от положения лиганда в спектрохимическом ряду.

### **Тема 15. Теории кислотно-основных превращений комплексных соединений.**

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

Влияние комплексообразования на окислительно-восстановительные свойства металлов. В растворах цианидов щелочных металлов металлическое золото легко окисляется с образованием растворимых в воде КС. Влияние комплексообразования на окислительно-восстановительные потенциалы. Потенциал системы можно значительно изменить, связывая одну из окислительно-восстановительных форм в малорастворимое соединение (гексационноферрат цинка). Влияние природы лиганда на окислительно-восстановительный потенциал КС. Михаэлис показал, что заменой лиганда можно изменить потенциал системы железо(III) ? железа (II) на 900 мВ. Если вследствие комплексообразования стабилизируется восстановленная форма, то из уравнения Нернста следует, что потенциал возрастает. Если стабилизируется окисленная форма, происходит наоборот. Резкое отличие пиридина и аммиака по влиянию на потенциал пары платина(IV)-платина(II) связано с пи-акцепторными свойствами пиридина. Также потенциал можно повысить, если восстановленная форма способна взаимодействовать с пи-акцепторным лигандом в большей степени, чем окисленная. Комплексы платины(II) и платины(IV) с пи-лигандом пиридином. Типы окислительно-восстановительных превращений: 1. Окисление или восстановление ЦА. 2. Окислительно-восстановительные превращения координированных лигандов. 3. Окислительно-восстановительные взаимодействия ЦА и лиганда. 4. Обмен электроном между ЦА двух КС. Фотохимия КС. Для КС известны два типа поглощения света: 1. Слабое поглощение в видимой области спектра (коэффициент экстинкции от 0.1 до 100). 2. Сильное поглощение в УФ-области (коэффициент экстинкции от 100 до 10 000). Слабое поглощение обусловлено в основном d-d-переходами. При поглощении кванта света электрон с низкоэнергетической орбитали переходит на высокоэнергетическую. Этот эффект должен ослаблять связь лиганда с металлом. Следовательно, процессы замещения будут происходить легко в фотовозбужденном состоянии. Сильное (интенсивное) поглощение в УФ-области представляет так называемое поглощение с ?переносом заряда?. Такие спектры характерны для ассоциированных пар молекул, для которых можно идентифицировать донорную группу заряда и акцепторную (т.е. основание и кислоту Льюиса, другими словами восстановитель и окислитель). Теория поглощения света такими КС была разработана Малликеном.

### **Тема 16. Окислительно-восстановительные реакции комплексных соединений. Внешнесферный механизм. Внутрисферный механизм.**

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

Влияние растворителей на скорость реакций комплексообразования. Классификация растворителей (ионизирующие, неионизирующие, инертные). Координационные свойства растворителей. Донорные и акцепторные числа. Описание окислительно-восстановительных реакций в растворителе. Смешанные координационные соединения (СКС). СКС образуются при неодинаковой полярности связей (одна из них более ковалентная, другая более ионная). Большую роль при объяснении образования СКС отводят дативным  $\pi$ -связям. Условия образования СКС. Необходимо принимать во внимание возможность образования  $\pi$ -связи обоими лигандами, типы простых КС, строение простых (однородно-лигандных) КС, окислительно-восстановительные потенциалы лигандов, участвующих в образовании СКС. Устойчивость СКС. Константа сопропорционирования, найденная из статистических представлений, всегда больше 1. Статистическое распределение лигандов должно приводить к преимущественному образованию смешанных комплексов. Вследствие различия лигандов и несимметричности СКС происходит ион-ионное, ион-дипольное и диполь-дипольное взаимодействие частиц, из которых состоит СКС. Зная величины зарядов ЦА и лигандов, расстояние между частицами, электрические моменты диполей и поляризуемости, можно вычислить энергию образования СКС (Маркус). В большинстве случаев без учета сольватации. Если у СКС энтальпия сольватации выше, чем половина суммы теплот сольватации однородно-лигандных КС, то за счет этого проявляется дополнительная стабилизация СКС. СКС распространены для ионов металлов, которые образуют инертные соединения (хром, кобальт, платина). Известны многочисленные соединения платины(IV) с 6 различными лигандами. Получены их измерные формы.

#### **Тема 17. Контрольная работа 2 (реакционная способность комплексных соединений).**

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

Контрольная работа

#### **Тема 18. Круглый стол с привлечением ведущих специалистов ?Основные проблемы биокоординационной химии?**

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

Круглый стол. Биокоординационная химия (БКХ) находится на границе между биоорганической и бионеорганической химией. Задачи БКХ: 1.Изучение на молекулярном уровне взаимодействия металлов с биолигандами. 2.Моделирование биологических и биохимических процессов. 3.Использование результатов БКХ в медицине, охране окружающей среды, диагностике заболеваний. 4.Создание новых препаратов и установление механизма их действия. Широкое применение КС в качестве лекарственных препаратов началось в 1960-е годы после открытия противоопухолевого действия цис-дихлородиамминплатины (П). Биометаллы (натрий, калий, магний, кальций, марганец, железо, кобальт, медь, цинк и молибден) являются центрами около 30% всех ферментативных систем. Биосфера предоставляет среду с подвижным равновесием как на макро-, так и на микроуровне. Для элементов в биосфере характерно распределение во внутри- или внеклеточном пространстве. Биолиганды представляют собой в основном макромолекулы (биополимеры). Существуют биополимеры трех основным типов (полисахариды, белки и нуклеиновые кислоты). Доминирующими лигандами в биокоординационных соединениях являются аминокислоты, содержащие донорные атомы амминного азота и карбоксильные атомы кислорода. Важный класс биополимеров составляют нуклеиновые кислоты. Они выполняют функции, связанные с хранением и передачей биологической информации. В молекулах нуклеиновых кислот закодированы сведения, необходимые для синтеза важных для организма протеинов. Нуклеиновые кислоты построены из нуклеотидов. Установление координационного окружения иона металла в биообъектах является трудной задачей и стало возможным только благодаря развитию физико-химических методов исследования. Металлы-зонды в биохимических исследованиях. Лекарственные препараты на основе координационных соединений металлов.

### **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. Введение. Понятие о комплексных соединениях. Терминология химии комплексных соединений. Номенклатура.	7	1	подготовка домашнего задания	1	домашнее задание
2.	Тема 2. Классификация комплексных соединений. Первые теории комплексных соединений. Координационная теория А.Вернера.	7	2	подготовка домашнего задания	1	домашнее задание
3.	Тема 3. Химическая связь в координационных (комплексных) соединениях. Ионно-ковалентные представления. Квантово-механические модели.	7	3	подготовка домашнего задания	1	домашнее задание
4.	Тема 4. Строение комплексных соединений с позиций метода валентных связей. Гибридизация орбиталей центрального атома при образовании полиэдров различной симметрии.	7	4	подготовка домашнего задания	1	домашнее задание
5.	Тема 5. Теория кристаллического поля. Расщепление орбиталей центрального атома в кристаллическом поле различной симметрии. Низкоспиновые и высокоспиновые комплексы. Энергия расщепления и энергия спаривания.	7	5	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание

N	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
6.	Тема 6. Изменение энергии стабилизации кристаллическим полем в ряду 3d-элементов для октаэдрических и тетраэдрических комплексов. Спектрохимический ряд. Эффект Яна-Теллера.	7	6	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
7.	Тема 7. Теория поля лигандов. Величина расщепления в теории поля лигандов. $\pi$ -Дативное взаимодействие электронов центрального атома со свободными (разрыхляющими) орбиталями лиганда.	7	7	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
8.	Тема 8. Разбор конкретной ситуации. Построение энергетических диаграмм для гексаамминкобальта (Ш) и гексафторокобальтата (Ш) по методу МО.	7	8	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
9.	Тема 9. Контрольная работа 1 (химическая связь в координационных соединениях)	7	9	подготовка к контрольной работе	2	контрольная работа
10.	Тема 10. Комплексные соединения с полидентатными лигандами. Хелаты. Правило циклов Чугаева.	7	10	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
11.	Тема 11. Равновесия в растворах комплексных соединений. Образование ассоциатов. Внешнесферные комплексы. Константа равновесия ассоциации.	7	11	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание

N	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
12.	Тема 12. Общая и ступенчатая константы устойчивости (нестойкости). Термодинамика комплексообразования.	7	12	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
13.	Тема 13. Сольватационные равновесия. Влияние природы растворителя на устойчивость комплексных соединений.	7	13	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
14.	Тема 14. Реакционная способность координационных соединений. Теория взаимного влияния. Реакции замещения лигандов.	7	14	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
15.	Тема 15. Теории кислотно-основных превращений комплексных соединений.	7	15	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
16.	Тема 16. Окислительно-восстановительные реакции комплексных соединений. Внешнесферный механизм. Внутрисферный механизм.	7	16	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
17.	Тема 17. Контрольная работа 2 (реакционная способность комплексных соединений).	7	17	подготовка к контрольной работе	2	контрольная работа
	Итого				30	

### 5. Образовательные технологии, включая интерактивные формы обучения

- компьютерные презентации лекций;
- контрольная работа по разделам 3-9;
- контрольная работа по разделам 10-16;

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

## **Тема 1. Введение. Понятие о комплексных соединениях. Терминология химии комплексных соединений. Номенклатура.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Главная и побочная валентности, координационные связи; комплексный ион; комплексообразователь; лиганды (адденды); внутренняя (1-ая координационная) сфера; координационное число комплексообразователя. Определение координационного соединения по Крестову-Березину. Дентатность лиганда: мо-но- и полидентатность, комплексоны. Хелаты. Координационные числа и координационная геометрия. Номенклатура координационных соединений. Примеры названий для катионных, анионных и незаряженных координационных соединений.

## **Тема 2. Классификация комплексных соединений. Первые теории комплексных соединений. Координационная теория А.Вернера.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Типы координационных соединений: Внешнесферные, внутрисферные, хелаты, полиядерные (гомоиметаллические и гетерометаллические или гетероядерные).

## **Тема 3. Химическая связь в координационных (комплексных) соединениях. Ионно-ковалентные представления. Квантово-механические модели.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Химическая связь в координационных соединениях. Для характеристики используют ТВС, ТКП, метод МО (ТПЛ). Все они описывают химическую связь приближенно. Каждый подход имеет свои достоинства и недостатки. Для атомов, имеющих структуру благородных газов, используют электростатические представления В.Косселя. ТВС. Позволяет определить форму внутренней координационной сферы (тип гибридизации). Эта теория позволяет объяснить магнитные свойства комплексных соединений (но не оптические). Г.Льюис установил (1916 г.), что ковалентная связь осуществляется парой электронов с антипараллельными спинами. Полинг и Слэтер распространили эту концепцию на многоатомные молекулы с ковалентными связями. Важное значение в ТВС имеет концепция гибридизации атомных орбиталей (АО): число орбиталей центрального атома (ЦА), участвующих в образовании КС, равно числу окружающих его монодентатных лигандов. Эти орбитали гибридизованы.

## **Тема 4. Строение комплексных соединений с позиций метода валентных связей. Гибридизация орбиталей центрального атома при образовании полиэдров различной симметрии.**

домашнее задание , примерные вопросы:

ТВС. Позволяет определить форму внутренней координационной сферы (тип гибридизации). Эта теория позволяет объяснить магнитные свойства комплексных соединений (но не оптические). Г.Льюис установил (1916 г.), что ковалентная связь осуществляется парой электронов с антипараллельными спинами. Полинг и Слэтер распространили эту концепцию на многоатомные молекулы с ковалентными связями. Важное значение в ТВС имеет концепция гибридизации атомных орбиталей (АО): число орбиталей центрального атома (ЦА), участвующих в образовании КС, равно числу окружающих его монодентатных лигандов. Эти орбитали гибридизованы.

## **Тема 5. Теория кристаллического поля. Расщепление орбиталей центрального атома в кристаллическом поле различной симметрии. Низкоспиновые и высокоспиновые комплексы. Энергия расщепления и энергия спаривания.**

домашнее задание , примерные вопросы:

ТКП. В основе электростатические представления о действии лиганда на ЦА. Лиганд принимают условно за точечный отрицательный заряд. Своим полем действует на орбитали ЦА (различным образом на разные орбитали одного и того же подуровня. Параметр расщепления. Парамагнитные и диамагнитные КС. Спектрохимический ряд. Лиганды сильного и слабого поля. Высокоспиновые и низкоспиновые комплексы. Влияние кристаллического поля на окислительно-восстановительные реакции комплексных соединений. Зависимость пространственного строения координационных соединений от силы поля лиганда.

## **Тема 6. Изменение энергии стабилизации кристаллическим полем в ряду 3d-элементов для октаэдрических и тетраэдрических комплексов. Спектрохимический ряд. Эффект Яна-Теллера.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Спектрохимический ряд. Лиганды сильного и слабого поля. Высокоспиновые и низкоспиновые комплексы. Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки. Ряд Ирвинга-Уильямса. Понятие об эффекте Яна-Теллера.

## **Тема 7. Теория поля лигандов. Величина расщепления в теории поля лигандов.**

**□ -Дативное взаимодействие электронов центрального атома со свободными (разрыхляющими) орбиталями лиганда.**

домашнее задание , примерные вопросы:

?вырожденное электронное состояние молекулярной нелинейной системы является неустойчивым, поэтому система подвергается искажению, понижающему ее симметрию и снимающему вырождение?. Вырожденным состоянием характеризуются электронные системы, в которых одинаковое энергетическое состояние достигается несколькими путями. В случае КС меди(II) возможны два способа размещения трех электронов на eg-орбиталях. В октаэдрическом поле эти два способа равноценны по энергии, поэтому возникает вырожденное состояние. Влияние металла-комплексообразователя (увеличение параметра расщепления по вертикали сверху вниз в ряду кобальт (II), родий (II), иридий (II) (октаэдрические аммиачные КС). Объяснение: увеличение протяженности в пространстве d-орбиталей (электрон приближается к отрицательно заряженному лиганду). Влияние лиганда. С лигандами сильного поля образуются как правило низкоспиновые КС. Выигрыш энергии достигается в результате размещения электронов преимущественно на наиболее низких энергетических подуровнях данного уровня, подвергающегося расщеплению. Примером КС, для которых ЭСКП велика, в ряду высокоспиновых КС может служить КС хрома (II), а в ряду низкоспиновых ? кобальта (II). Влияние строения. Согласно ТКП октаэдрическая конфигурация поля лигандов более выгодна, чем тетраэдрическая. Параметр расщепления для тетраэдра составляет 0.44 от величины для октаэдра. В некоторых случаях тетраэдрическое и октаэдрическое строение равновероятны. Например, для кобальта (II).

## **Тема 8. Разбор конкретной ситуации. Построение энергетических диаграмм для гексаамминкобальта (II) и гексафторокобальтата (II) по методу МО.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Теория поля лигандов (ТПЛ). Основные положения: 1. Образование КС происходит главным образом за счет перекрывания орбиталей ЦА и лиганда. 2. Взаимодействие двух АО( ЦА и лиганда) приводит к образованию двух МО. Одна из них( связывающая) лежит ниже взаимодействующей АО, меньшей по энергии. Другая МО (разрыхляющая) лежит выше по энергии. 3. Взаимодействуют только АО одинаковы по симметрии. 4. Соблюдаются принцип Паули и правило Гунда. Рассмотрим энергетическую диаграмму октаэдрического КС  $CoF_6^{3-}$ . Образуется 6 связывающих орбиталей и 6 разрыхляющих. 4 электрона кобальта(II) остаются на несвязывающих орбиталях. Хотя электроны кобальта (II) в результате комплексообразования не изменили, а часть их повысила свою энергию, система в целом получила энергетический выигрыш, поскольку электроны лигандов теперь располагаются на более низком энергетическом уровне, чем до взаимодействия. В низкоспиновом КС  $Co(NH_3)_6^{3+}$  выигрыш энергии больше, так как все электроны ЦА спарены и расположены на несвязывающих орбиталях, а разрыхляющие орбитали вакантны.

## **Тема 9. Контрольная работа 1 (химическая связь в координационных соединениях)**

контрольная работа , примерные вопросы:

контрольная работа

## **Тема 10. Комплексные соединения с полидентатными лигандами. Хелаты. Правило циклов Чугаева.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Кисотно-основные свойства комплексных соединений. Пиридиновые КС хрома (Ш). Работы Пфейффера (1906 г.). Амидореакция Чугаева (1915 г.). На примере этой реакции видно изменение свойств лиганда под влиянием координации. Если в водном растворе аммиак проявляет основные свойства и связывает протон, то в КС аммиак, координированный платиной, способен отщеплять протон (электростатическое отталкивание  $H^+$  и  $Pt^{4+}$ . Факторы, влияющие на кислотно-основные свойства КС (заряд комплексного иона, заряд металла-комплексобразователя, число внутрисферных протонированных лигандов, степень диссоциации протонированного лиганда, геометрическое строение).

### **Тема 11. Равновесия в растворах комплексных соединений. Образование ассоциатов Внешнесферные комплексы. Константа равновесия ассоциации.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Равновесия в растворах КС. Количественное состояние КС в растворе можно описать набором следующих величин: 1. Константа скорости реакции образования. 2. Константа скорости диссоциации. 3. Константа равновесия. 4. Константа скорости обмена. Обычно в растворе последовательно образуются несколько комплексных форм, которые характеризуют последовательные (ступенчатые) константы. Исследование термодинамики и кинетики реакций комплексообразования в растворах представляют в современной координационной химии две отдельные области: 1. Определение состава, устойчивости, области существования. Установление факторов, влияющих на устойчивость. 2. Исследование механизмов реакций замещения лигандов или металлов-комплексобразователей. При изучении комплексообразования в водных разбавленных растворах изменением активности молекул воды пренебрегают. Следовательно упаковочную часть в выражении для константы равновесия (устойчивости) не учитывают.

### **Тема 12. Общая и ступенчатая константы устойчивости (нестойкости). Термодинамика комплексообразования.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Уравнения для констант равновесия в системе металл ? лиганд включают коэффициенты активности реагентов, которые зависят от концентрации частиц в системе и от заряда ионов. Активность не всегда удается вычислить, поэтому на практике рассчитывают концентрационные и смешанные (эффективные) константы устойчивости. Эти константы постоянные, если неизменны температура, давление и ионная сила. Для постоянства ионной силы в раствор вводят большой избыток фоновго электролита., который не должен реагировать с ионами металла-комплексобразователя и лиганда. Такими индифферентными электролитами являются перхлораты и нитраты щелочных металлов. Смешанными константы равновесия и устойчивости называют, если содержание компонентов реакции выражено в различных концентрационных формах. Помимо давления, температуры и ионной силы на комплексобразующие свойства влияет природа растворителя. В связи с трудностями определения коэффициентов активности большинство исследований проведено при высоких концентрациях электролита ( считают, что в этих условиях коэффициенты активности постоянны). Поэтому в качестве растворителей используют воду или органические растворители с высокой диэлектрической проницаемостью (диоксан, ацетонитрил, ДМСО, ДМФА). В растворе возможно также взаимодействие между противоионами, что приводит к образованию ионных пар (ИП). В ИП ионы сохраняют свою сольватную оболочку. Устойчивость ассоциатов резко возрастает при переходе к многозарядным ионам. Образование ассоциатов можно рассматривать и как результат воздействия ионов внешней сферы на структуру растворителя. Небольшие по размерам ионы (литий, натрий) проникают в тетраэдр воды и разрушают его (положительная гидратация). Ионы рубидия и цезия из-за своих больших размеров не могут занять пустоты в структуре воды, но способны ослабить связи в структуре (отрицательная гидратация). Ионы калия слабо воздействуют на структуру воды. Константы равновесия и устойчивости комплексных соединений. Влияние ионной силы. Влияние природы растворителя. Термодинамика реакций комплексобразования. Систему называют термодинамически устойчивой, если ее свободная энергия ниже, т.е. более отрицательна, чем сумма свободных энергий продуктов реакции, протекающих в системе. Степень полноты реакции ? разность термодинамических параметров исходного и конечного состояний. Термодинамические параметры энтальпия, энтропия и свободная энергия. Энтропия ? мера неупорядоченности системы. Увеличивается с ростом температуры, при переходе вещества из состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергией, при увеличении числа частиц в системе. Энтальпия ? отражает взаимное влияние атомов в молекуле (стремление к объединению частиц в агрегаты). Соотношение между порядком (энтальпия) и беспорядком (энтропия) определяет направление реакции. Для самопроизвольного процесса свободная энергия должна быть отрицательной. Для благоприятного протекания реакции необходимо, чтобы энтальпия была меньше нуля, а энтропия больше. При комплексобразовании с бидентатными лигандами в системе образуется больше частиц (за счет потери координированной воды). Это приводит к увеличению энтропии и росту констант устойчивости.

### **Тема 13. Сольватационные равновесия. Влияние природы растворителя на устойчивость комплексных соединений.**

домашнее задание , примерные вопросы:

. Ступенчатое комплексообразование и энтропийный фактор. Отклонения в последовательности изменения величин ступенчатых констант устойчивости (изменение координационного числа, изменение спинового состояния ЦА). Сольватация. При замене воды на менее полярный растворитель устойчивость образующихся КС как правило возрастает. Экспериментальное определение энтальпии. По графику зависимости логарифмов константы устойчивости от обратной температуры. По графику зависимости концентрационной константы устойчивости от ионной силы. В этом случае значение термодинамической константы находят экстраполяцией. Влияние растворителей на скорость реакций комплексообразования. Классификация растворителей (ионизирующие, неионизирующие, инертные). Координационные свойства растворителей. Донорные и акцепторные числа. Описание окислительно-восстановительных реакций в растворителе. Смешанные координационные соединения (СКС). СКС образуются при неодинаковой полярности связей (одна из них более ковалентная, другая более ионная). Большую роль при объяснении образования СКС отводят дативным пи-связям. Условия образования СКС. Необходимо принимать во внимание возможность образования пи-связи обоими лигандами, типы простых КС, строение простых (однородно-лигандных) КС, окислительно-восстановительные потенциалы лигандов, участвующих в образовании СКС. Устойчивость СКС. Константа сопропорционирования, найденная из статистических представлений, всегда больше 1. Статистическое распределение лигандов должно приводить к преимущественному образованию смешанных комплексов. Вследствие различия лигандов и несимметричности СКС происходит ион-ионное, ион-дипольное и диполь-дипольное взаимодействие частиц, из которых состоит СКС. Зная величины зарядов ЦА и лигандов, расстояние между частицами, электрические моменты диполей и поляризуемости, можно вычислить энергию образования СКС (Маркус). В большинстве случаев без учета сольватации. Если у СКС энтальпия сольватации выше, чем половина суммы теплот сольватации однородно-лигандных КС, то за счет этого проявляется дополнительная стабилизация СКС. СКС распространены для ионов металлов, которые образуют инертные соединения (хром, кобальт, платина). Известны многочисленные соединения платины(IV) с 6 различными лигандами. Получены их измерные формы.

#### **Тема 14. Реакционная способность координационных соединений. Теория взаимного влияния. Реакции замещения лигандов.**

домашнее задание, примерные вопросы:

Типы механизмов реакций комплексообразования. Образование активированного промежуточного комплексного соединений. Влияние природы замещаемого и замещающего лигандов на скорость реакций лигандного. 4. Как различить SN1 и SN2 механизмы реакций замещения лигандов в координационных соединениях?

#### **Тема 15. Теории кислотно-основных превращений комплексных соединений.**

домашнее задание, примерные вопросы:

Количественные подходы к оценке степени жесткости и мягкости кислот и оснований.

#### **Тема 16. Окислительно-восстановительные реакции комплексных соединений. Внешнесферный механизм. Внутрисферный механизм.**

домашнее задание, примерные вопросы:

Окислительно-восстановительные реакции во внутренней координационной сфере. Окислительно-восстановительные реакции в растворах КС. Окислительно-восстановительные реакции между донором электрона и его акцептором протекают через стадию переноса электрона, либо атома (иона), либо того и другого одновременно. Поскольку в таких процессах участвуют как минимум два агента (окислитель и восстановитель), реакции, как правило, бимолекулярны. Классификация окислительно-восстановительных реакций: внешнесферный механизм (теория Маркуса-Хаша, перекрестное соотношение Маркуса), внутрисферный механизм (скорость лимитируется стадией образования мостика, скорость лимитируется стадией переноса электрона в мостиковом интермедиате). Отличие внутри- и внешнесферного механизмов. Комплементарные и некомплементарные реакции. В случае некомплементарной реакции один из компонентов должен пройти через неустойчивое окисленное промежуточное состояние. В комплементарных реакциях участвуют реакционноспособные частицы с неустойчивыми состояниями окисления ЦА. Влияние кристаллического поля на окислительно-восстановительные реакции КС. Разрыхляющий электрон на eg-орбитали вызывает удлинение связи металл ? лиганд. Это усиливает различие в структуре восстановленной и окисленной форм. Окисление марганца (II) церием(IV) протекает медленно (переносится eg ? электрон). Окисление железа (II) церием(IV) протекает быстро (переносится t<sub>2g</sub> ? электрон). Скорость окислительно-восстановительных реакций зависит от положения лиганда в спектрохимическом ряду.

### **Тема 17. Контрольная работа 2 (реакционная способность комплексных соединений).**

контрольная работа , примерные вопросы:

Контрольная работа

### **Тема 18. Круглый стол с привлечением ведущих специалистов ?Основные проблемы биокоординационной химии?**

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

Примерные вопросы к экзамену:

Примеры билетов для контрольной работе 1

Билет 1

1. Координационные числа, конфигурации и примеры комплексообразователей.
2. Энергия стабилизации кристаллическим полем.

Билет 2

1. Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки.
2. Ряд Ирвинга-Уильямса. Понятие об эффекте Яна-Теллера.

Билет 3

1. Понятие о кислотах и основаниях Льюиса.
2. Основные положения теории кристаллического поля.

Билет 4

1. Ковалентность центрального поля. Ковалентность, ограниченная симметрией.
2. Спектрохимический ряд лигандов.

Примеры билетов для контрольной 2

Билет 1

1. Закономерности устойчивости координационных соединений.
2. Окислительно-восстановительные реакции. Внешнесферный механизм.

Билет 2

1. Классификация комплексов по механизму замещения.
2. Соотношения свойств центрального иона и лигандов.

Билет 3

1. Реакции замещения лигандов. Лабильность и инертность комплексов.

## 2. Координационные свойства растворителей.

### Билет 4

1. Основные подходы к описанию реакционной способности комплексных соединений.
2. Теория взаимного влияния. Закономерности трансвлияния И.И.Черняева.

### Контрольные вопросы к самостоятельной работе студентов

1. Дайте определения комплексного соединения. Почему не имеет смысла в этом определении опираться на характеристики химической связи, на представления теории валентности или на я?
2. Попытайтесь формализовать понятие "координационная сфера". Можно ли это сделать. Если можно, то с помощью каких терминов?
3. Приведите примеры полидентатных лигандов. Могут ли в комплексных соединениях с такими лигандами реализоваться не все координационные возможности центрального атома?
4. Назовите типы классификаций комплексных соединений. В чем разница между ними? Поясните целесообразность их использования.
5. Сформулируйте основные положения теории Вернера и ее отличия от теории Иоргенсена.
6. Дайте определения понятий "химическая реакция", "концентрация", "скорость реакции", "механизм химической реакции", "энергия активации".
7. Перечислите постулаты, определяющие условия протекания химической реакции".
8. Каков состав комплекса Пфейффера, для которого в 1906 г. были обнаружены кислотные свойства.
9. Приведите основные положения теории кислот и оснований Льюиса, а также теории жестких и мягких кислот и оснований.
10. Опишите три основных типа механизмов, встречающихся в реакциях замещения лигандов в реакциях замещения лигандов, а также определите термин "нуклеофильность" и попытайтесь показать связь последнего с основностью оснований Льюиса.
11. Дайте определение лабильности и инертности комплексов. Выскажите соображения о природе этого явления.
12. Опишите диссоциативный механизм замещения лигандов. Приведите примеры.
13. Опишите ассоциативный механизм замещения лигандов. Приведите примеры.
14. Как различить механизмы SN1 и SN2 ?
15. Классифицируйте механизмы окислительно-восстановительных реакций.
16. Какие реакции называют комплементарными и некомплементарными?
17. Классифицируйте известные растворители. Как определяют донорную силу растворителя и донорные числа?
18. Как можно определить термин "энергия реорганизации растворителя"?
19. Факторы, влияющие на скорость редокс-реакций.
20. Как влияет изменение энтропии на константы устойчивости?

### Образец билета к экзаменам

#### Билет ♦ 1

1. Теория кристаллического поля.
2. Ступенчатое комплексообразование и энтропийный фактор. Отклонение в последовательности изменения.

### 7.1. Основная литература:

1. Металлы в живых организмах: Учебное пособие / Н.А. Улахович, Э.П. Медянцева, С.С. Бабкина, М.П. Кутурева, А.Р. Гатаулина. - Казань: Казанский университет, 2012. - 103 с.
2. Улахович Н.А. Металлы в живых организмах: учеб. пособие для лекционного курса "Основы бионеорганической химии" [Электронный ресурс]. / Казан. гос. ун-т; [сост.: Р. Р. Амиров и др.; науч. ред. проф. Ю. И. Сальников].?Казань, 2006 / Н.А. Улахович, Э.П. Медянцева, С.С. Бабкина, М.П. Кутурева, А.Р. Гатаулина; под ред. Н.А. Аксеновой. - Казань: Казанский университет, 2012.- 103 с. Режим доступа: [http://kpfu.ru/publication?p\\_id=36267](http://kpfu.ru/publication?p_id=36267)
3. Киселев Ю.М., Добрынина Н.А. Химия координационных соединений. - М.: Академия, 2007. - 352 с.
4. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Химия элементов, в 2-х томах, Т.1. - М.: Изд-во МГУ; ИКЦ "Академкнига", 2007. - 537 с.
5. Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической и координационной химии. Растворы и жидкости [Электронный ресурс]. - М.: Физматлит, 2010. - 384 с.  
Режим доступа: [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_cid=25&pl1\\_id=2151](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_cid=25&pl1_id=2151)

### 7.2. Дополнительная литература:

1. Неорганическая химия: в 3 т.: учеб. для студентов вузов, обучающихся по направлению 510500 "Химия" и специальности 011000 "Хими" / [А. А. Дроздов, Ю. Д. Третьяков]; под ред. Ю. Д. Третьякова. Москва: Академия, 2004- Т.1: Физико-химические основы неорганической химии. 2004. 233с.
2. Комплексы металлов : учебное пособие для лекционного курса "Химия комплексных соединений". Казань : [Казанский университет], 2014 . 97 с.
3. Общая и неорганическая химия: учебное пособие для самостоятельной работы студентов / Казан. федер. ун-т; [науч. ред.: д.х.н., проф. Ф. В. Девятов, д.х.н., проф. Н. А. Улахович].?Казань: [Казанский университет], 2011.?.; 21. Ч. 1: Общая химия / [сост.: Р. Р. Амиров и др.].?2011.?.142 с.
4. Общая и неорганическая химия: учебное пособие для самостоятельной работы студентов / Казан. федер. ун-т; [науч. ред.: д.х.н., проф. Ф. В. Девятов, д.х.н., проф. Н. А. Улахович].?Казань: [Казанский университет], 2011.?.; 21. Ч. 2: Химия элементов / [сост.: Г. А. Боос и др.].?2011.?.140 с.

### 7.3. Интернет-ресурсы:

- Chemnet Россия химические наука и образование в России: портал фундаментального хим. образования, МГУ - <http://www.chem.msu.ru/>
- Образовательный портал по химии - <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2123.html>
- Образовательный портал по химии - <http://www.chemiemaniamania.ru/chemie-99.html>
- Образовательный портал по химии - [http://www.alhimik.ru/compl\\_soed/gl\\_1.htm](http://www.alhimik.ru/compl_soed/gl_1.htm)
- Электронная коллекция слайдов к образовательным курсам - <http://www.slideshare.net/zaharov/1-4-16152662>

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

Освоение дисциплины "Химия комплексных соединений" предполагает использование следующего материально-технического обеспечения:

Мультимедийная аудитория, вместимостью более 60 человек. Мультимедийная аудитория состоит из интегрированных инженерных систем с единой системой управления, оснащенная современными средствами воспроизведения и визуализации любой видео и аудио информации, получения и передачи электронных документов. Типовая комплектация мультимедийной аудитории состоит из: мультимедийного проектора, автоматизированного проекционного экрана, акустической системы, а также интерактивной трибуны преподавателя, включающей тач-скрин монитор с диагональю не менее 22 дюймов, персональный компьютер (с техническими характеристиками не ниже Intel Core i3-2100, DDR3 4096Mb, 500Gb), конференц-микрофон, беспроводной микрофон, блок управления оборудованием, интерфейсы подключения: USB, audio, HDMI. Интерактивная трибуна преподавателя является ключевым элементом управления, объединяющим все устройства в единую систему, и служит полноценным рабочим местом преподавателя. Преподаватель имеет возможность легко управлять всей системой, не отходя от трибуны, что позволяет проводить лекции, практические занятия, презентации, вебинары, конференции и другие виды аудиторной нагрузки обучающихся в удобной и доступной для них форме с применением современных интерактивных средств обучения, в том числе с использованием в процессе обучения всех корпоративных ресурсов. Мультимедийная аудитория также оснащена широкополосным доступом в сеть интернет. Компьютерное оборудование имеет соответствующее лицензионное программное обеспечение.

Компьютерный проектор

Система интерактивного опроса.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО и учебным планом по направлению 020100.62 "Химия" и профилю подготовки Неорганическая химия .

Автор(ы):

Улахович Н.А. \_\_\_\_\_

"\_\_" \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.

Рецензент(ы):

Девятов Ф.В. \_\_\_\_\_

"\_\_" \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.