

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Щёкина Вера Витальевна

Должность: Ректор

Дата подписания: 20.12.2024 04:22:20

Уникальный программный ключ:

a2232a55157e576551a8f59b110992af53989420420336ffbf573a434e57789

1




**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Благовещенский государственный  
педагогический университет»**

**ОСНОВНАЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ПРОГРАММА  
Рабочая программа дисциплины**

**УТВЕРЖДАЮ**

**Декан естественно-географического  
факультета ФГБОУ ВО «БГПУ»**

  
**И.А. Трофимцова**  
**«22» мая 2019 г.**

**Рабочая программа дисциплины  
ХИМИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**Направление подготовки  
04.03.01 ХИМИЯ**

**Профиль  
«АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

**Уровень высшего образования  
БАКАЛАВРИАТ**

**Принята на заседании кафедры химии  
(протокол № 8 от «15» мая 2019 г.)**

**Благовещенск 2019**

**СОДЕРЖАНИЕ**

1	ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА .....	3
2	УЧЕБНО-ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН.....	4
3	СОДЕРЖАНИЕ ТЕМ (РАЗДЕЛОВ) .....	7
4	МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ (УКАЗАНИЯ) ДЛЯ СТУДЕНТОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ .....	11
5	ПРАКТИКУМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ.....	13
6	ДИДАКТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ (САМОКОНТРОЛЯ) УСВОЕННОГО МАТЕРИАЛА.....	26
7	ПЕРЕЧЕНЬ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРОЦЕССЕ ОБУЧЕНИЯ.....	35
8	ОСОБЕННОСТИ ИЗУЧЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ ИНВАЛИДАМИ И ЛИЦАМИ С ОГРАНИЧЕННЫМИ ВОЗМОЖНОСТЯМИ ЗДОРОВЬЯ.....	36
9	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ И ИНФОРМАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ.....	36
10	МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БАЗА.....	37
11	ЛИСТ ИЗМЕНЕНИЙ И ДОПОЛНЕНИЙ.....	40

## 1 ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

**1.1 Цель дисциплины:** познакомить студентов с законами протекания химических реакций соединений переходных металлов, свойствами металлов и их соединений, освоить и отработать навыки в получении, выделении и идентификации соединений переходных металлов, а также сформировать умение формулировать цели и задачи выполняемой учебно-исследовательской работы.

### 1.2 Место дисциплины в структуре ООП:

Дисциплина «Химия переходных металлов» относится к дисциплинам по выбору части, формируемой участниками образовательных отношений блока Б1 (Б1.В.ДВ.03.01).

Для освоения дисциплины «Химия переходных металлов» студенты используют знания, умения, навыки, сформированные за время обучения на младших курсах университета.

Дисциплина «Химия переходных металлов» тесно связана с другими дисциплинами: общей и неорганической химией, органической химией, физической химией. Преподавание этих дисциплин должно базироваться на знании законов химии и закономерностей протекания химических реакций.

**1.3 Дисциплина направлена на формирование следующих компетенций:** ПК-3, ПК-4:

**ПК-3.** Способен оказывать информационную поддержку специалистам, осуществляющим научно-исследовательские работы, **индикаторами** достижения которой является:

- ПК-3.1. Проводит первичный поиск информации по заданной тематике, в том числе, с использованием баз данных
- ПК-3.2. Систематизирует научно-техническую информацию на русском и иностранном языках по заданной тематике
- ПК-3.3. Анализирует научно-техническую информацию для решения конкретной задачи

**ПК-4.** Способен решать технологические задачи, поставленные специалистом более высокой квалификации, и выбирать технические средства и методы их испытаний, **индикаторами** достижения которой является:

- ПК-4.1. Проводит поиск и систематизацию информации для выбора оптимальных методов и методик синтеза и характеристики функционального материала (вещества).
- ПК-4.2. Осуществляет подбор веществ и выбор оптимальных условий для синтеза функционального материала (вещества).
- ПК-4.3. Проводит характеристику полученного функционального материала (вещества) физико-химическими методами с использованием типового научного оборудования.

**1.4 Перечень планируемых результатов обучения.** В результате изучения дисциплины студент должен:

– **Знать:**

- теоретические основы фундаментальных химических понятий;
- основные законы естественнонаучных дисциплин;

– **Уметь:**

- применять стандартные действия с учетом химических понятий и общих закономерностей;
- применять полученные знания для анализа основных задач, типичных для естественнонаучных дисциплин; использовать теоретические знания для объяснения результатов химических экспериментов;
- осуществлять выбор метода для обработки данных в соответствии с поставленной задачей, анализировать результаты расчетов и обосновывать полученные выводы;

применять методы математического анализа и моделирования в профессиональной деятельности;

– **Владеть:**

- навыками работы с литературой по разделам нужной дисциплины;
- приемами решения основных задач, типичных для естественнонаучных дисциплин; методами теоретического и экспериментального исследования;
- навыками применения современного математического инструментария для решения химических задач.

**1.5 Общая трудоемкость дисциплины** «Химия переходных металлов» составляет 3 зачетных единицы (далее – ЗЕ) (108 часов).

Программа предусматривает изучение материала на лекциях и лабораторных занятиях. Предусмотрена самостоятельная работа студентов по темам и разделам. Проверка знаний осуществляется фронтально, индивидуально.

**1.6 Объем дисциплины и виды учебной деятельности**

**Объем дисциплины и виды учебной деятельности (очная форма обучения)**

Вид учебной работы	Всего часов	Семестр 6
Общая трудоемкость	108	108
Аудиторные занятия	66	66
Лекции	32	32
Лабораторные работы	34	34
Самостоятельная работа	42	42
Вид итогового контроля:		зачет

**2 УЧЕБНО-ТЕМАТИЧЕСКОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ**

**Учебно-тематический план**

№	Наименование тем (разделов)	Всего часов	Аудиторные занятия		Самостоятельная работа
			Лекции	Лабораторные занятия	
1	2	3	4	5	6
<b>I</b>	<b>Переходные металлы, свойства, соединения и их реакции</b>				
	Введение. Введение в химию переходных металлов Предмет и объекты химии переходных металлов, классификация соединений и их реакции; история химии МОС.	4	2		2
	Общие правила техники безопасности, правила противопожарной безопасности и правила оказания первой медицинской помощи.	2			2
	Лабораторная работа 1: Правила техники безопасности, противопожарной безопасности и правила оказания первой медицинской помощи. Переходные металлы. Аквакомплексы	4		2	2
	Лабораторная работа 2: Предмет и объекты химии переходных металлов, классификация соединений и их реакции.	6		4	2

	Характер химической связи в соединениях. Степени окисления. Магнитные свойства.	4	2		2
	Простые вещества. Сплавы. Твердые растворы и интерметаллиды.	4	2		2
	Кислородные соединения. Нестехиометрия. Химия водных растворов соединений переходных металлов.	4	2		2
	Комплексные соединения переходных металлов. Способы синтеза и важнейшие реакции.	6	4		2
	Лабораторная работа 3: Комплексные соединения переходных металлов. Способы синтеза и важнейшие реакции.	8		4	4
<b>II</b>	<b>Теории для описания соединений переходных металлов</b>				
	Теория валентных связей (ВС). Описание комплексных соединений переходных металлов с позиций теории валентных связей (ВС).	4	4		
	Лабораторная работа 4: Теория валентных связей (ВС). Описание комплексных соединений железа, рутения осмия, кобальта, родия и иридия с позиций теории валентных связей (ВС).	6		4	2
	Контрольная работа 1: Описание комплексных соединений переходных металлов с позиций теории валентных связей (ВС).	2			2
	Теория кристаллического поля. Описание комплексных соединений Скандия, иттрия и лантана с позиций теории кристаллического поля.	4	4		
	Лабораторная работа 5: Теория кристаллического поля. Описание комплексных соединений переходных металлов с позиций теории кристаллического поля (ТКП).	6		4	2
	Контрольная работа 2: Описание комплексных соединений переходных металлов с позиций теории кристаллического поля (ТКП).	2			2
	Титан-, цирконий- и гафнийорганические соединения. Способы синтеза и важнейшие реакции. Ванадий-, ниобий- и танталорганические соединения. Способы синтеза и важнейшие реакции.	2			2
	Теория поля лигандов. Описание комплексных соединений титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия и	4	4		

	тантала с позиций теории поля лигандов.				
	Лабораторная работа 6: Теория поля лигандов. Описание комплексных соединений титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия и тантала с позиций теории поля лигандов.	6		4	2
	Механизмы реакций с участием комплексных соединений. Хром-, молибден- и вольфраморганические соединения. Способы синтеза и важнейшие реакции.	4	4		
	Лабораторная работа 7: Механизмы реакций с участием комплексных соединений переходных металлов.	6		4	2
	Теория молекулярных орбиталей (МО). Описание комплексных соединений марганца и рения по теории молекулярных орбиталей.	4	4		
	Лабораторная работа 8: Теория молекулярных орбиталей (МО). Описание комплексных соединений переходных металлов с позиций теории молекулярных орбиталей (МО).	6		4	2
<b>III</b>	<b>Основные типы органических соединений переходных металлов и методы их получения</b>				
	Органические комплексные соединения переходных металлов. Никель- и палладийорганические соединения. Способы синтеза и важнейшие реакции.	2			2
	Платиноорганические соединения. Способы синтеза и важнейшие реакции.	2			2
	Лабораторная работа 9: Органические комплексные соединения переходных металлов. Использование органических соединений переходных металлов в органическом синтезе.	6		4	2
	<b>ИТОГО:</b>	<b>108</b>	<b>32</b>	<b>34</b>	<b>42</b>

### Интерактивное обучение по дисциплине

№	Тема занятия	Вид занятия	Форма интерактивного занятия	Кол-во часов
1.	Простые вещества. Сплавы. Твердые растворы и интерметаллиды.	ЛК	Лекция с ошибками	2
2.	Комплексные соединения переходных металлов. Способы синтеза и важнейшие реакции.	ЛК	Лекция с ошибками	4

3.	Лабораторная работа 3: Комплексные соединения переходных металлов. Способы синтеза и важнейшие реакции.	ЛБ	Работа с малыми группами	4
4.	Лабораторная работа 4: Теория валентных связей (ВС). Описание комплексных соединений железа, рутения осмия, кобальта, родия и иридия с позиций теории валентных связей (ВС).	ЛБ	Работа с малыми группами	4
5.	Лабораторная работа 5: Теория кристаллического поля. Описание комплексных соединений переходных металлов с позиций теории кристаллического поля (ТКП).	ЛБ	Работа с малыми группами	4
6.	Лабораторная работа 7: Механизмы реакций с участием комплексных соединений переходных металлов.	ЛБ	Работа с малыми группами	4
	<b>ИТОГО</b>			<b>22</b>

### 3 СОДЕРЖАНИЕ ТЕМ (РАЗДЕЛОВ)

#### I. ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ, СВОЙСТВА, СОЕДИНЕНИЯ И ИХ РЕАКЦИИ

Введение. Введение в химию переходных металлов. Предмет и объекты химии переходных металлов, классификация соединений и их реакции; история химии МОС.

Общие правила техники безопасности, правила противопожарной безопасности и правила оказания первой медицинской помощи.

Классификация металлоорганических соединений (МОС) и их реакций; история химии МОС.

Особенности химии переходных металлов. Электронная конфигурация. Атомные радиусы. Энергия ионизации. Электроотрицательность. Координационные числа.

Характер химической связи в соединениях. Степени окисления. Магнитные свойства.

Простые вещества. Сплавы. Твердые растворы и интерметаллиды.

Кислородные соединения. Нестехиометрия. Химия водных растворов переходных металлов.

Комплексные соединения переходных металлов. Способы синтеза и важнейшие реакции.

#### II. ТЕОРИИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Теория валентных связей (ВС). Описание комплексных соединений переходных металлов с позиций теории валентных связей (ВС).

Теория кристаллического поля. Описание комплексных соединений переходных металлов с позиций теории кристаллического поля (ТКП).

Титан-, цирконий- и гафнийорганические соединения. Способы синтеза и важнейшие реакции.

Ванадий-, ниобий- и танталорганические соединения. Способы синтеза и важнейшие реакции.

Описание комплексных соединений скандия, иттрия и лантана с позиций теории кристаллического поля.

Комплексы с макроциклическими лигандами. Эффект Яна-Теллера. Расщепление в полях с симметрией, отличной от октаэдрической. Использование теории кристаллического поля для объяснения устойчивости комплексов. Ряд Ирвинга-Уильямса. Нефелоауксетический эффект.

Теория поля лигандов. Многоцентровые связи в металлоорганических  $\pi$ -комплексах переходных элементов. Основы теории поля лигандов. Расщепление уровней  $d$ -орбиталей металла при тетраэдрическом, октаэдрическом и плоско-квадратном окружении. Дативное и донорно-акцепторное взаимодействие. Магнитные свойства комплексов. Правило “эффективного атомного номера”. Эффект Яна-Теллера.

Описание комплексных соединений титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия и тантала с позиций теории поля лигандов.

Механизмы реакций с участием комплексных соединений. Хром-, молибден- и вольфраморганические соединения. Способы синтеза и важнейшие реакции.

Теория молекулярных орбиталей (МО). Описание связи металл-углерод в рамках метода МО, качественные представления. Заряд на атоме и порядок связи. Корреляция этих величин с наблюдаемыми свойствами.

Понятие сопряжения в классической и квантовой химии. Молекулярные орбитали аллильной системы, бутадиена, циклопентадиениланиона.

Описание комплексных соединений марганца и рения по теории молекулярных орбиталей.

Связи металл-углерод в карбонилах, олефиновых, аллильных,  $\pi$ -циклопентадиенильных и ареновых комплексах. Понятие об описании их в рамках метода молекулярных орбиталей. Кластеры. Карбонилы.

Стереохимия металлоорганических соединений. Пространственное строение квадратных, тетраэдрических и октаэдрических комплексов. Хиральность соединений металлоценового, циклопентадиенил- и аренметаллтрикарбонильного рядов.

Каталитические свойства различных типов металлоорганических соединений.

### **III. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

Природа химической связи в металлоорганических комплексах переходных металлов.

Связь формальной степени окисления с электронной конфигурацией  $d$ -подуровня.

$\pi$ -Связи в металлоорганических комплексах переходных металлов.

Органические комплексные соединения переходных металлов. Взаимосвязь гомогенного и гетерогенного катализа. Витамин  $B_{12}$ . Фиксация атмосферного азота.

Строение, природа связей, стабильность органических соединений переходных металлов.

Правило 18-ти электронов (правило инертного газа).

Флюктуирующие молекулы.

Основные типы органических соединений переходных металлов: карбонилы, комплексы с неопределёнными соединениями (моно- и полиолефинами, циклоолефинами, ацетиленами, аренами), аллильные, моно- и дициклопентадиенильные соединения. Соединения переходных металлов, содержащие  $\sigma$ -связь металл-углерод. Соединения с ионной связью металла с углеродом.

Формальная классификация металлоорганических соединений переходных металлов по количеству электронов лиганда, участвующих в образовании связи металла с лигандом.

Общая характеристика строения и устойчивости различных типов органических соединений переходных металлов. Карбонилы металлов

Природа связи металл-углерод и кислород-углерод. Моно- и полиядерные карбонилы. Кластеры. Методы получения. Реакции карбониллов (замещение СО-группы, механизм реакции, восстановление до карбонилат-анионов, окисление, превращение в карбонилгалогениды). Карбонилгидриды, их получение и основные свойства. Карбонилгалогениды, методы их получения и основные реакции. Применение карбониллов.

Комплексы переходных металлов с моно- и полиолефинами



Типы олефиновых комплексов. Природа связи в олефиновых комплексах. Методы получения. Реакции. Влияние координации с металлом на свойства. Комплексы с сопряженными и несопряженными диенами, с циклопентадиеном.

*Бис*(циклооктатетраен)уран.  $\pi$ -Комплексы азулена и циклооктатетраена. Стереохимически нежесткие комплексы. Валентная таутомерия лигандов.

Типы ацетиленовых комплексов. Природа связей с металлом. Комплексы ацетиленов с солями переходных металлов. Методы получения. Химические свойства.

Комплексы ацетиленов с переходными металлами в их низшем валентном состоянии (моно- и полиядерные). Методы синтеза. Установление строения. Реакции с разрывом и реакции с сохранением связи металла с ацетиленовым лигандом. Реакционная способность координированного ацетилена (реакции, не затрагивающие тройной связи; реакции, приводящие к образованию лиганда нового типа). Ареновые комплексы

Типы ареновых комплексов. Природа связи аренового кольца с металлом.

*Бис*ареновые комплексы. Структура. Методы получения. Реакции (взаимодействие с окислителями и восстановителями, замена ареновых колец на другие лиганды, замещение водородов арена).

Аренкарбонильные комплексы. Методы получения. Строение. Реакции (замещения водорода арена, обмен арена и карбонильных групп на другие лиганды). Влияние заместителей в аренах на скорость электрофильного замещения в координированном аренах.

Основные закономерности влияния координации с переходным металлом на реакционную способность аренов. Стереохимия аренометаллкарбониллов. Арено(циклопентадиен)железо-катион.  $\pi$ -Комплексы с гетероциклическими лигандами. Комплексы  $\pi$ -аллильного типа

$\pi$ -Аллильные комплексы никеля, палладия и платины. Динамическое равновесие в аллильных комплексах. Циклобутенильные и циклопентенильные комплексы.  $\pi$ -циклогексаденильные и  $\pi$ -циклопентаденильные комплексы.  $\pi$ -циклогептатриенильные комплексы, сужение и расширение цикла в этих комплексах. Циклопентаденильные комплексы

Типы связи циклопентаденильного кольца с металлом. Гомо- и гетеролигандные циклопентаденильные комплексы. Ионные дициклопентадениды марганца и лантаноидов. Трициклопентаденильные соединения урана, лантаноидов и актиноидов.

Металлоцены. Структура. Особенности реакционной способности. Методы получения.

Ферроцен, рутеноцен, осмоцен. Реакции окисления по металлу. Замещение водородов циклопентаденильных колец, механизм реакций электрофильного и гомолитического замещения водорода. Реакция с разрывом связи металл-кольцо. Различия в реакционной способности ферроцена, рутеноцена и осмоцена.

Ключевые соединения при синтезе производных ферроцена. Отличия от бензольного ряда. Свойства производных ферроцена, взаимное влияние ферроценового ядра и замещающих групп на реакционную способность. Ферроценилметильный катион, его стабильность. Взаимодействие связей С-М с соседними электронодефицитными центрами. Свойства катиона феррициния, цианирование. Окислительно-восстановительные потенциалы производных ферроцена, их анализ с помощью корреляционных уравнений.

Никелоцен. Кобальтоцен. Реакции присоединения к циклопентаденильному кольцу. Замещение циклопентаденильных колец на другие лиганды. Катион кобальтициний, устойчивость, взаимодействие с восстановителями. Дициклопентаденильные соединения титана, ванадия, хрома. Общая характеристика реакционной способности этих соединений. Применение соединений титана в качестве катализаторов. Моноциклопентаденильные соединения переходных металлов.

Основные типы моноциклопентаденильных соединений. Циклопентаденилтрикарбонилмарганец (цимантрен). Структура. Методы получения.

Реакции замещения водородов циклопентадиенильных колец и карбонильных групп. Карбеновые комплексы. Циклопентадиенилтрикарбонилмарганец как антидетонатор. Бис(циклопентадиенилдикарбонилжелезо), структура, свойства. Аренилциклопентадиенильные соединения железа, хрома, молибдена и вольфрама. Реакции замены лигандов, расширение шестичленного цикла до семичленного. Алкильные и арильные соединения переходных металлов

Типы соединений переходных металлов, содержащих  $\sigma$ -связь углерод - металл. Характеристика устойчивости этих соединений. Лиганды, стабилизирующие  $\sigma$ -связь переходного металла с углеродом. Кластеры.

Алкильные и арильные соединения титана, платины, золота. Методы получения, свойства. Трифенилхром, его получение, свойства, превращение в ареновые комплексы. Алкильные и арильные соединения железа, стабилизированные  $\pi$ -циклопентадиенильными и карбонильными группами, связанными с железом. Основные методы их получения. Реакции с разрывом  $\sigma$ -связи углерод-железо. Каталитические процессы с участием металлоорганических комплексов переходных металлов

Металлоорганические комплексные соединения переходных металлов.

Общие принципы синтеза металлоорганических комплексов переходных металлов их структура и связь.

Методы получения органических соединений переходных металлов.  $\sigma$ -Комплексы. Реакции металлирования и переметаллирования.

Реакции нуклеофильного замещения комплексных анионов с алкилгалогенидами и другими электрофилами.

Реакции окислительного присоединения.

Реакции присоединения к координированным моно- и диоксидам углерода, изоцианидам, изоцианатам и карбенам.

Реакции присоединения к координированным олефинам, диенам и ацетиленам.

Сочетание лигандов, связанных  $\pi$ -связью.

Ванадий-, ниобий- и танталорганические соединения. Способы синтеза и важнейшие реакции.

Хром-, молибден- и вольфраморганические соединения. Способы синтеза и важнейшие реакции.

Марганец- и ренийорганические соединения. Способы синтеза и важнейшие реакции.

Никель- и палладийорганические соединения. Способы синтеза и важнейшие реакции.

Соединения d- и f- металлов. Медь, серебро- и золотоорганические соединения. Способы синтеза и важнейшие реакции.

Титан-, цирконий- и гафнийорганические соединения. Способы синтеза и важнейшие реакции. Ванадий-, ниобий- и танталорганические соединения. Способы синтеза и важнейшие реакции.

Скандий-, иттрий- и лантанорганические соединения. Способы синтеза и важнейшие реакции. Титан-, цирконий- и гафнийорганические соединения. Способы синтеза и важнейшие реакции.

Железо-, рутений- и осмийорганические соединения. Способы синтеза и важнейшие реакции. Кобальт-, родий- и иридийорганические соединения. Способы синтеза и важнейшие реакции.

Никель- и палладийорганические соединения. Способы синтеза и важнейшие реакции.

Платинаорганические соединения. Способы синтеза и важнейшие реакции.

Димеризация, олигомеризация и полимеризация олефинов и ацетиленов. Полимеризация олефинов на катализаторах циглеровского типа, понятие о механизме

этих реакций. Стереоспецифическая полимеризация бутадиена на  $\pi$ -аллильных комплексах. Тримеризация ацетиленов.

Гидроформилирование и другие реакции карбонилирования. Окисление олефинов, катализируемое солями переходных металлов. Гомогенное гидрирование олефинов и ацетиленов. Гидридные комплексы переходных металлов, природа связи водород-металл. Фиксация азота комплексами переходных металлов. Азот как лиганд, два типа связи азот-металл.

Использование органических соединений переходных металлов в органическом синтезе.

### СПИСОК ОСНОВНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Неорганическая химия: В 3 т. / Под ред. Ю.Д.Третьякова. Т. 3: Химия переходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений / А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов. –М.: Издательский центр «Академия», 2007. –352 с. (5 экз.)

2. Глинка, Н.Л. Общая химия: учеб.пособие для вузов / Н.Л. Глинка; под ред. А.И. Ермакова. – 30-е изд., испр. – М. : Интеграл-Пресс, 2007 – 727 с.(21 экз.)

3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: учебник для студ. вузов / Н.С. Ахметов. - 8-е изд., стер. - М. : Высш. шк., 2014. - 752 с. (10 экз.)

4. Ахметов, Н.С. Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии: учебное пособие для студ. хим-технол. спец. вузов / Н.С. Ахметов, Л.И. Бадыгина, М. К. Азизова - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Высш. шк., 1988. - 303 с. (22 экз.)

### 4 МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ (УКАЗАНИЯ) ДЛЯ СТУДЕНТОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

Программа призвана помочь студентам в организации самостоятельной работы по освоению дисциплины «Химия переходных металлов». «Химия переходных металлов» – дисциплина, которая изучается на базе ранее полученных знаний по дисциплинам химического цикла, поэтому важно иметь об этой дисциплине целостное представление.

Специфика в изучении дисциплины «Химия переходных металлов» состоит в том, что она включает в себя как теоретические материалы, так и является основой для изучения препаративной неорганической и элементорганической химии.

**Описание последовательности изучения дисциплины «Химия переходных металлов»**

При изучении дисциплины «Химия переходных металлов» необходимо тщательно изучить общие вопросы и основные закономерности химии переходных металлов, освоить терминологию, «вернуться» в другие разделы химии (физическая, неорганическая и органическая химия), повторить требуемые для изучения данной дисциплины законы, принципы и закономерности.

Затем изучаются отдельные разделы дисциплины, конкретные типы соединений, обращая особое внимание на способы синтеза и реакционную способность каждого класса соединений переходных металлов. Каждый способ получения определенных соединений переходных металлов имеет свои специфические особенности, и изменение условий проведения реакции ведет к снижению выхода продукта, снижению скорости процесса, снижению качества продукта и т.д.

Прежде, чем приступить к выполнению заданий для самоконтроля, необходимо изучить теоретический материал темы: номенклатуру для каждого класса соединений переходных металлов, способы их получения и основные реакции.

В процессе освоения дисциплины необходимо регулярно обращаться к списку рекомендованной (основной и дополнительной) литературы.

В «Лабораторном практикуме» приводятся разработки обязательных для выполнения лабораторных работ. Лабораторные работы выставляются циклами, все студенты выполняют различные работы. Лабораторные работы по химии переходных металлов отличаются от выполняемого ранее на занятиях по другим дисциплинам

эксперимента тем, в основе их работы лежит получение продукта, осуществляемого в одну или несколько стадий. Поэтому важнейшим условием является тщательная домашняя подготовка к выполняемой работе, соблюдение техники безопасности, внимательность при выполнении работы.

После изучения нескольких тем предлагается выполнить контрольные работы, включающие теоретические задания, расчетные задачи и задания по схемам металлоорганического синтеза. Каждое выполненное задание оценивается по 5-ти бальной шкале.

Тема считается освоенной, если вы дали не менее 50 % правильных полных ответов.

#### **Рекомендации по подготовке к зачету:**

При подготовке к зачету особое внимание следует обратить на следующие моменты:

1. Изучение любого класса соединений переходных металлов начинается с изучения их номенклатуры. Затем следует изучить особенности протекания химических реакций, лежащие в основе способов получения определенного класса соединений переходных металлов. Особое внимание следует обратить на изучение основных реакций, характерных для этого класса соединений переходных металлов.

2. Студент должен знать способы перехода соединений из одного класса соединений переходных металлов в другие. Для этого необходимо разбираться в способах введения в молекулу различных заместителей.

#### **Рекомендации по работе с литературой:**

При изучении дисциплины особое внимание следует обратить на рекомендуемые программой учебники и учебные пособия, методические разработки лабораторных занятий, а также на справочную литературу, приводимую в списках литературы.

#### **Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов**

<b>№</b>	<b>Наименование раздела (темы)</b>	<b>Формы/виды самостоятельной работы</b>	<b>Количество часов, в соответствии с учебно-тематическим планом</b>
I	Переходные металлы, свойства, соединения и их реакции.	Изучение основной литературы Изучение дополнительной литературы Конспектирование изученных источников Отчет по лабораторной работе Подготовка отчета по лабораторной работе	20
II	Теории для описания соединений переходных металлов.	Изучение основной литературы Изучение дополнительной литературы Конспектирование изученных источников Отчет по лабораторной работе Подготовка отчета по лабораторной работе Подготовка к контрольной работе, зачету	16

III	Основные типы органических соединений переходных металлов и методы их получения.	Изучение основной литературы Изучение дополнительной литературы Конспектирование изученных источников Отчет по лабораторной работе Подготовка отчета по лабораторной работе Подготовка к зачету	6
	<b>Итого</b>		<b>42</b>

### 5 ПРАКТИКУМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

#### План лабораторных занятий

№ п/п	Тема занятия	Тема лабораторной работы	Всего часов
I	Переходные металлы, свойства, соединения и их реакции	Лабораторная работа 1. Правила техники безопасности, противопожарной безопасности и правила оказания первой медицинской помощи. Переходные металлы. Аквакомплексы	2
		Лабораторная работа 2. Предмет и объекты химии переходных металлов, классификация соединений и их реакции.	4
		Лабораторная работа 3. Комплексные соединения переходных металлов. Способы синтеза и важнейшие реакции.	4
II	Теории для описания соединений переходных металлов	Лабораторная работа 4. Теория валентных связей (ВС). Описание комплексных соединений железа, рутения осмия, кобальта, родия и иридия с позиций теории валентных связей (ВС).	4
		Лабораторная работа 5. Теория кристаллического поля. Описание комплексных соединений переходных металлов с позиций теории кристаллического поля (ТКП).	4
		Лабораторная работа 6. Теория поля лигандов. Описание комплексных соединений титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия и тантала с позиций теории поля лигандов.	4
		Лабораторная работа 7. Механизмы реакций с участием комплексных соединений переходных металлов.	4
		Лабораторная работа 8. Теория молекулярных орбиталей (МО).	4

		Описание комплексных соединений переходных металлов с позиций теории молекулярных орбиталей (МО).	
III	Основные типы органических соединений переходных металлов и методы их получения	Лабораторная работа 9. Органические комплексные соединения переходных металлов. Использование органических соединений переходных металлов в органическом синтезе.	4
<b>ИТОГО</b>			<b>34</b>

### Лабораторный практикум

№	Темы	Литература	Вид занятий
1	Лабораторная работа 1. Правила техники безопасности, противопожарной безопасности и правила оказания первой медицинской помощи. Переходные металлы. Аквакомплексы	1) с. 5-30 4) с. 156-158	Лабораторная работа
2	Лабораторная работа 2. Предмет и объекты химии переходных металлов, классификация соединений и их реакции; история химии МОС.	1) с. 5-30 8) с. 6-8	Лабораторная работа
3	Лабораторная работа 3. Комплексные соединения переходных металлов. Способы синтеза и важнейшие реакции.	2) с. 563-584 4) с. 156-158	Лабораторная работа
4	Лабораторная работа 4. Теория валентных связей (ВС). Описание комплексных соединений железа, рутения осмия, кобальта, родия и иридия с позиций теории валентных связей (ВС).	6) с. 67-79 4) с. 159-162	Лабораторная работа
5	Лабораторная работа 5. Теория кристаллического поля. Описание комплексных соединений переходных металлов с позиций теории кристаллического поля (ТКП).	7) с. 357-369 4) с. 162-166	Лабораторная работа
6	Лабораторная работа 6. Теория поля лигандов. Описание комплексных соединений титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия и тантала с позиций теории поля лигандов.	7) с. 372-379 4) с. 168-174	Лабораторная работа
7	Лабораторная работа 7. Механизмы реакций с участием комплексных соединений переходных металлов.	7) с. 379-390 4) с. 164-166	Лабораторная работа

8	Лабораторная работа 8. Теория молекулярных орбиталей (МО). Описание комплексных соединений переходных металлов с позиций теории молекулярных орбиталей (МО).	6) с. 88-93 4) с. 12-18	Лабораторная работа
9	Лабораторная работа 9. Органические комплексные соединения переходных металлов. Использование органических соединений переходных металлов в органическом синтезе.	8) с. 150-2000 9) с. 66-88	Лабораторная работа

### ЛИТЕРАТУРА

1. Неорганическая химия: В 3 т. / Под ред. Ю.Д.Третьякова. Т. 3: Химия переходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений / А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов. –М.: Издательский центр «Академия», 2007. –352 с.
2. Глинка, Н.Л. Общая химия: учеб.пособие для вузов / Н.Л. Глинка; под ред. А.И. Ермакова. – 30-е изд., испр. – М. : Интеграл-Пресс, 2007 – 727 с.(21 экз.)
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: учебник для студ. вузов / Н.С. Ахметов. - 8-е изд., стер. - М. : Высш. шк., 2014. - 752 с. (10 экз.)
4. Ахметов, Н.С. Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии: учебное пособие для студ. хим-технол. спец. вузов / Н.С. Ахметов, Л.И. Бадыгина, М. К. Азизова - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Высш. шк., 1988. - 303 с. (22 экз.)
5. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие для бакалавров и специалистов / С. С. Бабкина и др.. - М. : Юрайт, 2012. - 481 с. (5 экз.)
6. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия: учебник для студ. вузов, обучающихся по спец. «Химия» / Я.А. Угай. - 4-е изд., стер. - М. : Высш. шк., 2004. - 527 с. (18 экз.)
7. Шрайвер, Д. Неорганическая химия. В 2-х т. / П. Эткинс, пер. с англ. А.И. Жирова, Д.О. Чаркина, М.Г. Розовой, С. Я. Истомина, М. Е. Тамм. – М.: Мир, 2004. – 486 с. (5 экз.)
8. Егорова И.В. Синтез, строение и некоторые реакции арильных соединений висмута: Монография / И.В. Егорова, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина. –Благовещенск: Изд-во БГПУ. 2007. -240с. (24 экз.)
9. Шарутин В.В. Реакции органических соединений элементов: монография / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин. – Благовещенск: Изд-во БГПУ, 2008. -228с. (23 экз.)

#### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1 (2 часа)

#### ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ, ПРОТИВОПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ И ПРАВИЛА ОКАЗАНИЯ ПЕРВОЙ МЕДИЦИНСКОЙ ПОМОЩИ. ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ. АКВАКОМПЛЕКСЫ

**Введение.** Правила техники безопасности, противопожарной безопасности и правила оказания первой медицинской помощи. Правила ведения рабочего журнала.

Переходные металлы. Аквакомплексы

**Важнейшие понятия.**

Строение атомов переходных элементов. Их валентные орбитали и электроны: степени окисления. Влияние эффектов экранирования и проникновения электронов к ядру на характер изменения атомных и ионных радиусов d-элементов а периодах и подгруппах, d- и f-сжатие. Характер изменения в периодах и подгруппах энергии ионизации атомов d-элементов. Влияние лантаноидного сжатия на свойства d-элементов VI периода. Влияние степени окисления на кислотно-основные свойства соединений d-элементов. Сходство и различия свойств d-элементов и s- и p-элементов.

**Следует уметь:**

1. В общем характеризовать строение атомов d-элементов и отличия их от s- и p-элементов.

2. Записывать с помощью формул электронные конфигурации атомов и ионов d-элементов в зависимости от их положения в периодической системе

3. Анализировать зависимость атомного радиуса и энергии ионизации ( $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ ) в ряду Sc - Zn от порядкового номера элемента.

4. Оценивать изменение кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов d-элемента с ростом его степени окисления.

#### Вопросы к занятию:

1. Особенности химии переходных металлов

1.1. Электронная конфигурация. Атомные радиусы. Энергия ионизации. Электроотрицательность. Координационные числа.

1.2. Характер химической связи в соединениях. Степени окисления. Магнитные свойства.

1.3. Простые вещества. Сплавы. Твердые растворы и интерметаллиды.

1.4. Кислородные соединения. Нестехиометрия. Химия водных растворов.

#### Учебные задачи 1:

**Задача 1.** а) Как объяснить общую тенденцию к возрастанию значения энергии ионизации  $E_1$  в ряду Ca - Ga с ростом атомного номера элемента?

б) Почему монотонное изменение значений  $E_1$  в ряду Ca - Ga нарушается наиболее заметно при переходе от Cr к Mn и от Cu к Zn?

**Задача 2.** Какова электронная конфигурация ионов, отвечающая следующим степеням окисления элементов: Cr (III), Cr (VI), Mn (II), Mn (IV), Mn (VII), Fe (II), Fe (III), Cu (I), Cu (II), Zn (II), Hg (II), Sc (III), Ti(IV)?

**Задача 3.** Каков характер изменения силы кислот в ряду  $H_4TiO_4$ - $H_3VO_4$ - $H_2CrO_4$ - $HMnO_4$ ? Ответ обоснуйте.

**Задача 4.** Составьте уравнения реакций образования  $K_2TiO_3$ ,  $KVO_3$ ,  $K_2CrO_4$ , и  $KMnO_4$  при взаимодействии  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $CrO_3$  и  $Mn_2O_7$  с KOH. Каков характер изменения кислотных свойств оксидов в ряду  $TiO_2$ - $V_2O_5$ - $CrO_3$ - $Mn_2O_7$ , если при их взаимодействии с KOH ( $\kappa$ ) изменение энергии Гиббса составляет в расчете на 1 моль KOH -60, -100, -120 и -175кДж?

#### Экспериментальная часть:

##### I. Соединения Cr(0), Mo(0) и W(0)

1. Экспериментально показано, что гексакарбонил хрома - диамагнитное соединение; его молекула имеет форму октаэдра с атомом хрома в центре; эффективный заряд на атоме хрома положительный ( $\delta = 0.4+$ ), межъядерное расстояние  $d_{CO}$  в карбониле больше (0,116 нм), чем в свободной молекуле CO (0,113 нм). Объясните эти факты.

##### II. Соединения Cr(II), Mo(II) и W(II)

1. Приведите электронные конфигурации комплексов  $[Cr(NH_3)_6]^{2+}$ ,  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ .

а) Определите, какие это комплексы - высоко- или низкоспиновые, пара- или диамагнитные.

б) Почему высокоспиновые октаэдрические комплексы (структурные единицы) хрома (II) имеют тетрагональное искажение (две из связей одной длины, четыре остальные - другой)? Опишите строение  $CrCl_2$  ( $d_{CrCl} = 0,239$  им и  $0,290$  нм).

2. В спектре комплекса  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  электронному переходу соответствует полоса поглощения с максимумом в 709 нм. Какова окраска аквакомплекса?

**Опыт 1.** Образование аквакомплексов хрома(II). В колбу поместите несколько гранул цинка, прилейте 2-3 мл подкисленного соляной кислотой разбавленного раствора хлорида хрома (III) и тонкий слой ацетона. Объясните изменение цвета раствора. Раствор быстро перелейте в пробирку, закройте пробкой и сохраните.

3. Известно, что окраска растворов соединений хрома (II) при стоянии на воздухе изменяется.



а) Чем это объясняется? В обоснование ответа приведите окислительные потенциалы соответствующих систем ( $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  в кислой среде) и уравнение реакции окисления  $\text{Cr}(\text{II})$ .

б) Почему подкисленный соляной кислотой раствор  $\text{CrCl}_2$  используют для поглощения кислорода?

в) Почему окраска даже изолированных от воздуха растворов соединений хрома (II) при стоянии изменяется?

г) Как объяснить высокую восстановительную активность  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ?

**Опыт 2. Восстановительные свойства соединения хрома(II).**

а) В пробирку налейте полученный ранее раствор соединения хрома (II) Объясните изменение цвета раствора при взбалтывании.

б) В пробирку с раствором щелочи добавьте раствор хлорида хрома (II). Смесь взболтайте. Составьте уравнение реакции.

4. При химическом анализе, например, с помощью ионов  $\text{Ag}^+$  в дигалогенидах молибдена и вольфрама ( $\text{MoCl}_2$ ,  $\text{MoBr}_2$ ,  $\text{MoI}_2$  и  $\text{WCl}_2$ ,  $\text{WBr}_2$ ,  $\text{WI}_2$ ) в отличие от  $\text{CrCl}_2$  обнаруживаются не все ионы галогена, отвечающие составу дигалогенида.

а) Опишите строение дигалогенидов  $\text{Mo}$  и  $\text{W}$  и объясните указанный экспериментальный факт.

б) К какому типу соединений относятся дигалогениды  $\text{Mo}$  и  $\text{W}$ ? Как объяснить различия структур дигалогенидов хрома и дигалогенидов молибдена и вольфрама?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2 (4 часа)  
ПРЕДМЕТ И ОБЪЕКТЫ ХИМИИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ,  
КЛАССИФИКАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ РЕАКЦИИ

**Вопросы:**

1. Комплексы переходных металлов в катализе: некоторые фундаментальные принципы.
2.  $\sigma$ -Донорные лиганды.
3. Синтез алкильных и арильных комплексов переходных металлов.
4. Некоторые свойства  $\sigma$ -комплексов переходных металлов.
5. Термодинамическая стабильность и кинетическая лабильность.
6. Взаимодействие  $\sigma$ -связей C–H с переходными металлами.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3 (4 часа)  
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. СПОСОБЫ  
СИНТЕЗА И ВАЖНЕЙШИЕ РЕАКЦИИ

Важнейшие понятия. Комплексы переходных металлов. Комплексообразователь. Лиганды. Номенклатура координационных соединений.

**Вопросы:**

1. Характеристика состава комплексных соединений. Комплексообразователь (центральный атом), лиганд, внутренняя и внешняя сфера комплексного соединения, степень окисления и координационное число комплексообразователя.

2. Классификация комплексных соединений по характеру заряда и природе лигандов.

3. Классификация комплексных соединений по степени окисления определять электронную конфигурацию комплексообразователя. Назвать комплексные соединения.

4. По числу свободных валентных орбиталей комплексообразователя определять его координационное число и возможный тип гибридизации валентных орбиталей.

**Учебные задачи 2:**

**Задача 1.** Приведены примеры комплексных соединений:  $\text{K}_2[\text{ZnCl}_4]$ ,  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ ,  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$ ,  $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ .

а) Отметьте внутреннюю (координационную) и внешнюю сферу комплексных соединений, комплексообразователь и лиганды.

б) Определите заряд комплекса, степень окисления и координационное число комплексообразователя.

в) Какие из соединений содержат катионный комплекс, какие -анионный и какие комплексы электронейтральны?

г) Приведите названия соединений.

**Задача 2.** Для определения состава внутренней и внешней сферы комплексных соединений проводят качественные реакции на составляющие их ионы и молекулы. Если комплекс достаточно устойчив, то его составные части теряют способность к реакциям, характерным для них в свободном состоянии в растворе. Ионы же, составляющие внешнюю сферу комплексного соединения, в растворе свободны и легко обнаруживаются с помощью качественных реакций.

Для кобальта (III) известны соединения состава:  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ , в которых координационное число Co (III) равно 6. При действии раствора  $\text{AgNO}_3$  на растворы, содержащие 1 моль одного из этих соединений, обнаружено следующее. Из первых двух растворов осаждается 3 моль, из третьего - 2 моль, из четвертого - 1 моль хлорид-ионов.

а) Каков состав координационной сферы комплексообразователя и каково координационное строение этих соединений?

б) Напишите уравнения распада этих соединений на ионы в растворе.

в) Приведите названия рассматриваемых комплексных соединений.

**Задача 3.** Среди физико-химических методов исследования комплексных соединений широко применяется для намерения молярной электрической проводимости растворов. Обычно определяют проводимость миллимолярных растворов. Если 1 моль соединения распадается на 2 моль ионов, то молярная электрическая проводимость такого раствора составляет примерно 100, на 3 моль ионов около 250, на 4 моль - около 400, на 5 моль - около 500  $\text{См} \cdot \text{см}^2$ .

На рис. 1 приведены результаты измерения электрической проводимости растворов ряда соединений платины (IV).

а) Каково координационное строение соединений?

б) Приведите названия соединений.

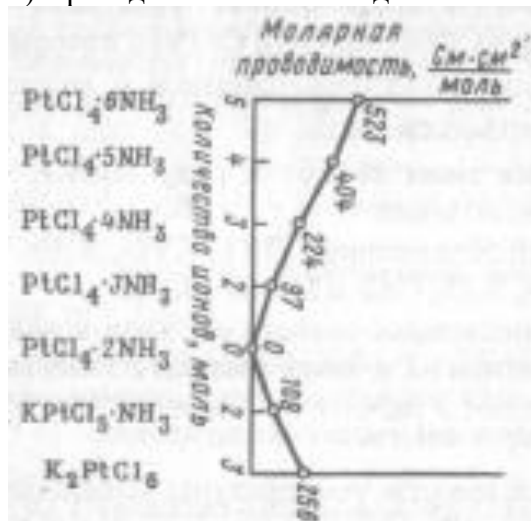


Рис. 1 Молярная электрическая проводимость растворов комплексных соединений платины (IV)

#### Экспериментальная часть:

**Опыт 1.** Получение хромокалиевых квасцов (тяга). Хромокалиевые квасцы могут быть получены восстановлением дихромата (VI) калия этиловым спиртом в присутствии серной кислоты.

Составьте уравнение реакции, учитывая, что спирт окисляется до альдегида.

В стакан на 50 мл поместить 25 мл 10%-го раствора  $K_2Cr_2O_7$ , небольшими порциями при непрерывном помешивании и охлаждении раствора (льдом или током холодной воды) добавьте 10 мл концентрированной  $H_2SO_4$  (пл. 1,84).

После этого прибавляйте по каплям при перемешивании этиловый спирт, пока раствор не приобретет темно-фиолетовую окраску. Следите за тем, чтобы температура не доходила до 40 °С. Об окончании реакции судят по прекращению образования уксусного альдегида (по запаху).

Раствор оставьте до следующего занятия. Выпавшие кристаллы следует отсосать на воронке Бюхнера и высушить между листами фильтровальной бумаги. Отметьте окраску и форму кристаллов. Докажите, что в состав полученных кристаллов входят ионы  $K^+$  (по окрашиванию пламени),  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  и  $SO_4^{2-}$ .

**Опыт 2.** Образование аквааминокомплексов хрома (III). К раствору  $CrCl_3$  прилейте насыщенный раствор  $NH_4Cl$  и раствор аммиака. Объясните изменение окраски раствора.

#### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4 (4 часа)

### ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ (ВС). ОПИСАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА, РУТЕНИЯ ОСМИЯ, КОБАЛЬТА, РОДИЯ И ИРИДИЯ С ПОЗИЦИЙ ТЕОРИИ ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ (ВС)

#### Вопросы:

1. Теория валентных связей. Основные положения теории валентных связей для объяснения образования и строения комплексных соединений.
2. Донорно-акцепторный механизм образования связи. Пространственная конфигурация комплексов. Координационное число центрального атома и пространственная конфигурация комплекса (тип полиэдра).
3. Гибридизация атомных орбиталей центрального атома (иона) и пространственная конфигурация комплекса. Объясните склонность d-элементов образовывать комплексные соединения?
4. Какие полиэдры и типы гибридизации орбиталей отвечают координационному числу комплексообразователя 2, 4, 6?
5. Описание комплексных соединений железа, рутения осмия, кобальта, родия и иридия с позиций теории валентных связей (ВС).

#### Учебные задачи 3:

**Задача 1.** Приведены примеры диамагнитных комплексов:

- а)  $[Cu(NH_3)_2]^+$ ,  $[AgBr_2]^-$ ,  $[Au(CN)_2]^-$ .
- б)  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ ,  $[Hg(CN)_4]^{2-}$ .
- в)  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Pt(NH_3)_2Cl]_0$ ,  $[PdCl_4]^{2-}$ .
- г)  $[AuCl_4]^-$ ,  $[AuBr_4]^-$ .
- д)  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ,  $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ .
- е)  $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ ,  $[Pt(NH_3)_2Cl_4]_0$ ,  $[PtCl_6]^{2-}$ .

а) Определите степень окисления и электронную конфигурацию комплексообразователей.

б) Какой тип гибридизации можно приписать орбиталям центрального атома, принимающим участие в образовании связи, и какова пространственная конфигурация комплексов данного ряда?

в) Полученные данные сведите в таблицу:

Степень окисления центрального атома	Электронная конфигурация центрального атома	Координационное число центрального атома	Тип гибридизации орбиталей центрального атома	Пространственная конфигурация комплекса	Примеры соединений

--	--	--	--	--	--

г) Какие пространственные конфигурации комплексов могут соответствовать диамагнитным ионам с конфигурацией  $d^{10}$ ,  $d^8$ ,  $d^6$ .

**Задача 2.** Составьте формулы и приведите названия комплексных ионов хрома (III), если координационное число его равно 6, а лигандами являются молекулы  $H_2O$ ,  $NH_3$  и ионы  $F^-$ ,  $OH^-$ .

а) Составьте уравнения реакций взаимодействия гидроксида хрома (III) с кислотами и щелочами в растворах. Присутствие каких ионов способствует образованию катионных аквакомплексов, анионных гидроксокомплексов?

б) Используя метод ВС, объясните строение этих комплексов, если они содержат по три непарных электрона.

**Опыт 1. Образование катионных аквакомплексов и анионных гидроксокомплексов хрома (III).** Получите гидроксид хрома (III) и исследуйте его кислотно-основные свойства. Составьте уравнения реакций.

**Задача 3.** С помощью каких реакций можно превратить амфотерный гидроксид цинка в аква- и гидроксокомплексы  $Zn$ ? Опишите их строение, если координационное число  $Zn$  равно 4.

**Опыт 2. Образование катионных аквакомплексов и анионных гидроксокомплексов цинка.** Получите гидроксид цинка и исследуйте его кислотно-основные свойства. Составьте уравнения реакций.

**Задача 4.** а) Объясните строение аминоккомплексов  $Zn$  и  $Ag$ , если координационные числа последних равны 4 и 2 соответственно.

б) По какой реакции можно получить аммиакаты?

**Опыт 3. Образование аминоккомплексов  $Zn$  и  $Ag$ .** К растворам солей  $Zn$  и  $Ag$  добавляйте по каплям раствор аммиака. Объясните образование осадков и их растворение в избытке раствора аммиака. Сравните отношение полученных растворов и растворов солей  $Zn$  и  $Ag$  к действию щелочи. Дайте объяснения.

**Задача 5.** а) Опишите образование и строение йодидного комплекса ртути (II), если координационное число ее равно 4. Назовите комплекс.

б) По какой реакции можно получить данный комплекс?

**Опыт 4. Получение тетраиодогидраргират(II)-комплекса.** К раствору  $Hg(NO_3)_2$  по каплям прибавьте концентрированный раствор  $KI$ . Объясните образование осадка. Проверьте, образуется ли осадок при действии на полученный раствор щелочи. Для сравнения проверьте взаимодействие  $Hg(NO_3)_2$  со щелочью. Составьте уравнения реакций

**Задача 6.** Напишите уравнение реакции получения и опишите строение иона  $[AgCl_2]$ . Назовите соединение.

**Опыт 5. Образование дихлороаргентат (I) - комплекса.** Исходя из растворов нитрата серебра и хлорида натрия, получите по обменной реакции хлорид серебра. На осадок подействуйте насыщенным раствором хлорида натрия. Составьте уравнения реакций.

Сравните отношение полученного раствора и раствора нитрата серебра к щелочи.

#### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5 (4 часа)

### ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ. ОПИСАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОЗИЦИЙ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ (ТКП)

#### Вопросы:

1. Основные положения Теории кристаллического поля. Расщепление d-уровня в поле лигандов. Параметр расщепления. Низко- и высокоспиновые комплексы.
2. Лиганды сильного и слабого поля.

3. Пара- и диамагнитные комплексы. Спектрохимический ряд лигандов. Распределите важнейшие лиганды в спектрохимический ряд.

4. Объяснить расщепление энергетического  $d$ -уровня в поле лигандов. Составить энергетическую диаграмму расщепления  $d$ -уровня в октаэдрическом и тетраэдрическом полях лигандов.

5. Распределите электроны иона комплексообразователя по орбиталям в случае высоко- и низкоспинового комплексов.

6. Проанализируйте влияние на значение параметра расщепления заряда иона комплексообразователя и природы лигандов.

#### Учебные задачи 4:

**Задача 1.** Сформулируйте основные положения теории кристаллического поля.

а) Покажите, почему и как снимается вырождение  $d$ -уровня в октаэдрическом поле лигандов.

б) Постройте диаграмму энергетических уровней и покажите как заселены  $d$ -орбитали иона-комплексообразователя в следующих случаях:  $d^4$ , октаэдрическое поле; низкоспиновый комплекс;  $d^7$ , октаэдрическое поле, высокоспиновый комплекс.

**Задача 2.** Покажите, почему и как расщепляется энергетический  $d$ -уровень в тетраэдрическом поле лигандов.

Распределите  $d$ -электроны по  $d$ -орбиталям иона-комплексообразователя в тетраэдрическом поле в случае высоко- и низкоспинового комплексов.

**Задача 3.** Приведите энергии расщепления  $d$ -уровня никеля (II) для его октаэдрических комплексов:  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{NiF}_6]^{4-}$ ,  $[\text{NiCl}_6]^{4-}$  (см. приложение 14).

Расположите лиганды в ряд по мере возрастания способности к расщеплению  $d$ -уровня и сопоставьте его со спектрохимическим рядом лигандов.

**Задача 4.** Приведите энергии расщепления  $d$ -уровня иона  $\text{Co}^{3+}$  в комплексах  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ , и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (см. приложение 14) и энергию спаривания  $d$ -электронов (энергию межэлектронного отталкивания) иона  $\text{Co}^{3+}$ .

а) Распределите  $d$ -электроны по орбиталям иона  $\text{Co}^{3+}$ , находящегося в октаэдрическом поле ионов  $\text{F}^-$  и молекул  $\text{NH}_3$ .

б) Чем объясняется различие свойств рассматриваемых комплексов? Какие это комплексы - высоко- или низкоспиновые, пара- или диамагнитные?

**Задача 5.** а) Постройте график и объясните ход изменения в ряду  $\text{Ca}^{2+}-\text{Zn}^{2+}$  радиуса ионов (см. приложение 7), исходя из характера распределения электронов по верхним и нижним  $d$ -орбиталям ионов в октаэдрическом окружении слабого поля.

б) По данным приложения 17 постройте график изменения в ряду  $\text{Ca}^{2+}-\text{Zn}^{2+}$  энтальпии гидратации. Объясните ход кривой, имея в виду, что при гидратации эти ионы образуют октаэдрические аквакомплексы  $[\text{Э}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

**Задача 6.** В ряду однотипных комплексов  $3d$ -,  $4d$ - и  $5d$ -элементов энергия расщепления увеличивается, например:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (273 кДж/моль) -  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (407 кДж/моль) -  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (477 кДж/моль).

а) Объясните этот факт.

б) Приведите значения энергии расщепления для ионов  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ . Объясните различие значений  $\Delta$ .

**Задача 7.** Постройте энергетическую диаграмму  $d$ -орбиталей иона  $\text{Ti}^{3+}$  для комплекса  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

а) На какую орбиталь возможен переход электрона при возбуждении - поглощении света?

б) Какова окраска иона  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , если электронный переход отвечает поглощению энергии  $\Delta = 2.48$  эВ? Рассчитайте длину волны поглощаемого света, по приложению 15 установите окраску комплекса.

в) Почему соединения ионов  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  бесцветны?

**Опыт 6.** Влияние электронной конфигурации комплексообразователя на окраску комплекса. В сильно подкисленный раствор соединения титана (IV) внесите гранулу цинка. Объясните изменение окраски раствора, имея в виду, что соединение титана (IV) превращается в соединение титана (III) – аквакомплекс  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

**Задача 8.** Почему безводный сульфат меди (II), медный купорос и аммиакат меди (II) имеют разную окраску?

**Опыт 7.** Влияние природы лиганда на окраску комплексов. Безводный сульфат меди (II) растворите в воде. К полученному раствору прилейте раствор аммиака. Объясните выделение теплоты при растворении  $\text{CuSO}_4$  и изменение окраски.

**Опыт 8.** Сравнение окраски безводных солей и кристаллогидратов. В тигле нагрейте кристаллогидраты  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoHCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и получите безводные соли. После охлаждения к солям прилейте по каплям воду. Объясните условия превращения кристаллогидратов в безводные соли и наоборот. Объясните, почему изменяется окраска исследуемых веществ при нагревании и при растворении.

#### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6 (4 часа)

### ТЕОРИЯ ПОЛЯ ЛИГАНДОВ. ОПИСАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ, ВАНАДИЯ, НИОБИЯ И ТАНТАЛА С ПОЗИЦИЙ ТЕОРИИ ПОЛЯ ЛИГАНДОВ

#### Вопросы:

1. Теория поля лигандов. Многоцентровые связи в металлоорганических  $\pi$ -комплексах переходных элементов. Основы теории поля лигандов.
2. Расщепление уровней  $d$ -орбиталей металла при тетраэдрическом, октаэдрическом и плоско-квадратном окружении.
3. Дативное и донорно-акцепторное взаимодействие. Магнитные свойства комплексов.
4. Правило “эффективного атомного номера”.
5. Эффект Яна-Теллера.
6. Описание комплексных соединений титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия и тантала с позиций теории поля лигандов.

#### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7 (4 часа)

### МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

#### Вопросы:

1. Механизмы реакций с участием комплексных соединений.
2. Лабильные и инертные комплексы
3. Реакции замены металла на металл и обмена радикалами в металлоорганических соединениях.
4. Обмен радикалами между соединениями одного металла. Ртутноорганические соединения.
5. Одно-, двух-, трех- и четырехалкильный обмены.
6. Обмен радикалами между соединениями других металлов, кроме ртути.
7. Обмен радикалами между соединениями разных металлов.
8. Протодеметаллирование.
9. Протодеметаллирование соединений элементов IV группы.
10. Протолиз связи переходный металл–углерод.
11. Галлоиддеметаллирование.
12. Сопряженное металлизирование кратных связей.

#### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8 (4 часа)

## ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (МО). ОПИСАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОЗИЦИЙ ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (МО)

### Вопросы:

1. Теория молекулярных орбиталей. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей комплекса. Связывающая, разрыхляющая, несвязывающая орбитали, условия их образования.

2. Молекулярные орбитали  $\sigma$ - и  $\pi$ -типа, условия их образования классификация лигандов по способности к донорно- акцепторному и дативному взаимодействиям.

3. Схемы перекрывания  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталей центрального атома и групповых орбиталей лигандов линейного и октаэдрического комплексов без  $\pi$ -связывания.

4. Распределение электронов по молекулярным орбиталям высоко- и низкоспиновых комплексов. Объяснить способность лигандов к донорно-акцепторному и дативному взаимодействию и влияние их природы на параметр расщепления.

5. Объяснить влияние характера распределения электронов по молекулярным орбиталям на пара- и диамагнитные свойства комплексов, их окраску, прочность связи комплексообразователь-лиганд.

6. Сравнить достоинства и недостатки теорий ВС, КП и МО применительно к комплексам.

### Учебные задачи 5:

**Задача 1.** Рассмотрите теорию молекулярных орбиталей применительно к описанию комплексных соединений.

а) Приведите схемы перекрывания  $s$ - и  $p$ - орбиталей центрального атома и групповых орбиталей лигандов для линейного комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .

б) Постройте приближенную энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей для этого комплекса.

в) Сопоставьте описание комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  с позиции теории МО и ВС.

**Задача 2.** Сформулируйте метод ЛКАО - МО применительно к октаэдрическим комплексам без  $\pi$ -связывания.

а) Приведите схемы перекрывания валентных орбиталей нейтрального атома и групповых орбиталей лигандов для октаэдрического комплекса без  $\pi$ -связывания.

б) Постройте приближенную энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей для октаэдрического комплекса без  $\pi$ -связывания.

**Задача 3.** Сопоставьте теорию молекулярных орбиталей, валентных связей и кристаллического поля применительно к диамагнитному комплексу  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  октаэдрического строения.

**Задача 4.** Изобразите типы  $\pi$ -перекрывания  $\pi_d$ -орбиталей центрального атома октаэдрического комплекса с подходящими по симметрии групповыми орбиталями лигандов.

**Задача 5.** а) По какому принципу различают  $\pi$ -донорно-акцепторное и  $\pi$ -дативное взаимодействие центрального атома и лиганда в комплексе?

б) Как влияет на значение параметра расщепления  $\Delta$  комплекса возможность проявления между комплексообразователем и лигандами  $\pi$ -донорно-акцепторного и  $\pi$ -дативного взаимодействия?

**Задача 6.** Классифицируйте лиганды по их способности проявлять  $\sigma$ -донорные,  $\pi$ -донорные,  $\pi$ -акцепторные свойства. К какому типу относятся лиганды  $\text{NH}_3$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ?

**Задача 7.** Исходя из способности лигандов проявлять электронодонорные и электроноакцепторные свойства, объясните порядок расположения в спектрохимическом ряду лигандов  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Задача 8.** Экспериментально показано, что октаэдрический комплекс  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  диамагнитен.

а) Какие типы донорно-акцепторного взаимодействия возможны между ионом  $\text{Co}^{3+}$  и ионами  $\text{CN}^-$ ?

б) Что можно сказать о порядке химической связи  $\text{Co}^{3+}$ - $\text{CN}^-$  и почему комплекс  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  отличается особой устойчивостью?

#### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №9 (4 часа)

### ОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

#### Вопросы:

1. Природа химической связи в металлоорганических комплексах переходных металлов.
2. Связь формальной степени окисления с электронной конфигурацией d-подуровня
3.  $\pi$ -Связи в металлоорганических комплексах переходных металлов.
4. Методы получения органических соединений переходных металлов
5.  $\sigma$ -Комплексы. Реакции металлирования и переметаллирования.
6. Реакции нуклеофильного замещения комплексных анионов с алкилгалогенидами и другими электрофилами.
7. Реакции окислительного присоединения.
8. Реакции присоединения к координированным моно- и диоксидам углерода, изоцианидам, изоцианатам и карбенам.
9. Реакции присоединения к координированным олефинам, диенам и ацетиленам.
10. Сочетание лигандов, связанных  $\pi$ -связью.

#### 4. Соединения Cr(III), Mo(III) и W(III)

1. Вычислите энергию стабилизации кристаллическим полем лигандов (в единицах  $\Delta$ ) для высокоспинового иона Cr(III) в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении. Какая координация - тетраэдрическая или октаэдрическая наиболее благоприятна для Cr(III) в его соединениях?

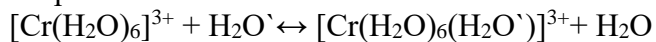
а) Объясните строение комплексов (структурных единиц) Cr(III) с позиций теории валентных связей.

б) Какие молекулярные орбитали занимают электроны октаэдрических комплексов Cr(III)? Приведите электронную конфигурацию аква-, хлоро-, циано-, фторо-, гидроксо-, амино-, бромо- и тиоцианатоккомплексов хрома (III).

в) Какие это комплексы - пара- или диамагнитные?

г) Составьте уравнения реакций получения указанных комплексов.

17. Известно, что обмен лигандных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  иона  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  на молекулы воды из раствора



происходит примерно в 2500 раз медленнее, чем аналогичный обмен для иона  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

а) Укажите, какой из этих аквакомплексов является инертным, а какой - лабильным.

б) Объясните различие реакционной способности комплексов Cr(III) и Cr(II).

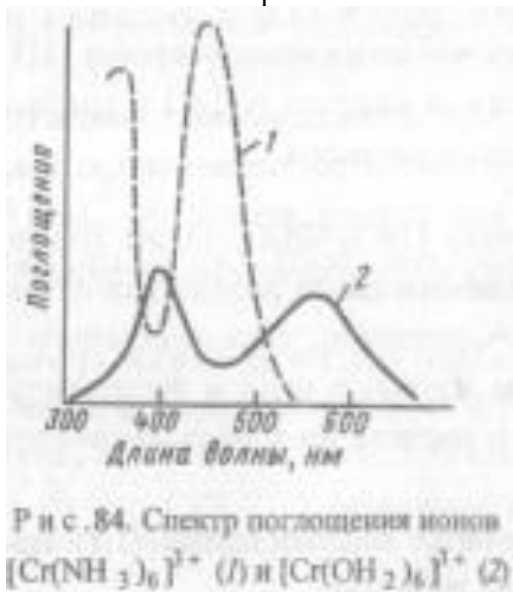
18. На рис. 84 представлены спектры поглощения комплексных ионов  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  и  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

а) Определите их окраску, если длина волны, соответствующая максимуму поглощения, составляет 463 и 351 нм для гексаамминокомплекса; 574 и 407 нм - для гексааквакомплекса хрома (III).

б) Объясните смещение максимумов поглощения в спектре аквакомплекса в длинноволновую область по сравнению с амминокомплексом.



в) Почему при постепенной замене молекул  $\text{NH}_3$  молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  окраска комплексов хрома (III) изменяется от желтой к фиолетовой?



г) Результаты рентгеноструктурного анализа квасцов показали, что их структура  $[\text{Э}^{\text{I}}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Э}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2$  ( $\text{Э}^{\text{I}}$  - щелочной металл,  $\text{Э}^{\text{III}}$  – Cr, Al, Fe, V, Ti). Какую окраску должны иметь хромовые квасцы?

19. Известны три изомера состава  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Один изомер фиолетового цвета, два других - зеленого цвета различных оттенков. При действии на растворы фиолетового, светло-зеленого и темно-зеленого изомеров раствором  $\text{AgNO}_3$  в осадок выделяются соответственно 3, 2 и 1 моль  $\text{AgCl}$  в расчете на 1 моль соответствующих кристаллогидратов.

а) К какому типу изомерии относится данный пример? Укажите состав внутренней и внешней сфер изомеров.

б) Почему изомеры имеют разную окраску?

**Опыт 8.** Получение гидратных изомеров хрома (III). Влияние природы лиганда на окраску комплекса. Фиолетовый раствор гексааквахлорида хрома (III) нагревайте до изменения окраски. Отметьте постепенное восстановление цвета раствора при его охлаждении.

**Опыт 9.** Пассивирование металлов в растворе дихромата (VI) калия. Две алюминиевые пластины очистите наждачной бумагой и обезжирьте в спирте. Одну из пластинок опустите на 5 мин в 10%-й раствор дихромата (VI) калия, раствор слейте и пластинку промойте водой.

Испытайте отношение обеих пластинок к разбавленной соляной кислоте. Объясните разную химическую активность алюминиевых пластинок.

1. Опишите строение пероксокомплексов хрома состава  $\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{L}$  (L - молекула эфира или  $\text{OH}^-$ -ион). Составьте уравнения реакций их образования и разложения водой.

**Опыт 10.** Образование оксопероксида хрома (VI)  $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ . Реакция открытая хрома (VI). К 1-2 мл раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  прилейте несколько капель разбавленной серной кислоты, 2 мл эфира и сильно взболтайте. Затем прибавьте несколько капель раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  или  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Смесь осторожно перемешайте. Объясните окраску эфирного слоя, постепенное изменение окраски водной фазы и выделение газа.

1. Объясните следующие наблюдения и напишите уравнения реакций.

При добавлении к раствору соединения Cr (III) щелочи выделяется серо-синий осадок, который действием избытка щелочи переходит в раствор телесного цвета. Добавление к последнему брома при нагревании меняет его окраску на желтую.

Действие на желтый раствор разбавленной кислоты переводит окраску в оранжевую. Если затем прилить сероводородной воды, появляется желтый осадок, а раствор

становится зеленого цвета. После фильтрования и добавления кислоты и гранул металлического цинка (без доступа воздуха) окраска раствора переходит в синюю. На воздухе же раствор постепенно снова приобретает зеленую окраску.

2. Объясните и проиллюстрируйте уравнениями реакций процессы, которые имеют место при получении  $K_2Cr_2O_7$  в промышленности.

Хромистый железняк спекают с содой при 1000-1300 °С на воздухе. Возникает расплав желто-бурого цвета, в результате выщелачивания которого образуется желтый раствор, а подкисление последнего меняет окраску раствора на оранжевую. При добавлении хлорида калия к охлаждаемому раствору выпадают оранжево-красные кристаллы.

3. При получения металлического хрома используют оксид хрома (III). Последний получают по следующей схеме. Хромистый железняк спекают с содой в присутствии кислорода воздуха. Образовавшийся хромат натрия растворяют в воде, переводят в дихромат натрия, а его восстанавливают углем до оксида хрома (III). Составьте уравнение реакций, лежащих в основе описанных операций.

4. Металлический вольфрам получают восстановлением оксида вольфрама (VI) водородом. Для получения  $WO_3$  из вольфрамита проводят следующие операции: спекают вольфрамит с содой в присутствии кислорода воздуха с образованием вольфрамата натрия, оксида железа (III),  $Mn_3O_4$ ; вольфрамат натрия отделяют от других продуктов растворением в воде и переводят в вольфрамовую кислоту, которую прокаливают до  $WO_3$ . Составьте уравнения реакций, отвечающих описанным операциям.

5. Оксид молибдена (VI) в технике получают обжигом молибденита на воздухе. Составьте уравнение этого процесса.

6. а) Какова электронная конфигурация иона  $Mn^{2+}$  и какое координационное число наиболее характерно для  $Mn(II)$  в соединениях? При обосновании ответа приведите схему распределения валентных электронов иона  $Mn^{2+}$  по d-орбиталям в поле октаэдрического окружения лигандов.

б) Какая структурная единица наиболее характерна для соединений  $Mn(II)$ ? Опишите строение кристаллов  $MnO$ ,  $MnS$ ,  $MnF_2$ , и  $MnCl_2$ ,  $Mn(OH)_2$ .

в) Из каких структурных единиц построены кристаллы  $MnSO_4 \cdot 6H_2O$ ;  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ;  $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ;  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ ?

7. Приведите электронные конфигурации октаэдрических аква-, фторо-, хлоро-, цианокомплексов марганца (II).

а) Какие из этих комплексов высоко-, а какие низкоспиновые?

б) Составьте уравнения реакций образования аквакомплексов марганца (II) при взаимодействии металлического марганца, оксида марганца (II) и карбоната марганца (II) с разбавленными кислотами.

в) Составьте уравнения реакций образования анионных фторо-, хлоро-, цианокомплексов марганца (II), исходя из раствора, содержащего ионы  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ . Каково поведение указанных анионных комплексов при разбавлении раствора?

## 6 ДИДАКТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ (САМОКОНТРОЛЯ) УСВОЕННОГО МАТЕРИАЛА

### 6.1. Оценочные средства, показатели и критерии оценивания компетенций

Индекс компетенции	Оценочное средство	Показатели оценивания	Критерии оценивания сформированности компетенций
ПК-3	Отчет по лабораторной работе, устный ответ на лабораторном	Низкий – неудовлетворительно	ставится, если допущены существенные ошибки (в ходе эксперимента, в объяснении, в оформлении работы, по технике безопасности, в работе с веществами и приборами), которые не

	занятия		исправляются даже по указанию преподавателя.	
		Пороговый – удовлетворительно	ставится, если допущены одна-две существенные ошибки (в ходе эксперимента, в объяснении, в оформлении работы, по технике безопасности, в работе с веществами и приборами), которые исправляются с помощью преподавателя.	
		Базовый – хорошо	а) работа выполнена правильно, без существенных ошибок, сделаны выводы; б) допустимы: неполнота проведения или оформления эксперимента, одна-две несущественные ошибки в проведении или оформлении эксперимента, в правилах работы с веществами и приборами	
		Высокий – отлично	а) работа выполнена полно, правильно, без существенных ошибок, сделаны выводы; б) эксперимент осуществлен по плану с учетом техники безопасности и правил работы с веществами и приборами; в) имеются организационные навыки (поддерживается чистота рабочего места и порядок на столе, экономно используются реактивы).	
	Контрольная работа	Низкий – неудовлетворительно	допустил число ошибок и недочетов превосходящее норму, при которой может быть выставлена оценка «3»	
		Пороговый – удовлетворительно	если студент правильно выполнил не менее половины работы или допустил: не более двух грубых ошибок; или не более одной грубой и одной негрубой ошибки и одного недочета; или не более двух-трех негрубых ошибок; или одной негрубой ошибки и трех недочетов; или при отсутствии ошибок, но при наличии четырех-пяти недочетов.	
		Базовый – хорошо	студент выполнил работу полностью, но допустил в ней: не более одной негрубой ошибки и одного недочета или не более двух недочетов	
		Высокий – отлично	работа выполнена без ошибок, указаны все расчетные формулы, единицы измерения, без ошибок выполнены математические расчеты	
	ПК - 3	Тест	Низкий – до 60 баллов (неудовлетворительно)	за верно выполненное задание тестируемый получает максимальное количество баллов, предусмотренное для этого задания, за неверно выполненное – ноль баллов. После прохождения теста суммируются результаты выполнения всех заданий. Подсчитывается процент правильно выполненных заданий теста, после чего этот процент переводится в оценку, руководствуясь указанными критериями оценивания.
			Пороговый – 61-75 баллов (удовлетворительно)	
Базовый – 76-84 баллов (хорошо)				
Высокий – 85-100				

		баллов (отлично)	
ПК-4	Отчет по лабораторной работе, устный ответ на лабораторном занятии	Низкий – неудовлетворительно	ставится, если допущены существенные ошибки (в ходе эксперимента, в объяснении, в оформлении работы, по технике безопасности, в работе с веществами и приборами), которые не исправляются даже по указанию преподавателя.
		Пороговый – удовлетворительно	ставится, если допущены одна-две существенные ошибки (в ходе эксперимента, в объяснении, в оформлении работы, по технике безопасности, в работе с веществами и приборами), которые исправляются с помощью преподавателя.
		Базовый – хорошо	а) работа выполнена правильно, без существенных ошибок, сделаны выводы; б) допустимы: неполнота проведения или оформления эксперимента, одна-две несущественные ошибки в проведении или оформлении эксперимента, в правилах работы с веществами и приборами
		Высокий – отлично	а) работа выполнена полно, правильно, без существенных ошибок, сделаны выводы; б) эксперимент осуществлен по плану с учетом техники безопасности и правил работы с веществами и приборами; в) имеются организационные навыки (поддерживается чистота рабочего места и порядок на столе, экономно используются реактивы).
ПК-4	Тест	Низкий – до 60 баллов (неудовлетворительно)	за верно выполненное задание тестируемый получает максимальное количество баллов, предусмотренное для этого задания, за неверно выполненное – ноль баллов. После прохождения теста суммируются результаты выполнения всех заданий. Подсчитывается процент правильно выполненных заданий теста, после чего этот процент переводится в оценку, руководствуясь указанными критериями оценивания.
		Пороговый – 61-75 баллов (удовлетворительно)	
		Базовый – 76-84 баллов (хорошо)	
		Высокий – 85-100 баллов (отлично)	
ПК-3, ПК-4	Учебные задачи	Низкий – неудовлетворительно	допустил число ошибок и недочетов превосходящее норму, при которой может быть выставлена оценка «2»
		Пороговый – удовлетворительно	студент правильно выполнил не менее половины работы или допустил: не более двух грубых ошибок; или не более одной грубой и одной негрубой ошибки и одного недочета; или не более двух-трех негрубых ошибок; или одной

			негрубой ошибки и трех недочетов; или при отсутствии ошибок, но при наличии четырех-пяти недочетов.
		Базовый – хорошо	студент выполнил работу полностью, но допустил в ней: не более одной негрубой ошибки и одного недочета или не более двух недочетов
		Высокий – отлично	работа выполнена без ошибок, указаны все расчетные формулы, единицы измерения, без ошибок выполнены математические расчеты

## 6.2 Промежуточная аттестация студентов по дисциплине

Промежуточная аттестация является проверкой всех знаний, навыков и умений студентов, приобретённых в процессе изучения дисциплины. Формой промежуточной аттестации по дисциплине является зачёт.

Для оценивания результатов освоения дисциплины применяется следующие критерии оценивания.

### Критерии оценивания устного ответа на зачете

**Оценка «зачтено»** выставляется студенту, если:

1. вопросы раскрыты, изложены логично, без существенных ошибок;
2. показано умение иллюстрировать теоретические положения конкретными примерами;
3. продемонстрировано усвоение ранее изученных вопросов, сформированность компетенций, устойчивость используемых умений и навыков.

Допускаются незначительные ошибки.

**Оценка «не зачтено»** выставляется, если:

1. не раскрыто основное содержание учебного материала;
2. обнаружено незнание или непонимание большей или наиболее важной части учебного материала;
3. допущены ошибки в определении понятий, которые не исправлены после нескольких наводящих вопросов;
4. не сформированы компетенции, умения и навыки.

## 6.3 Типовые контрольные задания или иные материалы, необходимые для оценки результатов освоения дисциплины

### КОМПЛЕКТ ЗАДАНИЙ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

**Контрольная работа 1:** Описание комплексных соединений переходных металлов с позиций теории кристаллического поля (ТКП).

#### Вариант 1.

1. Назовите следующие соединения:

а)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ ; б)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ ; в)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$

2. Циклопентадиенилнатрий (избыток) введите в реакцию с пентахлоридом ниобия. На полученное соединение последовательно подействуйте хлористым водородом, фениллитием, оксидом углерода (СО). Назовите полученные соединения.

3. Из хлорида кобальта получите этил(тетракарбонил)кобальт.

4. Получите дигидридбис( $\eta^5$ -циклопентадиенил)цирконий из тетрахлорида циркония.

- Из циклопентадиена получите ( $\eta^5$ -циклопентадиенил)нитрозилникеля.
- Из треххлористого висмута получите трицимантренилвисмут.

### Вариант 2.

- Приведите схему получения соли Цейзе.
- Приведите схему получения иодида триметилплатины.
- Приведите схему получения диметилтитаноцена.
- Приведите способ синтеза бис(бензол)хрома.

### Вариант 3.

- Приведите схему получения гидрида ( $\eta^5$ -циклопентадиенил)трикарбонилмолибдена.
- Приведите схему получения бис(толуол)титана.
- Приведите схему получения ацилпентакарбонила марганца.
- Приведите схему получения реактива Гилмана.

**Контрольная работа 2:** Описание комплексных соединений переходных металлов с позиций теории валентных связей (ВС).

1. а) Какова электронная конфигурация иона  $Mn^{2+}$  и какое координационное число наиболее характерно для Mn (II) в соединениях? При обосновании ответа приведите схему распределения валентных электронов иона  $Mn^{2+}$  по d-орбиталям в поле октаэдрического окружения лигандов.

б) Какая структурная единица наиболее характерна для соединений Mn(II)? Опишите строение кристаллов  $MnO$ ,  $MnS$ ,  $MnF_2$ , и  $MnCl_2$ ,  $Mn(OH)_2$ .

в) Из каких структурных единиц построены кристаллы  $MnSO_4 \cdot 6H_2O$ ;  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ;  $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ;  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ ?

2. Приведите электронные конфигурации октаэдрических аква-, фторо-, хлоро-, цианокомплексов марганца (II).

а) Какие из этих комплексов высоко-, а какие низкоспиновые?

б) Составьте уравнения реакций образования аквакомплексов марганца (II) при взаимодействии металлического марганца, оксида марганца (II) и карбоната марганца (II) с разбавленными кислотами.

в) Составьте уравнения реакций образования анионных фторо-, хлоро-, цианокомплексов марганца (II), исходя из раствора, содержащего ионы  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ . Каково поведение указанных анионных комплексов при разбавлении раствора?

## ВАРИАНТ ТЕСТОВЫХ ЗАДАНИЙ

### Тест

Тест по химии органических соединений переходных элементов

#### Инструкция для студента

Тест содержит 25 заданий, из них 15 заданий – часть А, 5 заданий – часть В, 5 заданий – часть С. На его выполнение отводится 90 минут. Если задание не удаётся выполнить сразу, перейдите к следующему. Если останется время, вернитесь к пропущенным заданиям. Верно выполненное задание части А оценивается в 1 балл, части В – 2 балла, части С – 5 баллов.

### ЧАСТЬ А

К каждому заданию части А даны несколько ответов, из которых только один верный. Выполнив задание, выберите верный ответ и укажите в бланке ответов.

**А1.** Какое из следующих соединений может существовать в оптически активных формах?

Выберите правильный ответ.

- Бис( $\eta^5$ -циклопентадиенил)цирконийдиметил.
- Бромид триметилплатины.
- цис-Диметил(бис(трифенилфосфин)платина).

4. Димер ( $\eta^3$ -аллилпалладийхлорида).

**A2.** На треххлористый ванадий последовательно действовали циклопентадиенилнатрием (избыток), затем хлороформом и метиллитием. Какое соединение получено?

Выберите правильный ответ.

1. Ванадоцен.
2. *Бис*( $\eta^5$ -циклопентадиенил)ванадийхлорид.
3. *Бис*( $\eta^5$ -циклопентадиенил)ванадийдихлорид.
4. ( $\eta^5$ -Циклопентадиенил)ванадийдихлорид.

**A3.** Какое из перечисленных соединений не реагирует с оксидом углерода?

Выберите правильный ответ.

1. *Бис*( $\eta^5$ -циклопентадиенил)дифенилтитан.
2. Ванадоцен.
3. Ферроцен.
4. Кобальтоцен.

**A4.** По какому механизму будет протекать взаимодействие трихлорида золота с бензолом?

Выберите правильный ответ.

1.  $S_N1$ .
2.  $S_N2$ .
3.  $A_N$ .
4.  $S_E$ .

**A5.** С помощью каких химических реакций можно различить кобальтоцен и ванадоцен?

Выберите правильный ответ.

1. Реакция с NaCl.
2. Реакция с HCl.
3. Реакция с оксидом углерода.
4. Реакция с NaCN.

**A6.** В какой из реакций продукты написаны верно?

Выберите правильный ответ.

1. Бутадиен-1,3 +  $Fe(CO)_5 \rightarrow (\eta^4\text{-бутадиен-1,3}) Fe(CO)_4$  .
2. Бутадиен-1,3 +  $Fe(CO)_5 \rightarrow (\eta^4\text{-бутадиен-1,3}) Fe(CO)_3$  .
3. Бутадиен-1,3 +  $Fe(CO)_5 \rightarrow (\eta^4\text{-бутадиен-1,3}) Fe(CO)_2$  .
4. Бутадиен-1,3 +  $Fe(CO)_5 \rightarrow (\eta^4\text{-бутадиен-1,3}) Fe(CO)$  .

**A7.** Какое из перечисленных соединений наиболее реакционноспособно в реакции трихлорида золота с ареном?

Выберите правильный ответ.

1. *n*-Нитрометилбензол.
2. Метилбензол.
3. *m*-Динитробензол.
4. *n*-Бромметилбензол.

**A8.** В какой из реакций продукты написаны верно?

Выберите правильный ответ.

1.  $C_5H_6 + Mo(CO)_6 \rightarrow (\eta^5\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_4 + \frac{1}{2} H_2$ .
2.  $2 C_5H_6 + 2 Mo(CO)_6 \rightarrow (\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_3Mo - Mo(CO)_3(\eta^5\text{-}C_5H_5) + H_2$  .
3.  $C_5H_6 + Mo(CO)_5 \rightarrow (\eta^5\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3 + \frac{1}{2} H_2$  .
4.  $C_5H_6 + Mo(CO)_5 \rightarrow (\eta^5\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_2 + \frac{1}{2} H_2$  .

**A9.** С каким из перечисленных соединений ферроцен даёт продукты замещения водорода ?

Выберите правильный ответ.

1. Иодистый метил.
2. Метилмагниййодид.
3. Бутиллитий.
4. Ацетат ртути.

**A10.** На диферроценилкетон последовательно действовали гидроксиламиноом. Полученное соединение ввели в реакцию с пентафенилсурьмой. Какое соединение получится?

Выберите правильный ответ.

1. Диферроценилтетрафенилсурьмы.
2. Диферроценилоксиматтетрафенилсурьмы.
3. Диферроцениламинотетрафенилсурьма.
4. Диферроценилгидроксилтетрафенилсурьма.

**A11.** Какое из перечисленных соединений не взаимодействует с водой при комнатной температуре?

Выберите правильный ответ.

1. Соль Цейзе.
2. Хромоцен.
3. Дигидридвольфрамоцена.
4. Цимантренилсеребро.

**A12.** Установите строение вещества  $\text{SiC}_3\text{H}_{10}$ , если известно, что оно реагирует с непредельными соединениями и бис(триэтилгермил)ртутью, а при нагревании с кислородом образует соединение  $\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}$ .

Выберите правильный ответ.

1. метилэтилсилан.
2. пропилсилан.
3. триметилсилан.
4. изопропилсилан.

**A13.** Для какого из приведённых ниже соединений реакции аурирования протекают с наибольшей скоростью?

Выберите правильный ответ.

1. Толуол.
2. Нитробензол.
3. Бензальдегид.
4. Бутан.

**A14.** Какой из ниже перечисленных реагентов будет способствовать превращению  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  в  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ ?

Выберите правильный ответ.

1.  $\text{H}_2$
2.  $\text{Fe} + \text{LiAlH}_4$ .
3.  $\text{Li}_2\text{H}$ .
4.  $\text{AlH}_4$ .

**A15.** Каким методом можно очистить диферроценилсурьму от примеси ферроценилмеркурхлорида?

Выберите правильный ответ.

1. Действием бромной воды.
2. Реакцией с водным раствором перманганата калия.
3. Обработкой смеси фениллитием.
4. Перекристаллизацией из гексана.

### **ЧАСТЬ В**

**Будьте внимательны! Задания части В могут быть трёх типов:**

1. задания, содержащие несколько верных ответов;
2. задания на установление соответствия;



**3. задания, в которых ответ должен быть дан в виде числа, слова, символа.**

**В1.** Расположите в ряд по упрочению химической связи М-С следующие соединения:

1.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ ,
2.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ ,
3.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ ,

**В2.** Расположите в порядке увеличения активности в реакции расщепления связи Э-С хлороводородом следующие соединения:

1. трифенилбор;
2. трифенилалюминий;
3. трифенилхром,
4. трифенилталлий.

**В3.** Какие из перечисленных ниже соединений могут проявлять оптическую активность:

1. иодид триметилплатины,
2. соль Цейзе,
3. соединение Уилкинсона,
4. гидрид циклопентадиенилтрикарбонилхрома.

**В4.** Расположите в порядке увеличения термической устойчивости следующие вещества:

1. бис(бензол)хром,
2. ферроцен,
3. циклопентадиенилмарганецтрикарбонил,
4. триэтилсурьма,

**В5.** Среди перечисленных соединений укажите те, которые можно восстановить до гидридов:

1. циклопентадиенилмарганецтрикарбонил,
2. диферроценил,
3. диферроценилтитаноцен,
4. хлорид бис(циклопентадиенил)ванадия.

**Часть С**

**Ответы к заданиям части С формулируйте в свободной краткой форме и записывайте в бланк ответов.**

**С1.** Какие реагенты следует использовать для превращения титана в тетрациклопентадиенилтитан. Запишите реагенты в порядке их применения. Укажите условия применения реагентов.

**С2.** Для хрома напишите уравнение реакции с дифенилом. Назовите полученные вещества.

**С3.** Назовите соединение, содержащее калий, платину и хлор, которое взаимодействует со спиртом в воде, а в результате реакции с бутиленом превращается в  $\pi$ -комплекс платины.

**С4.** Дайте определение асимметрического атома платины.

**С5.** Закончите фразу « $\pi$ -комплекс – это.....».

**ВОПРОСЫ К ЗАЧЕТУ**

1. Химическая связь. Ее типы, характеристики.
2. Особенности химии переходных металлов
3. Электронная конфигурация. Атомные радиусы. Энергия ионизации. Электроотрицательность. Координационные числа.
4. Характер химической связи в соединениях. Степени окисления. Магнитные свойства.
5. Простые вещества. Сплавы. Твердые растворы и интерметаллиды.

6. Кислородные соединения. Нестехиометрия. Химия водных растворов. Аквакомплексы

7. Характеризовать состав комплексных соединений. Определить: Комплексообразователь (центральный атом), лиганд, внутренняя и внешняя сфера комплексного соединения, степень окисления и координационное число комплексообразователя.

8. Классифицировать комплексы по характеру заряда и природе лигандов.

9. По степени окисления определять электронную конфигурацию комплексообразователя. Назвать комплексные соединения.

10. По числу свободных валентных орбиталей комплексообразователя определять его координационное число и возможный тип гибридизации валентных орбиталей.

11. Теория валентных связей. Основные положения теории валентных связей для объяснения образования и строения комплексных соединений.

12. Донорно-акцепторный механизм образования связи. Пространственная конфигурация комплексов. Координационное число центрального атома и пространственная конфигурация комплекса (тип полиэдра).

13. Гибридизация атомных орбиталей центрального атома (иона) и пространственная конфигурация комплекса. Объясните склонность d-элементов образовывать комплексные соединения?

14. Какие полиэдры и типы гибридизации орбиталей отвечают координационному числу комплексообразователя 2, 4, 6?

15. Основные положения Теории кристаллического поля. Расщепление d-уровня в поле лигандов. Параметр расщепления. Низко- и высокоспиновые комплексы.

16. Лиганды сильного и слабого поля.

17. Пара- и диамагнитные комплексы. Спектрохимический ряд лигандов. Распределите важнейшие лиганды в спектрохимический ряд.

18. Расщепление энергетического d-уровня в поле лигандов. Составить энергетическую диаграмму расщепления d-уровня в октаэдрическом и тетраэдрическом полях лигандов.

19. Распределение электронов иона комплексообразователя по орбиталям в случае высоко- и низкоспинового комплексов.

20. Проанализируйте влияние на значение параметра расщепления заряда иона комплексообразователя и природы лигандов.

21. Теория молекулярных орбиталей. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей комплекса. Связывающая, разрыхляющая, несвязывающая орбитали, условия их образования.

22. Молекулярные орбитали  $\sigma$ - и  $\pi$ -типа, условия их образования классификация лигандов по способности к донорно- акцепторному и дативному взаимодействиям.

23. Схемы перекрывания s-, p- и d-орбиталей центрального атома и групповых орбиталей лигандов линейного и октаэдрического комплексов без  $\pi$ -связывания.

24. Распределение электронов по молекулярным орбиталям высоко- и низкоспиновых комплексов. Объяснить способность лигандов к донорно-акцепторному и дативному взаимодействию и влияние их природы на параметр расщепления.

25. Объяснить влияние характера распределения электронов по молекулярным орбиталям на пара- и диамагнитные свойства комплексов, их окраску, прочность связи комплексообразователь-лиганд.

26. Природа химической связи в металлоорганических комплексах переходных металлов.

27. Связь формальной степени окисления с электронной конфигурацией d-подуровня

28.  $\pi$ -Связи в металлоорганических комплексах переходных металлов.

29. Механизмы реакций с участием комплексных соединений.
30. Лабильные и инертные комплексы
31. Соли и комплексы циркония(IV) и гафния(IV).
32. Органические соединения переходных металлов. Общий обзор.
33. Строение, природа связей, стабильность.
34. Правило 18-ти электронов (правило инертного газа).
35. Флюктуирующие молекулы.
36. Методы получения органических соединений переходных металлов
37.  $\sigma$ -Комплексы. Реакции металлизации и переметаллирования.
38. Реакции нуклеофильного замещения комплексных анионов с алкилгалогенидами и другими электрофилами.
39. Реакции окислительного присоединения.
40. Реакции присоединения к координированным моно- и диоксидам углерода, изоцианидам, изоцианатам и карбенам.
41. Реакции присоединения к координированным олефинам, диенам и ацетиленам.
42. Сочетание лигандов, связанных  $\pi$ -связью.
- 43.
44. Элементарноорганические соединения, определение, классификация, номенклатура, изомерия.
45. Реакции внедрения, замещения, восстановления в ряду органических соединений переходных элементов.
46. Методы синтеза медь-, серебро- и золотоорганических соединений.
47. Использование реактивов Гильмана в тонком органическом синтезе.
48. Методы синтеза лантаноидорганических соединений, строение и реакционная способность.
49. Галогенпроизводные элементарноорганических соединений. Способы получения.
50. Реакции электрофильного замещения с участием производных переходных металлов.
51. Органические соединения переходных металлов IV группы. Методы синтеза, реакционная способность.
52. Органические соединения переходных металлов V группы. Методы синтеза, реакционная способность.
53. Органические соединения переходных металлов VI группы. Методы синтеза, реакционная способность.
54. Органические соединения переходных металлов VII группы. Методы синтеза, реакционная способность.
55. Органические соединения переходных металлов подгруппы железа. Методы синтеза, реакционная способность.
56. Органические соединения переходных металлов подгруппы кобальта. Методы синтеза, реакционная способность.
57. Органические соединения переходных металлов подгруппы никеля. Методы синтеза, реакционная способность.
58. Понятие об  $d$ - $\pi$ -сопряжении в ароматических соединениях непереходных элементов. Данные рентгеноструктурного анализа. Прочность связи M-C.

#### **6.4 Методические материалы, определяющие процедуру оценивания знаний, умений и навыков**

### **ТРЕБОВАНИЯ К ФОРМЕ ОТЧЕТА ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ**

**Форма отчета.** Отчет должен содержать название, цель работы, описание хода

работы, схемы приборов, расчеты, таблицу, графики зависимости, вывод. К лабораторной работе должны быть разобраны вопросы к занятию.

## **7 ПЕРЕЧЕНЬ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРОЦЕССЕ ОБУЧЕНИЯ**

**Информационные технологии** – обучение в электронной образовательной среде с целью расширения доступа к образовательным ресурсам, увеличения контактного взаимодействия с преподавателем, построения индивидуальных траекторий подготовки, объективного контроля и мониторинга знаний студентов.

В образовательном процессе по дисциплине используются следующие информационные технологии, являющиеся компонентами Электронной информационно-образовательной среды БГПУ:

- Официальный сайт БГПУ;
- Система электронного обучения ФГБОУ ВО «БГПУ»;
- Система тестирования на основе единого портала «Интернет-тестирования в сфере образования [www.i-exam.ru](http://www.i-exam.ru)»;
- Система «Антиплагиат.ВУЗ»;
- Электронные библиотечные системы;
- Мультимедийное сопровождение лекций и практических занятий.

## **8 ОСОБЕННОСТИ ИЗУЧЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ ИНВАЛИДАМИ И ЛИЦАМИ С ОГРАНИЧЕННЫМИ ВОЗМОЖНОСТЯМИ ЗДОРОВЬЯ**

При обучении лиц с ограниченными возможностями здоровья применяются адаптивные образовательные технологии в соответствии с условиями, изложенными в разделе «Особенности реализации образовательной программы для инвалидов и лиц с ограниченными возможностями здоровья» основной образовательной программы (использование специальных учебных пособий и дидактических материалов, специальных технических средств обучения коллективного и индивидуального пользования, предоставление услуг ассистента (помощника), оказывающего обучающимся необходимую техническую помощь и т. п.) с учётом индивидуальных особенностей обучающихся.

Для обучающихся с ограниченными возможностями здоровья предусмотрены следующие формы организации педагогического процесса и контроля знаний:

- для слабовидящих:

обеспечивается индивидуальное равномерное освещение не менее 300 люкс;

для выполнения контрольных заданий при необходимости предоставляется увеличивающее устройство;

задания для выполнения, а также инструкции о порядке выполнения контрольных заданий оформляются увеличенным шрифтом (размер 16-20);

- для глухих и слабослышащих:

обеспечивается наличие звукоусиливающей аппаратуры коллективного пользования, при необходимости обучающимся предоставляется звукоусиливающая аппаратура индивидуального пользования;

- для лиц с тяжелыми нарушениями речи, глухих, слабослышащих все контрольные задания по желанию могут проводиться в письменной форме.

Основной формой организации педагогического процесса является интегрированное обучение инвалидов, т.е. все обучающиеся учатся в смешанных группах, имеют возможность постоянно общаться со сверстниками, легче адаптируются в социуме.

## **9 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ И ИНФОРМАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ**

### **9.1 Литература**

### Основная литература

1. Неорганическая химия. В 3 т. : учебник для студ. вузов / ред. Ю. Д. Третьяков. – М. : Академия, 2007. – (Высшее профессиональное образование). (Т.1 – 20 экз., Т.2 – 20 экз., Т.3 – 28 экз.)
2. Киселев, Ю. М. Химия координационных соединений : учебник и практикум для вузов / Ю. М. Киселев. – 2-е изд. – Москва : Издательство Юрайт, 2022. – 747 с. – (Высшее образование). – ISBN 978-5-534-13812-2. – Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/496716>
3. Ахметов, Н.С. Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии: учебное пособие для студ. хим-технол. спец. вузов / Н.С. Ахметов, Л.И. Бадыгина, М. К. Азизова - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Высш. шк., 2002. - 368 с. (34 экз.)

### Дополнительная литература

1. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие для бакалавров и специалистов / С. С. Бабкина и др.. - М. : Юрайт, 2012. - 481 с. (5 экз.)
2. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия: учебник для студ. вузов, обучающихся по спец. «Химия» / Я.А. Угай. - 4-е изд., стер. - М. : Высш. шк., 2004. - 527 с. (18 экз.)
3. Шарутин В.В. Реакции органических соединений элементов: монография / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин. – Благовещенск: Изд-во БГПУ, 2008. -228с. (23 экз.)

### 9.2 Базы данных и информационно-справочные системы

1. Сайт о химии <http://www.xumuk.ru>
2. Каталог образовательных интернет-ресурсов <http://www.edu.ru>
3. Электронная библиотека по химии <http://www.chem.msu.ru/rus/elibrary/>
4. Портал научной электронной библиотеки <http://elibrary.ru/defaultx.asp>

### 9.3 Электронно-библиотечные ресурсы

1. Polpred.com Обзор СМИ/Справочник <https://polpred.com/news>
2. ЭБС «Юрайт» <https://urait.ru>

## 10 МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БАЗА

Для проведения занятий лекционного типа, групповых и индивидуальных консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации используются аудитории, оснащённые учебной мебелью, аудиторной доской, компьютером(рами) с установленным лицензионным специализированным программным обеспечением, коммутатором для выхода в электронно-библиотечную систему и электронную информационно-образовательную среду БГПУ, мультимедийными проекторами, экспозиционными экранами, учебно-наглядными пособиями (таблицы, мультимедийные презентации). Для проведения лабораторных занятий также используется:

### Ауд. 331 «А». Лаборатория физических методов анализа

- Стол лабораторный -2-мест. (4шт.)
- Стул (8 шт.)
- Стол преподавателя (1 шт.)
- Компьютер с установленным лицензионным специализированным программным обеспечением (4 шт.)
- 8 - портовый коммутатор D-Link для выхода в электронно-библиотечную систему и электронную информационно-образовательную среду БГПУ (1 шт.)
- МФУ «SAMSUNG» (1 шт.)
- Дериватограф STA PT 1000 в комплекте (1 шт.)
- ИК Фурье-спектрометр ФСМ 2202 (1 шт.)
- Рефрактометр лабораторный ИРФ-454Б2М (с подсветкой и доп. шкалой) (1 шт.)
- Тигель платиновый с крышкой; объем 0,12 мл (2 шт.)
- Ультразвуковая ванна (1 шт.)

- Хроматомасс-спектрометр GCMS-QP2010SE с устройством прямого ввода DI-2010 (1 шт.)

#### **Ауд. 219 «А» Лаборатория химической технологии**

- Стол лабораторный 2-мест. (12 шт.)
  - Стул (24 шт.)
  - Стол преподавателя (1 шт.)
  - Стул преподавателя (1 шт.)
  - Пюпитр (1 шт.)
  - Аудиторная доска (1 шт.)
  - Компьютер с установленным лицензионным специализированным программным обеспечением (3 шт.)
  - 8 - портовый коммутатор D-Link для выхода в электронно-библиотечную систему и электронную информационно-образовательную среду БГПУ (1 шт.)
  - Мультимедийный проектор SHARP -10 X (1 шт.)
  - Принтер лазерный «CANON» (2 шт.)
  - Экспозиционный экран (навесной) (1 шт.)
  - ЯМР-спектрометр низкого разрешения «Спин Трэк» (1 шт.)
  - Весы GF-300 (1 шт.)
  - Весы торсионные BT-100 (1 шт.)
  - Вискозиметр (4 шт.)
  - Иономер (3 шт.)
  - Кондуктометр анион-4120 (3 шт.)
  - КФК-2 (1 шт.)
  - Люксмер (1 шт.)
  - Мешалка магнитная П-Э-6100 (2 шт.)
  - Модуль «Термический анализ» (3 шт.)
  - Модуль «Термостат» (3 шт.)
  - Модуль «Универсальный контроллер» (3 шт.)
  - Модуль «Электрохимия» (3 шт.)
  - Модуль универсальный (6 шт.)
  - Набор сит КП-131(1 шт.)
  - Поляриметр (1 шт.)
  - Потенциометр (1 шт.)
  - Центрифуга лабораторная ОПН-8 (с ротором) (1 шт.)
  - Штатив для электродов (2 шт.)
  - Эксикатор с краном (1 шт.)
  - Модуль «Общелабораторный» (1 шт.)
  - Спектрофотометр (1 шт.)
  - Спектрофотометр КФК-3КМ (1 шт.)
  - Комплект ариометров (1 шт.)
  - Метроном (1 шт.)
  - Мост реохордный с сосудом
  - Термостат ТС-1/80 СПУ (1 шт.)
  - Штативы для пробирок, нагревательные приборы, лабораторная посуда
  - Химические реактивы по тематике лабораторных работ
  - Учебно-наглядные пособия – слайды, таблицы, мультимедийные презентации по дисциплине «Химия переходных металлов»
- Самостоятельная работа студентов организуется в аудиториях оснащенных компьютерной техникой с выходом в электронную информационно-образовательную

среду вуза, в специализированных лабораториях по дисциплине, а также в залах доступа в локальную сеть БГПУ.

Лицензионное программное обеспечение: операционные системы семейства Windows, Linux; офисные программы Microsoft office, Libreoffice, OpenOffice; Adobe Photoshop, Matlab, DrWeb antivirus и т.д.

Разработчик: Жидков В.В., кандидат химических наук, доцент кафедры химии.

## 11 ЛИСТ ИЗМЕНЕНИЙ И ДОПОЛНЕНИЙ

### Утверждение изменений и дополнений в РПД для реализации в 2020/2021 уч. г.

РПД обсуждена и одобрена для реализации в 2020/2021 уч. г. на заседании кафедры химии (протокол № 9 от «11» июня 2020 г.). В РПД внесены следующие изменения и дополнения:

В рабочую программу внесены следующие изменения и дополнения:

№ изменения: 1 № страницы с изменением: титульный лист	
Исключить: МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ	Включить: МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

### Утверждение изменений в РПД для реализации в 2021/2022 уч. г.

РПД пересмотрена, обсуждена и одобрена для реализации в 2021/2022 учебном году на заседании кафедры химии (протокол № 7 от 14 апреля 2021 г.).

В рабочую программу внесены следующие изменения и дополнения:

№ изменения: 2 № страницы с изменением: 37	
Исключить:	Включить:
	В пункт 9.3: ЭБС «Юрайт» <a href="https://urait.ru/">https://urait.ru/</a>

### Утверждение изменений и дополнений в РПД для реализации в 2022/2023 уч. г.

РПД пересмотрена, обсуждена и одобрена для реализации в 2022/2023 учебном году на заседании кафедры химии (протокол № 8 от 26 мая 2022 г.).

В рабочую программу внесены следующие изменения и дополнения:

№ изменения: 3 № страницы с изменением: 37	
Из пункта 9.3 исключить:	В пункт 9.3 включить:
1. Polpred.com Обзор СМИ/Справочник ( <a href="http://polpred.com/news">http://polpred.com/news</a> ) 2. ЭБС «Лань» ( <a href="http://e.lanbook.com">http://e.lanbook.com</a> )	1. Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU ( <a href="https://elibrary.ru/defaultx.asp?">https://elibrary.ru/defaultx.asp?</a> )

### Утверждение изменений и дополнений в РПД для реализации в 2022/2023 уч. г.

РПД пересмотрена, обсуждена и одобрена для реализации в 2022/2023 учебном году на заседании кафедры химии (протокол № 1 от 14 сентября 2022 г.).

В рабочую программу внесены следующие изменения и дополнения:

№ изменения: 4 № страницы с изменением: 36-37	
В раздел 9 внесены изменения в список литературы, в базы данных и информационно-справочные системы, в электронно-библиотечные ресурсы. Указаны ссылки, обеспечивающие доступ обучающимся к электронным учебным изданиям и электронным образовательным ресурсам с сайта ФГБОУ ВО «БГПУ».	



**Утверждение изменений и дополнений в РПД для реализации в 2023/2024 уч.г.**

РПД пересмотрена, обсуждена и одобрена для реализации в 2023/2024 учебном году на заседании кафедры химии (протокол № 9 от 28 июня 2023 г.).

**Утверждение изменений и дополнений в РПД для реализации в 2024/2025 уч. г.**

РПД пересмотрена, обсуждена и одобрена для реализации в 2024/2025 учебном году на заседании кафедры химии (протокол № 8 от 30 мая 2024 г.).