

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе
Белорусского государственного
университета

_____ А.Л. Толстик

_____ (дата утверждения)

Регистрационный № УД-_____/баз.

РЕДОКС-АКТИВНЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ

**Учебная программа для специальности
1-31 05 01 Химия (по направлениям)**

Направления специальности:

1-31 05 01-01 научно-производственная деятельность

2012 г

СОСТАВИТЕЛЬ:

Т.В. Ковальчук, доцент кафедры электрохимии Белорусского государственного университета, кандидат химических наук.

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

Н.В. Логинова, кафедра неорганической химии химического факультета Белорусского государственного университета, доктор химических наук, профессор

Г.И. Полозов, кафедра радиационной химии и химико-фармацевтических технологий химического факультета Белорусского государственного университета, кандидат химических наук, доцент

РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:

Кафедрой электрохимии Белорусского государственного университета
(протокол № _____ от _____)

Учебно-методической комиссией химического факультета Белорусского государственного университета

(протокол № _____ от _____)

Ответственный за редакцию: Т.В. Ковальчук

Ответственный за выпуск: Т.В. Ковальчук

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

В настоящее время редокс-активные металлокомплексы с лигандами органической природы находят широкое использование при разработке катализаторов в биохимических и химических реакциях. В связи с этим они могут быть удобной низкомолекулярной моделью для изучения процессов, протекающих в живых организмах с участием различных ферментов. Кроме того, на основе редокс-активных металлокомплексов разрабатываются новые материалы с магнитными свойствами. Известно, что такие вещества обладают биологической активностью и могут использоваться для создания эффективных лекарственных и диагностических средств.

Таким образом, *предметом* настоящей дисциплины являются разнообразные процессы с участием редокс-активных металлокомплексов.

Целью настоящего курса является всестороннее изучение редокс-активных металлокомплексов, в частности, особенностей их получения, физико-химического исследования и практического применения.

Задачи дисциплины «Редокс-активные металлокомплексы» – выработать у студентов системное представление о методах синтеза, особенностях строения и свойствах редокс-активных металлокомплексов, а также ознакомить с основными концепциями для их характеристики и дать оценку перспективности этих соединений для решения практических задач современной химии.

В результате изучения курса студенты должны *знать* и *уметь*:

- основные вопросы химии координационных соединений;
- общие характеристики методов получения редокс-активных металлокомплексов;
- общие характеристики методов исследования редокс-активных металлокомплексов в растворе и в твердой фазе;
- области практического использования редокс-активных металлокомплексов;

уметь:

- решать учебные и исследовательские задачи по определению состава, строения и свойств металлокомплексов с редокс-активными лигандами в растворе и в твердой фазе.

При изучении студентами данной дисциплины допускается вариативность в расположении отдельных тем учебного предмета в зависимости от уровня их исходной подготовки. При обосновании содержания учебной программы принят во внимание тот факт, что отдельные темы ранее изучались студентами в рамках следующих дисциплин учебного плана: общей и неорганической, аналитической химии, электрохимии, а также ряда специальных курсов. В связи с этим, их рассмотрение ограничено общей характеристикой.

В список основной литературы включены базовые учебники, отечественные и зарубежные монографии, в целом, охватывающие содержание учебной программы. Дополнительная литература, в частности, оригинальные статьи из отечественных и зарубежных журналов, предназначена для углубленного ознакомления с отдельными темами курса, практического закрепления полученных знаний и умений; в перечень могут быть внесены изменения и дополнения.

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

Введение. Основные понятия в области химии координационных соединений

Основные понятия в области химии координационных соединений: химическая связь, состав и геометрия координационных узлов, типы координационных соединений. Критерии образования устойчивых металлокомплексов в растворе.

Раздел 1. Редокс- активные лиганды органической природы

Особенности определения степени окисления металла в металлокомплексах с редокс- активными лигандами. Понятие неинноцентности. Электрохимическое восстановление свободных лигандов. Электрохимические потенциалы металлокомплексов. Общая характеристика окислительно-восстановительных превращений комплексных соединений. Представление о внутримолекулярных потенциалах. Закономерности изменения потенциала окислительно-восстановительных систем комплексных соединений в переходных рядах. Термодинамические характеристики комплексных соединений.

Раздел 2. Систематика металлокомплексов с редокс-активными лигандами

Металлокомплексы с лигандами на основе пирокатехина. Металлокомплексы лигандов типа *o*-фенилендиамина, их депротонированных и окисленных форм. Металлокомплексы *o*-бензолдитиолов, их депротонированных и окисленных форм. Дитиоловые металлокомплексы. Неинноцентность в поведении дитиолатных ионов. Металлокомплексы *o*-аминофенолов и аминотиофенолов. Комплексы лигандов, содержащих дииминный фрагмент. Порфириновые и корроловые металлокомплексы. Неинноцентные металлокомплексы с оксидом азота (II).

Раздел 3. Общая характеристика методов синтеза редокс-активных металлокомплексов

Реакции и методы синтеза координационных соединений с редокс- активными лигандами. Выбор природы и состава реакционной среды. Влияние донорных свойств растворителя на образование металлокомплексов в растворе и на перенос электронов в окислительно-восстановительных процессах с их участием. Подбор условий синтеза (среда, температура, pH). Условия кристаллизации, выделения из раствора и очистка редоксактивных металлокомплексов.

Раздел 3. Исследование равновесий с участием редокс-активных металлокомплексов в растворе

Определение состава металлокомплексов и констант их устойчивости методами ионного обмена и жидкостной экстракции, спектрофотометрии, потенциометрии, ЯМР.

Раздел 4. Кинетика реакций комплексообразования

Обмен молекул растворителя в сольватоконкомплексах. Замещение молекул растворителя во внутренней сфере монодентатными лигандами и во внутренней сфере полидентатными лигандами. Взаимное влияние лигандов на скорости реакций комплексообразования. Реакции окисления- восстановления с переносом электронов, атомов.

Раздел 5. Металлокомплексный катализ

Виды и использование металлокомплексного катализа. Металлоферментный катализ.

Раздел 6. Экспериментальные методы определения пространственного и электронного строения редокс-активных металлокомплексов в твердой фазе .

Методы исследования пространственного строения: дифракционный, резонансные (ЭПР, ЯМР), электронные спектры поглощения, колебательная спектроскопия (ИК и КР), рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия, кондуктометрии, вольтамперометрии.

Методы исследования электронного строения: γ -резонансная спектроскопия, магниторезонансные спектры.

Определение присутствия радикальных форм лигандов в составе металлокомплексов.

Раздел 7. Применение редокс-активных металлокомплексов.

Редокс-активные металлокомплексы с биологической активностью в медицине. Металлокомплексы с каталитическими и магнитными свойствами в новых технологиях.

Примерный тематический план

№ п/п	Наименование разделов, тем	Количество часов			
		Аудиторные			
		Лекции	Практические, семинарские	Лаб. занятия	КСР
1	Введение. Основные понятия в области химии координационных соединений	2	–	–	
2	Редокс-активные лиганды органической природы	4	4	–	2
3	Систематика металлокомплексов с редокс-активными лигандами	4	2	–	2
4	Общая характеристика методов синтеза редокс-активных металлокомплексов	2	2	–	–
5	Исследование равновесий с участием редокс-активных металлокомплексов в растворе	2	4	–	2
6	Кинетика реакций комплексообразования	2	2	–	2
7	Металлокомплексный катализ	4	2	–	2
8	Экспериментальные методы определения пространственного строения редокс-активных металлокомплексов в твердой фазе .	6	10	–	4
9	Применение редокс-активных металлокомплексов	4	2	–	2
	Итого:	30	28	–	16

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Костромина, Н.А. Химия координационных соединений / Н.А. Костромина, В.Н. Кумок, Н.А. Скорик. – М.: Высш. шк., 1990. – 431 с.
2. Металлокомплексы с неиноцентными лигандами / К.П. Бутин [и др.] // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 6. – С. 587–608.
3. Томилов, А.П. Развитие отечественной электрохимии органических соединений (1940–2002 гг.) / А.П. Томилов // Рос. хим.ж. – 2005. – Т. XLIX, №5. – С. 4–16.
4. Структурные особенности и электрохимические характеристики комплексов переходных металлов (Pt, Pd, Ni, Co) с «небезучастными» лигандами / Н.Т. Берберова [и др.] // Рос. хим. ж. – 2005. – Т. XLIX, № 5. – С. 67–74.
5. Фридман Я.Д. Окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений металлов и их устойчивость в растворах. / Я.Д. Фридман. – Фрунзе: Илим, 1966. – 311 с.
6. Kulkarni, A. Patil, S., Badami P. Electrochemical Properties of some Transition Metal Complexes: Synthesis, Characterization and In-vitro antimicrobial studies of Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) and Fe(III) Complexes / A. Kulkarni, S. Patil, P. Badami // J. Electrochem. Sci. – 2009. – Vol. 4. – P. 717 – 729.
7. Сапрыкова, З.А. Физико-химические методы исследования координационных соединений в растворах: учеб.-метод. пособие / Сапрыкова З.А., Боос Г.А., Захаров А.В. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1988. – 190 с.
8. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии / Пентин Ю.А., Л.В. Вилков. – М.: Мир, ООО «Издательство АСТ», 2003. – 863 с.

Дополнительная

1. Скопенко, В.В. Координационная химия. / В.В. Скопенко. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 487 с.
2. Verani, C. Rational synthesis and characterization of paramagnetic heteropolynuclear systems containing [MA-MB-MC], [MA-MB]₂ and [M1-2(R)1-2-3] cores: PhD Thesis / C. Verani. – Mülheim an der Ruhr, 2000. – 182 p.
3. Pierpont, C.G. Unique properties of transition metal quinine complexes of the MQ₃ series / C.G. Pierpont // Coord. Chem. Rev. – 2001. – Vol. 219–221. – P. 415–433.
4. Redox chemistry of metal-catechol complexes in aprotic media. 1. Electrochemistry of substituted catechols and their oxidation products / D. Stallings [et al.] // Inorg. Chem. – 1981. – Vol. 20, № 8. – P. 2655–2660.
5. Pierpont, C.G. Studies on charge distribution and valence tautomerism in transition metal complexes of catecholate and semiquinonate ligands / C.G. Pierpont // Coord. Chem. Rev. – 2001. – Vol. 216–217. – P. 99–125.
6. Theoretical evidence for the singlet diradical character of square planar nickel complexes containing two o-semiquinonato type ligands / V. Bachler [et al.] // Inorg. Chem. – 2002. – V. 41, № 16. – P. 4179–4193.
7. Linear trinuclear oximate-bridged complexes Mn^{III,IV}M^{II}Mn^{III,IV} (M=Zn, Cu or Mn): synthesis, structure, redox behaviour and magnetism / F. Birkelbach [et al.] // Dalton Trans. – 1997. – P. 4529–4537.