

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



УТВЕРЖДАЮ
Проректор по образовательной деятельности КФУ
Проф. Д.А. Таюрский
_____» _____ 20__ г.

подписано электронно-цифровой подписью

Программа дисциплины

Химия комплексных соединений

Направление подготовки: 04.03.01 - Химия

Профиль подготовки: Физическая химия

Квалификация выпускника: бакалавр

Форма обучения: очное

Язык обучения: русский

Год начала обучения по образовательной программе: 2018

Содержание

1. Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине (модулю), соотнесенных с планируемыми результатами освоения ОПОП ВО
2. Место дисциплины (модуля) в структуре ОПОП ВО
3. Объем дисциплины (модуля) в зачетных единицах с указанием количества часов, выделенных на контактную работу обучающихся с преподавателем (по видам учебных занятий) и на самостоятельную работу обучающихся
4. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и видов учебных занятий
 - 4.1. Структура и тематический план контактной и самостоятельной работы по дисциплине (модулю)
 - 4.2. Содержание дисциплины (модуля)
5. Перечень учебно-методического обеспечения для самостоятельной работы обучающихся по дисциплине (модулю)
6. Фонд оценочных средств по дисциплине (модулю)
7. Перечень литературы, необходимой для освоения дисциплины (модуля)
8. Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети "Интернет", необходимых для освоения дисциплины (модуля)
9. Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины (модуля)
10. Перечень информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине (модулю), включая перечень программного обеспечения и информационных справочных систем (при необходимости)
11. Описание материально-технической базы, необходимой для осуществления образовательного процесса по дисциплине (модулю)
12. Средства адаптации преподавания дисциплины (модуля) к потребностям обучающихся инвалидов и лиц с ограниченными возможностями здоровья
13. Приложение №1. Фонд оценочных средств
14. Приложение №2. Перечень литературы, необходимой для освоения дисциплины (модуля)
15. Приложение №3. Перечень информационных технологий, используемых для освоения дисциплины (модуля), включая перечень программного обеспечения и информационных справочных систем

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. Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине (модулю), соотнесенных с планируемыми результатами освоения ОПОП ВО

Обучающийся, освоивший дисциплину (модуль), должен обладать следующими компетенциями:

Шифр компетенции	Расшифровка приобретаемой компетенции
ПК-1	Способен использовать полученные знания теоретических основ фундаментальных разделов химии при решении профессиональных задач

Обучающийся, освоивший дисциплину (модуль):

Должен знать:

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

Должен уметь:

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

Должен владеть:

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

Должен демонстрировать способность и готовность:

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

2. Место дисциплины (модуля) в структуре ОПОП ВО

Данная дисциплина (модуль) включена в раздел "Б1.В.ДВ.07.02 Дисциплины (модули)" основной профессиональной образовательной программы 04.03.01 "Химия (Физическая химия)" и относится к дисциплинам по выбору.

Осваивается на 4 курсе в 7 семестре.

3. Объем дисциплины (модуля) в зачетных единицах с указанием количества часов, выделенных на контактную работу обучающихся с преподавателем (по видам учебных занятий) и на самостоятельную работу обучающихся

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

Контактная работа - 40 часа(ов), в том числе лекции - 40 часа(ов), практические занятия - 0 часа(ов), лабораторные работы - 0 часа(ов), контроль самостоятельной работы - 0 часа(ов).

Самостоятельная работа - 32 часа(ов).

Контроль (зачёт / экзамен) - 36 часа(ов).

Форма промежуточного контроля дисциплины: экзамен в 7 семестре.

4. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и видов учебных занятий

4.1 Структура и тематический план контактной и самостоятельной работы по дисциплине (модулю)

N	Разделы дисциплины / модуля	Семестр	Виды и часы контактной работы, их трудоемкость (в часах)			Самостоятельная работа
			Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
1.	Тема 1. Введение. Понятие о комплексных соединениях. Терминология химии комплексных соединений. Номенклатура.	7	2	0	0	1

N	Разделы дисциплины / модуля	Семестр	Виды и часы контактной работы, их трудоемкость (в часах)			Самостоятельная работа
			Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
2.	Тема 2. Классификация комплексных соединений. Первые теории комплексных соединений. Координационная теория А.Вернера.	7	2	0	0	1
3.	Тема 3. Химическая связь в координационных (комплексных) соединениях. Ионно-ковалентные представления. Квантово-механические модели.	7	2	0	0	2
4.	Тема 4. Строение комплексных соединений с позиций метода валентных связей. Гибридизация орбиталей центрального атома при образовании полиэдров различной симметрии.	7	4	0	0	2
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	4	0	0	2
6.	Тема 6. Изменение энергии стабилизации кристаллическим полем в ряду 3d-элементов для октаэдрических и тетраэдрических комплексов. Спектрохимический ряд. Эффект Яна-Теллера.	7	2	0	0	2
7.	Тема 7. Теория поля лигандов. Величина расщепления в теории поля лигандов. π -Дативное взаимодействие электронов центрального атома со свободными (разрыхляющими) орбиталями лиганда.	7	2	0	0	2
8.	Тема 8. Разбор конкретной ситуации. Построение энергетических диаграмм для гексаамминкобальта (III) и гексафторокобальтата (III) по методу МО.	7	2	0	0	2
9.	Тема 9. Контрольная работа 1 (химическая связь в координационных соединениях)	7	2	0	0	2
10.	Тема 10. Комплексные соединения с полидентатными лигандами. Хелаты. Правило циклов Чугаева.	7	2	0	0	2
11.	Тема 11. Равновесия в растворах комплексных соединений. Образование ассоциатов. Внешнесферные комплексы. Константа равновесия ассоциации.	7	2	0	0	2
12.	Тема 12. Общая и ступенчатая константы устойчивости (нестойкости). Термодинамика комплексообразования.	7	2	0	0	2

N	Разделы дисциплины / модуля	Семестр	Виды и часы контактной работы, их трудоемкость (в часах)			Самостоятельная работа
			Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
13.	Тема 13. Сольватационные равновесия. Влияние природы растворителя на устойчивость комплексных соединений.	7	2	0	0	2
14.	Тема 14. Реакционная способность координационных соединений. Теория взаимного влияния. Реакции замещения лигандов.	7	2	0	0	2
15.	Тема 15. Теории кислотно-основных превращений комплексных соединений.	7	2	0	0	2
16.	Тема 16. Окислительно-восстановительные реакции комплексных соединений. Внешнесферный механизм. Внутрисферный механизм.	7	2	0	0	2
17.	Тема 17. Контрольная работа 2 (реакционная способность комплексных соединений).	7	2	0	0	2
18.	Тема 18. Круглый стол с привлечением ведущих специалистов "Основные проблемы биокоординационной химии"	7	2	0	0	0
	Итого		40	0	0	32

4.2 Содержание дисциплины (модуля)

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

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 (гомометаллические и гетерометаллические или гетероядерные).

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

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

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.

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 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 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.

?Жесткие? и ?мягкие? кислоты и основания Льюиса (концепция Пирсона). Льюис считал самым важным образование 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.

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

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 π -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_{yz} . Положение меняется, если есть свободная орбиталь у лиганда в транс-положении, способная к π -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 π -взаимодействию с металлом-комплексообразователем.

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

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-комплексообразователя возникает дополнительный момент, не скомпенсированный дипольным моментом противолежащего лиганда. Наведенный диполь на металл-комплексообразователь 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 π -связывающий лиганд в транс-положении должен стабилизировать этот активированный КС. Сильный π -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)

Контрольная работа

Понятие о комплексных соединениях. Терминология химии комплексных соединений. Номенклатура.

Классификация комплексных соединений. Первые теории комплексных соединений. Координационная теория А.Вернера. Химическая связь в координационных (комплексных) соединениях. Теория кристаллического поля.

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

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-комплексообразователей.

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.

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.

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.

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.

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_{2g} ? электрон). Скорость окислительно-восстановительных реакций зависит от положения лиганда в спектрохимическом ряду.

Тема 15. Теории кислотно-основных превращений комплексных соединений.

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 (гексаационферрат 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.

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 π -связям.

Условия образования СКС. Необходимо принимать во внимание возможность образования π -связи обоими лигандами, типы простых КС, строение простых (однородно-лигандных) КС, окислительно-восстановительные потенциалы лигандов, участвующих в образовании СКС.

Устойчивость СКС. Константа сопорционирования, 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).

Контрольная работа. Комплексные соединения с полидентатными лигандами. Равновесия в растворах комплексных соединений. Общая и ступенчатая константы устойчивости (нестойкости). Сольватационные равновесия. Реакционная способность координационных соединений. Теории кислотно-основных превращений комплексных соединений. Окислительно-восстановительные реакции комплексных соединений.

Тема 18. Круглый стол с привлечением ведущих специалистов "Основные проблемы биокоординационной химии"

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 основных 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.

5. Перечень учебно-методического обеспечения для самостоятельной работы обучающихся по дисциплине (модулю)

Самостоятельная работа обучающихся выполняется по заданию и при методическом руководстве преподавателя, но без его непосредственного участия. Самостоятельная работа подразделяется на самостоятельную работу на аудиторных занятиях и на внеаудиторную самостоятельную работу. Самостоятельная работа обучающихся включает как полностью самостоятельное освоение отдельных тем (разделов) дисциплины, так и проработку тем (разделов), осваиваемых во время аудиторной работы. Во время самостоятельной работы обучающиеся читают и конспектируют учебную, научную и справочную литературу, выполняют задания, направленные на закрепление знаний и отработку умений и навыков, готовятся к текущему и промежуточному контролю по дисциплине.

Организация самостоятельной работы обучающихся регламентируется нормативными документами, учебно-методической литературой и электронными образовательными ресурсами, включая:

Порядок организации и осуществления образовательной деятельности по образовательным программам высшего образования - программам бакалавриата, программам специалитета, программам магистратуры (утвержден приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 5 апреля 2017 года №301)

Письмо Министерства образования Российской Федерации №14-55-996ин/15 от 27 ноября 2002 г. "Об активизации самостоятельной работы студентов высших учебных заведений"

Устав федерального государственного автономного образовательного учреждения "Казанский (Приволжский) федеральный университет"

Правила внутреннего распорядка федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет"

Локальные нормативные акты Казанского (Приволжского) федерального университета

6. Фонд оценочных средств по дисциплине (модулю)

Фонд оценочных средств по дисциплине (модулю) включает оценочные материалы, направленные на проверку освоения компетенций, в том числе знаний, умений и навыков. Фонд оценочных средств включает оценочные средства текущего контроля и оценочные средства промежуточной аттестации.

В фонде оценочных средств содержится следующая информация:

- соответствие компетенций планируемым результатам обучения по дисциплине (модулю);
- критерии оценивания сформированности компетенций;
- механизм формирования оценки по дисциплине (модулю);
- описание порядка применения и процедуры оценивания для каждого оценочного средства;
- критерии оценивания для каждого оценочного средства;
- содержание оценочных средств, включая требования, предъявляемые к действиям обучающихся, демонстрируемым результатам, задания различных типов.

Фонд оценочных средств по дисциплине находится в Приложении 1 к программе дисциплины (модулю).

7. Перечень литературы, необходимой для освоения дисциплины (модуля)

Освоение дисциплины (модуля) предполагает изучение основной и дополнительной учебной литературы. Литература может быть доступна обучающимся в одном из двух вариантов (либо в обоих из них):

- в электронном виде - через электронные библиотечные системы на основании заключенных КФУ договоров с правообладателями;

- в печатном виде - в Научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского. Обучающиеся получают учебную литературу на абонементе по читательским билетам в соответствии с правилами пользования Научной библиотекой.

Электронные издания доступны дистанционно из любой точки при введении обучающимся своего логина и пароля от личного кабинета в системе "Электронный университет". При использовании печатных изданий библиотечный фонд должен быть укомплектован ими из расчета не менее 0,5 экземпляра (для обучающихся по ФГОС 3++ - не менее 0,25 экземпляра) каждого из изданий основной литературы и не менее 0,25 экземпляра дополнительной литературы на каждого обучающегося из числа лиц, одновременно осваивающих данную дисциплину.

Перечень основной и дополнительной учебной литературы, необходимой для освоения дисциплины (модуля), находится в Приложении 2 к рабочей программе дисциплины. Он подлежит обновлению при изменении условий договоров КФУ с правообладателями электронных изданий и при изменении комплектования фондов Научной библиотеки КФУ.

8. Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети "Интернет", необходимых для освоения дисциплины (модуля)

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

Электронная коллекция слайдов к образовательным курсам - <http://www.slideshare.net/zaharov/1-4-16152662>

9. Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины (модуля)

Вид работ	Методические рекомендации
лекции	В ходе лекционных занятий вести конспектирование учебного материала. Обращать внимание на категории, формулировки, раскрывающие содержание тех или иных явлений и процессов, научные выводы и практические рекомендации. Материал, законспектированный на лекциях, необходимо регулярно прорабатывать и дополнять сведениями из других источников литературы, представленных не только в программе дисциплины, но и в периодических изданиях.
самостоятельная работа	Самостоятельная работа при изучении дисциплин включает: - чтение студентами рекомендованной литературы и усвоение теоретического материала дисциплины; - знакомство с Интернет-источниками; - подготовку к различным формам контроля (тесты, контрольные работы, коллоквиумы); - подготовку и написание рефератов; - выполнение контрольных работ; - подготовку ответов на вопросы по различным темам дисциплины в той последовательности, в какой они представлены. Планирование времени, необходимого на изучение дисциплин, студентам лучше всего осуществлять весь семестр, предусматривая при этом регулярное повторение материала. При изучении дисциплины сначала необходимо по каждой теме прочитать рекомендованную литературу и составить краткий конспект основных положений, терминов, сведений, требующих запоминания и являющихся основополагающими в этой теме для освоения последующих тем курса. Для расширения знания по дисциплине рекомендуется использовать Интернет-ресурсы; проводить поиски в различных системах и использовать материалы сайтов, рекомендованных преподавателем. При подготовке к контрольной работе необходимо прочитать соответствующие страницы основного учебника. Желательно также чтение дополнительной литературы.
экзамен	Рекомендуется внимательно изучить конспекты лекций, дополнительную информацию можно получить из рекомендованных интернет-ресурсов и учебных пособий. На экзамене необходимо отвечать точно, ясно и по вопросу. Помните, что время ответа ограничено. При возникновении любых неясностей в процессе подготовки к ответу следует обращаться с вопросами только к преподавателю.

10. Перечень информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине (модулю), включая перечень программного обеспечения и информационных справочных систем (при необходимости)

Перечень информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине (модулю), включая перечень программного обеспечения и информационных справочных систем, представлен в Приложении 3 к рабочей программе дисциплины (модуля).

11. Описание материально-технической базы, необходимой для осуществления образовательного процесса по дисциплине (модулю)

Материально-техническое обеспечение образовательного процесса по дисциплине (модулю) включает в себя следующие компоненты:

Помещения для самостоятельной работы обучающихся, укомплектованные специализированной мебелью (столы и стулья) и оснащенные компьютерной техникой с возможностью подключения к сети "Интернет" и обеспечением доступа в электронную информационно-образовательную среду КФУ.

Учебные аудитории для контактной работы с преподавателем, укомплектованные специализированной мебелью (столы и стулья).

Компьютер и принтер для распечатки раздаточных материалов.

Мультимедийная аудитория.

12. Средства адаптации преподавания дисциплины к потребностям обучающихся инвалидов и лиц с ограниченными возможностями здоровья

При необходимости в образовательном процессе применяются следующие методы и технологии, облегчающие восприятие информации обучающимися инвалидами и лицами с ограниченными возможностями здоровья:

- создание текстовой версии любого нетекстового контента для его возможного преобразования в альтернативные формы, удобные для различных пользователей;

- создание контента, который можно представить в различных видах без потери данных или структуры, предусмотреть возможность масштабирования текста и изображений без потери качества, предусмотреть доступность управления контентом с клавиатуры;
- создание возможностей для обучающихся воспринимать одну и ту же информацию из разных источников - например, так, чтобы лица с нарушениями слуха получали информацию визуально, с нарушениями зрения - аудиально;
- применение программных средств, обеспечивающих возможность освоения навыков и умений, формируемых дисциплиной, за счёт альтернативных способов, в том числе виртуальных лабораторий и симуляционных технологий;
- применение дистанционных образовательных технологий для передачи информации, организации различных форм интерактивной контактной работы обучающегося с преподавателем, в том числе вебинаров, которые могут быть использованы для проведения виртуальных лекций с возможностью взаимодействия всех участников дистанционного обучения, проведения семинаров, выступления с докладами и защиты выполненных работ, проведения тренингов, организации коллективной работы;
- применение дистанционных образовательных технологий для организации форм текущего и промежуточного контроля;
- увеличение продолжительности сдачи обучающимся инвалидом или лицом с ограниченными возможностями здоровья форм промежуточной аттестации по отношению к установленной продолжительности их сдачи:
- продолжительности сдачи зачёта или экзамена, проводимого в письменной форме, - не более чем на 90 минут;
- продолжительности подготовки обучающегося к ответу на зачёте или экзамене, проводимом в устной форме, - не более чем на 20 минут;
- продолжительности выступления обучающегося при защите курсовой работы - не более чем на 15 минут.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВО и учебным планом по направлению 04.03.01 "Химия" и профилю подготовки "Физическая химия".

Перечень литературы, необходимой для освоения дисциплины (модуля)

Направление подготовки: 04.03.01 - Химия

Профиль подготовки: Физическая химия

Квалификация выпускника: бакалавр

Форма обучения: очное

Язык обучения: русский

Год начала обучения по образовательной программе: 2018

Основная литература:

1. Улахович Н.А., Медянцева Э.П., Бабкина С.С., Кутырева М.П., Гатаулина А.Р. Металлы в живых организмах: учебное пособие для лекционного курса 'Основы бионеорганической химии'. - Казань: КФУ, 2012. - 102 с. - Текст : электронный. - URL: <http://kpfu.ru/docs/F618940371/%CC%E5%F2%E0%EB%EB%FB%20%E2%20%E6%E8%E2%FB%F5%20%EE%F0%E3%EO> (дата обращения: 10.03.2020). - Режим доступа: открытый.
2. Комплексы металлов : учебное пособие для лекционного курса 'Химия комплексных соединений'. - Казань : [Казанский университет], 2014 . - 97 с.
3. Гельфман, М. И. Неорганическая химия : учебное пособие / М. И. Гельфман, В. П. Юстратов. - 2-е изд., стер. - Санкт-Петербург : Лань, 2009. - 528 с. - ISBN 978-5-8114-0730-9. - Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. - URL: <https://e.lanbook.com/book/4032> (дата обращения: 10.03.2020). - Режим доступа: для авториз. пользователей.

Дополнительная литература:

1. Неорганическая химия: в 3 т.: учебник 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. - 233 с.
2. 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.
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. 2: Химия элементов / [сост.: Г. А. Боос и др.]. - 2011. - 140 с.
4. Федотов, М. А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической и координационной химии. Растворы и жидкости : монография / М. А. Федотов. - Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2010. - 384 с. - ISBN 978-5-9221-1202-4. - Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. - URL: <https://e.lanbook.com/book/2151> (дата обращения: 10.03.2020). - Режим доступа: для авториз. пользователей.

Перечень информационных технологий, используемых для освоения дисциплины (модуля), включая перечень программного обеспечения и информационных справочных систем

Направление подготовки: 04.03.01 - Химия

Профиль подготовки: Физическая химия

Квалификация выпускника: бакалавр

Форма обучения: очное

Язык обучения: русский

Год начала обучения по образовательной программе: 2018

Освоение дисциплины (модуля) предполагает использование следующего программного обеспечения и информационно-справочных систем:

Операционная система Microsoft Windows 7 Профессиональная или Windows XP (Volume License)

Пакет офисного программного обеспечения Microsoft Office 365 или Microsoft Office Professional plus 2010

Браузер Mozilla Firefox

Браузер Google Chrome

Adobe Reader XI или Adobe Acrobat Reader DC

Kaspersky Endpoint Security для Windows

Учебно-методическая литература для данной дисциплины имеется в наличии в электронно-библиотечной системе Издательства "Лань", доступ к которой предоставлен обучающимся. ЭБС Издательства "Лань" включает в себя электронные версии книг издательства "Лань" и других ведущих издательств учебной литературы, а также электронные версии периодических изданий по естественным, техническим и гуманитарным наукам. ЭБС Издательства "Лань" обеспечивает доступ к научной, учебной литературе и научным периодическим изданиям по максимальному количеству профильных направлений с соблюдением всех авторских и смежных прав.