



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ**

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

Рабочая программа дисциплины

Химия координационных соединений

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

Специальность 02.00.01- Неорганическая химия

Москва

2014 год

1. Цели и задачи освоения дисциплины

Цели дисциплины: Изучение основных положений современной химии координационных соединений. Подготовка аспирантов и специалистов – химиков - неоргаников к научно-исследовательской деятельности, связанной с исследованием химии координационных соединений.

Задачи дисциплины: Сформулировать четкое представление основных положений координационной химии. Рассмотреть основные методы изучения строения координационных соединений. Дать представление о применении комплексных соединений в области прикладной химии и других областях науки и производства. Формирование глубокого понимания общих закономерностей, зависимостей, свойств комплексообразования от строения лигандов и состава солей металлов.. Обучение навыкам теоретического анализа результатов экспериментальных исследований в области неорганической химии соединений, методам планирования экспериментов и обработки их результатов, систематизирования и обобщения как уже имеющейся в литературе, так и самостоятельно полученной в ходе исследований информации.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Настоящая дисциплина «Химия координационных соединений» - модуль основной профессиональной образовательной программы высшего образования – программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по специальности 02.00.01- неорганическая химия.

Дисциплина отражает связь между неорганическими объектами (их строением, химическими свойствами, реакционной способности) с основополагающими разделами дисциплины неорганической химии. Обучающийся по данной дисциплине должен иметь фундаментальные знания по неорганической, физической, аналитической химиями. Иметь высшее образование с освоением данных направлений в объеме для химических специальностей.

3 Требования к результатам освоения дисциплины

1. В результате освоения программы аспирантуры у выпускника должны быть сформированы:

универсальные компетенции, не зависящие от конкретного направления подготовки;

общепрофессиональные компетенции, определяемые направлением подготовки;

профессиональные компетенции, определяемые направленностью (профилем) программы аспирантуры в рамках направления подготовки (далее – направленность программы)

2. Выпускник, освоивший программу аспирантуры, должен обладать следующими **универсальными компетенциями**:

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

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

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

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

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

3. Выпускник, освоивший программу аспирантуры, должен обладать следующими **общефессиональными компетенциями**:

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

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

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

4. В рамках данной дисциплины углубляются и развиваются следующие **профессиональные компетенции**:

способность и готовность к профессиональной эксплуатации современного оборудования и приборов в соответствии с направлением и профилем подготовки (ПК-1),

способность и готовность к решению профессиональных производственных задач – контролю технологического процесса, разработке норм выработки, разработке технологических нормативов на расход материалов, заготовок, топлива и электроэнергии, к выбору оборудования и технологической оснастки, оценивать эффективность и внедрять в производство новые технологии, готовность организовывать самостоятельную и коллективную научно-исследовательскую работу (ПК-2),

умение разрабатывать планы и программы проведения научных исследований и технических разработок, разрабатывать задания для исполнителей (ПК-3),

поиск, обработка, анализ и систематизация научно-технической информации по теме исследования, выбору методик и средств решения задачи (ПК-4),

использование современных приборов и методик (ПК-5),

организация проведения экспериментов и испытаний, обработка и анализ их результатов, создание новых экспериментальных установок для проведения лабораторных практикумов, разработка учебно-методической документации для проведения учебного процесса (ПК-6).

4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 7 зачетных единицы (252 часа).

Структура освоения дисциплины:

1 год аспирантуры: 2 з.е.

2 год аспирантуры: 3 з.е.

3 год аспирантуры: 2 з.е.

4.1 Структура дисциплины

№ п/п	Наименование дисциплины	Объем учебной работы (в часах)						Вид итогового контроля	
		Всего	Всего аудит.	Из аудиторных					Сам. работа
				Лекц.	Лаб.	Прак.	КСР.		
1	Химия координационны х соединений	252	108	36		72		144	зачет

4.2 Содержание дисциплины

4.2.1 Разделы дисциплины и виды занятий

№ п/п	Раздел дисциплины	Виды учебной работы, и трудоемкость (в часах)				Самостоятельная работа
		Лек.	Лаб.	Пр.	КСР	
1.	Основные положения координационной химии	3		6		12
2.	Электронное строение координационных соединений	8		16		32

3	Взаимное влияние лигандов во внутренней сфере координационных соединений	7		14		28
4.	Реакционная способность координационных соединений	6		12		24
5.	Исследование комплексообразования в растворах.	6		12		24
6.	Синтез и применение координационных соединений	6		12		24

4.2.2 Содержание разделов дисциплины

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела (темы)	Форма проведения занятий
1.	Основные положения координационной химии	1.Понятия о координационных соединениях 2.Терминология химии координационных соединений 3.Классификация координационных соединений 4.Стереохимия координационных соединений 5.Лиганды координационных соединений 6.Изомерия координационных соединений	Лекции, семинары, практические работы
2.	Электронное строение координационных соединений	1.Электронная структура атомов переходных металлов. 2.Квантово-механические теории строения координационных соединений 3.Метод валентных связей 4.Теория кристаллического поля 5.Метод молекулярных орбиталей 6.Магнитные и оптические свойства	Лекции, семинары, практические работы
3.	Взаимное влияние лигандов во внутренней сфере координационных соединений	1.Аминокомплексы платины 2.Понятие о трансвлиянии 3.Понятие о цис-влиянии	Лекции, семинары, практические работы
4.	Реакционная способность координационных соединений	1.Устойчивость координационных соединений. 2.Хелатный эффект 3.Кислотно-основные свойства координационных соединений 4.Окислительно- восстановительные свойства	Лекции, семинары, практические работы

		координационных соединений	
5.	Исследование комплексообразования в растворах.	1. Характеристики комплексообразования в растворах 2. Константы устойчивости	Лекции, семинары, практические работы
6.	Синтез и применение координационных соединений	1. Основные принципы синтеза 2. Методы синтеза соединений 3. Применение координационных соединений	Лекции, семинары, практические работы

5. Образовательные технологии

1. Активные образовательные технологии: лекции, семинары и практические работы.

2. Сопровождение лекций визуальным материалов в виде слайдов, подготовленных с использованием современных компьютерных технологий (программный пакет презентаций Microsoft Office Powerpoint), проецируемых на экран с помощью видеопроектора, а также результатов компьютерного моделирования физикохимических процессов.

3. Проведение практических работ в научной лаборатории, участие обучаемых в научной работе и выполнении исследовательских проектов.

4. Использование специального программного обеспечения и интернет-ресурсов для обучения в ходе практических и самостоятельных работ.

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

Виды самостоятельной работы: в домашних условиях, в читальном зале библиотеки, на компьютерах с доступом к базам данных и ресурсам Интернет, в лабораториях с доступом к лабораторному оборудованию и приборам.

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

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

Контрольные вопросы к зачету:

Химия координационных соединений:

1. Основные положения координационной теории

Введение. Роль и значение координационных соединений в природе, химической технологии, медицине. Этапы развития химии координационных соединений. Основные понятия и определения. Комплексные и координационные соединения. Координационная теория Вернера. Центральный атом, лиганды, внутренняя и внешняя сферы, координационное число, донорные атомы, дентатность и амбидентатность, топичность, координационный полиэдр. Правила номенклатура координационных соединений.

Систематика координационных соединений. Классификация по составу и строению координационной сферы (природа центрального атома и лигандов, характер связи между ними). Основные группы координационных соединений: одноядерные соединения с положительной степенью окисления центрального атома; полиядерные соединения; циклические (хелаты, внутрикомплексные, комплексоны, макро- и полимакроциклические); π -комплексы, кластеры, соединения с нулевой или отрицательной степенью окисления центрального атома; соединения, в которых лигандами являются молекулы H_2 , N_2 , O_2 ; координационные соединения с анионом в роли центра координации.

Стереохимия координационных соединений. Пространственная интерпретация координационных чисел. Факторы, влияющие на строение координационных полиэдров. Комплексы с координационными числами 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12. Элементы, проявляющие соответствующие координационные числа. Факторы, способствующие искажению правильных координационных многогранников.

Лиганды координационных соединений. Общая классификация лигандов. Лиганды молекулярных комплексов: атомы, ионы, дигомо-, полигомо- и гетероядерные неорганические молекулы, органические соединения. Амбидентатность лигандов. Топичность. Хелатные лиганды. Макроциклические. Лиганды ди- и полиядерных комплексов. Молекулы растворителей как лиганды сольваток комплексов. Донорная сила растворителей.

Изомерия координационных соединений. Типы изомерии. Геометрическое строение внутренней сферы комплексов. Геометрическая изомерия – цис-транс-изомерия, координационная изомерия, граневая и меридиальная. Оптическая изомерия и конформационная изомерия. Координационная изомерия и полимерия. Изомерия связи. Сольватная изомерия. Аллогональная изомерия. Ионизационная изомерия. Валентная изомерия. Изомерия соединений платины, палладия, родия, иридия, кобальта и других металлов.

2. Электронное строение координационных соединений

Электронная структура атомов переходных металлов. Современные квантово-механические теории строения координационных соединений...

Метод валентных связей. Гибридизация атомных орбиталей. Тип гибридизации и геометрическая конфигурация комплексов. Внешнеорбитальные и внутриорбитальные комплексы. Магнитные свойства координационных соединений в свете теории валентных связей. Основные

недостатки метода валентных связей. Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки.

Теория кристаллического поля (ТКП). Основные положения. Способы расщепления d-уровней комплексообразователя в поле различной симметрии. Параметр расщепления. Сила поля лигандов. Сильные и слабые поля. Высоко- и низкоспиновые конфигурации. Энергия стабилизации полем лигандов. Низко- и высокоспиновые конфигурации. Объяснение спектральных и магнитных свойств координационных соединений. Спектрохимический ряд. Ряд Ирвинга – Вильямса. Электронные спектры координационных соединений. Параметры Рака. Диаграммы Танабе-Сугано. Структурные и термодинамические эффекты при расщеплении уровней. Эффект Яна Теллера. Нефелоксетический эффект – прямое доказательство ковалентной связи в координационных соединениях. Недостатки теории кристаллического поля.

Метод молекулярных орбиталей. Диаграммы энергетических уровней молекулярных орбиталей для октаэдрического комплекса с центральным атомом d-элемента и лигандами, не имеющими π -орбиталей. Влияние π -связывания на параметры Δ_0 .

Магнитные и оптические свойства. Низкоспиновые и высокоспиновые комплексы. Распределение валентных электронов по молекулярным орбиталям высоко- и низкоспинового комплекса. Сопоставление теории кристаллического поля и теории молекулярных орбиталей.

3. Взаимное влияние лигандов во внутренней сфере координационных соединений

Аминокомплексы платины (II). Правило Пейроне-Иоргенсена.

Понятие о трансвлиянии. Закономерность трансвлияния И.И.Черняева. Ряд трансвлияния. Качественная и количественная характеристики трансвлияния. Трансвлияние в статическом и динамическом состояниях. Кинетические и термодинамические исследования комплексов в растворах: ИК- и ЯМР-

спектроскопия, рентгеноструктурный анализ. Цис-влияние лигандов. Правило термической изомеризации комплексов платины (II) и палладия (II).

4. Реакционная способность координационных соединений

Устойчивость координационных соединений. Понятие и критерии стабильности координационных соединений. Закономерности устойчивости координационных соединений. Природа комплексообразователя. Природа лигандов. Хелатный эффект. Термодинамика хелатного эффекта. Представление о его природе. Макроциклический эффект. Транс-хелатные соединения. Изомерия хелатных комплексов. Криптатный эффект.

Кислотно-основные свойства координационных соединений. Факторы, влияющие на кислотно-основные свойства координационных соединений. Влияние π -акцепторных лигандов на кислотно-основные свойства координационных соединений. Соли координационных кислот. Кислотно-основные свойства в растворах гидроксокомплексов. Основность комплексов переходных металлов.

Окислительно-восстановительные свойства координационных соединений. Влияние комплексообразования на электродные потенциалы. Влияние природы лигандов на окислительно-восстановительные потенциалы координационных соединений. Типы окислительно-восстановительных превращений координационных соединений. Внутрисферный и внешнесферный механизмы переноса электронов. Реакции окислительного присоединения и восстановительного элиминирования с участием координационных соединений переходных металлов. Влияние электронной конфигурации металла и координационной сферы на скорость процесса переноса электронов. Уравнение Маркуса.

5. Исследование комплексообразования в растворах

Функции, характеризующие комплексообразование в растворах. Равновесия в растворах координационных соединениях. Ступенчатый

характер равновесия. Функция образования и кривая образования. Закономерности изменения последовательных констант устойчивости (статистическая и «химическая» компоненты, влияние природы лигандов, спинового состояния, гибридизации). Экспериментальные методы исследования равновесий в растворах комплексных соединений.

6. Синтез и применение координационных соединений

Основные принципы синтеза. Основные задачи при планировании «равновесных» и «генеалогических» синтезов. Равновесные варианты синтеза. Использование простейших фазовых диаграмм. Термогравиметрическая кривая. Термоизомеризация. Варьирование реагентов. Методы синтеза, связанные с замораживанием равновесий. Плазмохимический синтез. Синтез комплексов с использованием паров металлов (соконденсация из газовой фазы). Матричный синтез. «Генеалогический» синтез.

Прикладные аспекты применения координационных соединений. Комплексы в аналитической химии и др.. Комплексные соединения платины как противоопухолевых препаратов. Металлокомплексный катализ. Бионеорганическая химия и медицина. Фотографическая химия, красители и пигменты. Химическая технология, гидрометаллургия и другие технологические области.

7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

Рекомендуемая литература

а) основная литература:

1. В. В. Скопенко, А. Ю. Цивадзе, Л. И. Савранский, А. Д. Гарновский. Координационная химия. Москва, ИКЦ Академкнига, 2007.
2. Ю. М. Киселев, Н.А. Добрынина. Химия координационных соединений. Москва, Изд. Центр Академия, 2007.

б) дополнительная литература:

1. Н.А.Костромина, В.Н.Кумок, Н.А.Скорик. Химия координационных соединений, М.: Высшая школа, 1990, С.433
2. Кукушкин Ю.А. Химия координационных соединений. – М.: Высшая школа, 1985.
3. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. – Л.: Химия, 1986.
4. Коттон Ф. Основы неорганической химии / Ф.Коттон, Дж. Уилкинсон; пер. с англ. – М.: Мир, 1979.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

Единое окно доступа к образовательным ресурсам Федерального портала Российское образование <http://www.window.edu.ru>, национальный WWW-сервер по химии www.chem.msu.ru

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

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

Аудитория для проведения лекций, оснащенная компьютером и проектором для показа слайдов компьютерных презентаций. Компьютеры, объединенные в локальную сеть с выходом в Интернет и подключенные к международным и российским научным базам данных и электронной библиотеке с основными международными научными журналами.

Инструментальная база НОК основана на центре коллективного пользования физическими методами исследования:

ИФХЭ РАН: ЯМР-спектрометр фирмы «Брукер»: AVANCE II DRX-600, масс-спектрометр MALDI-TOF Bruker ultraflex III, масс-спектрометр ICP-MS - Bruker Daltonics aurora M90, спектрофотометр УФ и видимой области Specord M400, ИК-спектрометр Perkin-Elmer-2000, спектрофотометр Agilent

8453, сканирующий зондовый микроскоп Solver P47 PRO, атомно-силовой микроскоп – спектрометр Force Master 402 MD, рентгено-флюороресцентный микроанализатор VRA-30, рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-6000, дериватограф Q600 фирмы “Intestech”, масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой Agilent Technologies 7500 ce. и многие другие приборы

ИОНХ РАН: автоматический дифрактометр Bruker SMART APEX2, C, H, N-анализатор (Carlo Erba Strumentazione, Italy) и атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой IRIS Advantage (“Thermo Jarrell Ash”, США), спектрометр VERTEX 70 фирмы Bruker в диапазоне $4000-400\text{см}^{-1}$, спектрометр фирмы Nexsus, Nicolete.

Лаборатории оснащены современными приборами для физикохимического анализа.

Программа составлена в соответствии с требованиями приказа Минобрнауки России от 30.07.2014 № 869 «Об утверждении федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки (уровень подготовки кадров высшей квалификации)»

Программу составил:

Гл.н.с. лаборатории новых физико-химических проблем

д.х.н. Баулин В.Е.

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

Ученый секретарь секции

д.х.н.

В.А. Котенев