

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



подписано электронно-цифровой подписью

Программа дисциплины

Основы кинетики и механизмов неорганических реакций БЗ.ДВ.2

Направление подготовки: 020100.62 - Химия

Профиль подготовки: Неорганическая химия

Квалификация выпускника: бакалавр

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 746014

Казань

2014

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 "Б3.ДВ.2 Профессиональный" основной образовательной программы 020100.62 Химия и относится к дисциплинам по выбору. Осваивается на 4 курсе, 7 семестр.

Данная дисциплина относится к вариативной части профессионального 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
ПК-1 (профессиональные компетенции)	понимает сущность и социальную значимость профессии, основных перспектив и проблем, определяющих конкретную область деятельности

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	2	0	0	домашнее задание
2.	Тема 2. Тема: Основы формальной кинетики (2).	7	2	2	0	0	домашнее задание
3.	Тема 3. Тема: Гомогенные каталитические реакции.	7	3	2	0	0	домашнее задание
4.	Тема 4. Тема: Зависимость скорости реакции от тем-пературы и давления.	7	4	2	0	0	домашнее задание
5.	Тема 5. Тема: Механизмы реакций замещения.	7	5	2	0	0	домашнее задание
6.	Тема 6. Тема: Зависимость скорости реакции от рас-творителя и заместителя.	7	6	2	0	0	домашнее задание
7.	Тема 7. Тема: Реакции ионных пар. Кинетические изотопные эффекты.	7	7	2	0	0	домашнее задание
8.	Тема 8. Тема: Реакции замещения в октаэдрических комплексах.	7	8	2	0	0	домашнее задание
9.	Тема 9. Тема: Стереохимия замещения в октаэдриче-ских комплексах.	7	9	2	0	0	домашнее задание
10.	Тема 10. Тема: Реакции замещения лигандов в тетрако-ординационных комплексах.	7	10	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	
11.	Тема 11. Тема: Окислительно-восстановительные ре-акции.		1	2	0	0	домашнее задание
12.	Тема 12. Тема: Кинетика и механизмы реакций метал-лопорфиринов.	7	12	2	0	0	домашнее задание
13.	Тема 13. Тема: Реакции металлорганических соедине-ний (1).	7	13	2	0	0	домашнее задание
14.	Тема 14. Тема: Реакции металлорганических соединений (2).	7	14	2	0	0	домашнее задание
15.	Тема 15. Тема: Фотохимия координационных соединений.	7	15	2	0	0	домашнее задание
16.	Тема 16. Тема: Катализ комплексами металлов.	7	16	2	0	0	домашнее задание
17.	Тема 17. Тема: Катализ металлами и их соединениями.	7	17	2	0	0	домашнее задание
18.	Тема 18. Тема: Комплексы металлов в химиотерапии рака.	7	18	2	0	0	контрольная работа
	Тема . Итоговая форма контроля	7		0	0	0	зачет
	Итого			36	0	0	

4.2 Содержание дисциплины

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

лекционное 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).

лекционное 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.

лекционное 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.

лекционное 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.

лекционное 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.

лекционное 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 меха-низмами реакций.

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

лекционное 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.

лекционное 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.

лекционное 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.

лекционное 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.

лекционное занятие (2 часа(ов)):

Окислительное присоединение и восста-новительное элиминирование. Реакции элек-тронного переноса. Принцип Франка-Кондона. Внешнесферный электронный перенос: теория Маркуса, дальнедействующий электронный пе-ренос в биологических системах. Внутрисфер-ный электронный перенос. Реакции свободных радикалов.

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

лекционное занятие (2 часа(ов)):

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

Тема 13. Тема: Реакции металлорганических соедине-ний (1).

лекционное занятие (2 часа(ов)):

Карбонилы металлов и их производные. Обмен монооксида углерода. Реакции замещения карбониллов металлов. Реакции внедрения и ми-грации лигандов: оксореакции, вакер-процесс, гидратация ацетиленов, полимеризация олефи-нов, конденсация ацетиленов. Гомогенное ката-литическое гидрирование.

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

лекционное занятие (2 часа(ов)):

Природа связывания в металлоценах. Стабильность альфа-металлоценильных карбкатионов. Вторичный альфа-дейтериевый кинетический изотоп-ный эффект и структура переходного состояния ферроценилметил-карбкатиона. Стабилизация карбениевого иона в реакциях ферроцена. Фероцены как катализаторы. Взаимодействия металл-металл в сшитых металлоценах. Противоопухолеваая активность металлоценов.

Тема 15. Тема: Фотохимия координационных соединений.

лекционное занятие (2 часа(ов)):

Фотохимические реакции комплексов ко-бальта(III). Фотохимические реакции комплексов хрома(III). Фотохимические реакции комплексов других трехвалентных металлов. Фотохимия ко-ординационных соединений платины(IV). Фото-индуцированные реакции карбониллов металлов. Спин-запрещенные переходы. Фотоокисление

Тема 16. Тема: Катализ комплексами металлов.

лекционное 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.

лекционное занятие (2 часа(ов)):

Гомогенный катализ комплексами переходных металлов: гидроформилирование, гидроцианиро-вание алкенов, полимеризация алкенов и алкинов. Гетерогенный катализ металлами и оксидами металлов. Химическая фиксация азота. Биологи-ческая фиксация азота. Реакции катализа, моде-лирующие биологические системы.

Тема 18. Тема: Комплексы металлов в химиотерапии рака.

лекционное 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 противоопухолевого агенты. Противоопухолеваая активность органогермани-вых комплексов. Противораковое действие ком-плексов других металлов. Композиции аминок-ислот 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 основной катализ в реакциях замещения.

Тема 9. Тема: Стереохимия замещения в октаэдрических 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 замещения 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 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

7.2. Дополнительная литература:

1. Основы ферментативной кинетики / Т. Келети ; Пер. с англ. Бровко Л.Ю., Дементьевой Е. И., Гандельман О.А.; под ред. Курганова Б.И. - М.: Мир, 1990. - 349 с.
2. 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.
3. Эмануэль Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. - М.: Высшая школа, 1984. - 463 с.
4. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа: Учебное пособие для вузов (под ред. В.В. Лунина). - М.: ИЦ Академия, 2003. - 256 с.
5. Механизмы химических реакций / Р. В. Хоффман ; пер. с нем. А. И. Усова, С. В. Яроцкого .? Москва : Химия, 1979. - 300 с.
6. Захаров А.В. Быстрые реакции обмена лигандов / А.В. Захаров, В.Г. Штырлин. - Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1985. - 128 с.

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
- Сайт Химик.ru - <http://www.chemiemia.ru/chemie-99.html>
- Сайт Химическая кинетика - 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 направлению 020100.62 "Химия" и профилю подготовки Неорганическая химия .

Автор(ы):

Штырлин В.Г. _____

"__" _____ 201__ г.

Рецензент(ы):

Улахович Н.А. _____

"__" _____ 201__ г.