

**«Наука – это кладбище гипотез».**

**Анри Пуанкаре**

**«... науки, которые не родились из эксперимента, этой основы всех познаний, бесполезны и полны заблуждений...»**

**Леонардо да Винчи**

**«Мы убеждены, что неорганическая химия без фактов (или почти без них), как она изложена в некоторых книгах, подобна странице музыки без инструмента, на котором ее можно исполнить».**

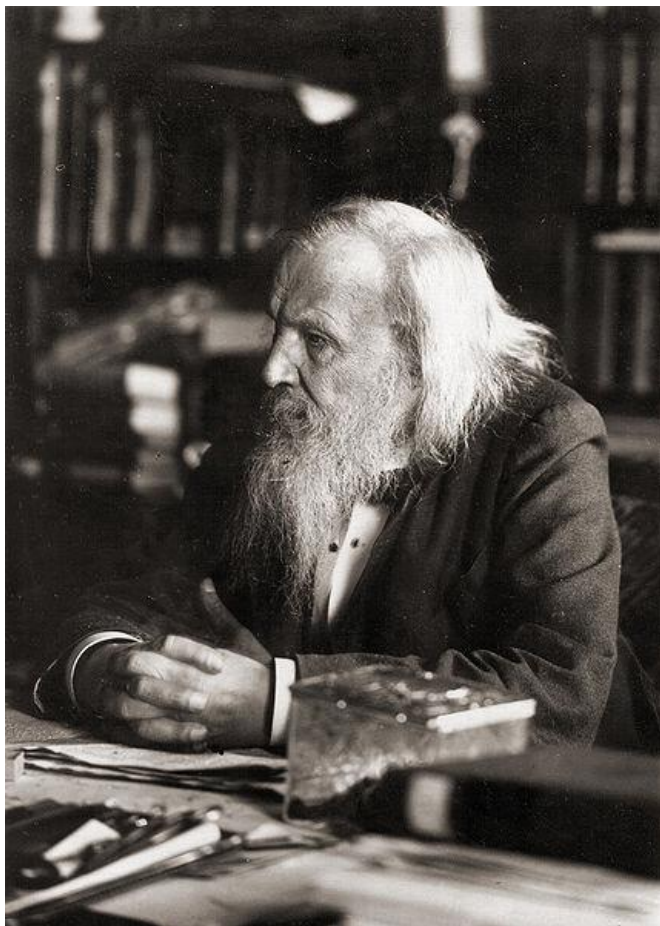
**Ф.А. Коттон, Дж. Уилкинсон**

**Химия - это физика внешней электронной оболочки атома.**

**Химия - наука, изучающая строение веществ и их превращения, сопровождающиеся изменением состава и (или) строения.**

*"Химическая энциклопедия" (под редакцией Зефирова Н.С. М.: Большая российская энциклопедия, 1998, т. 5, стр. 506)*

**Химия лучшая в мире наука, жизнь без неё это скука!!!**

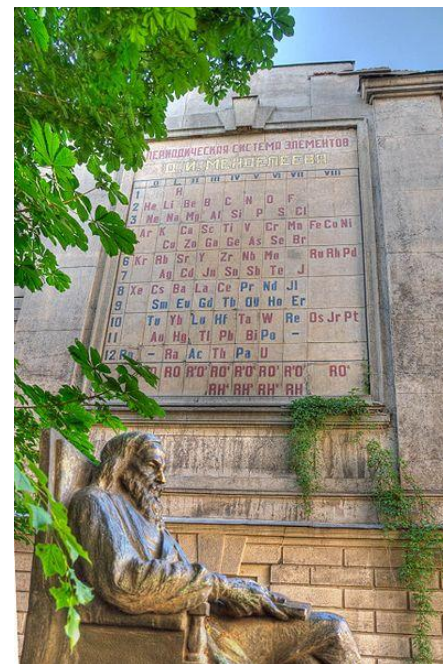
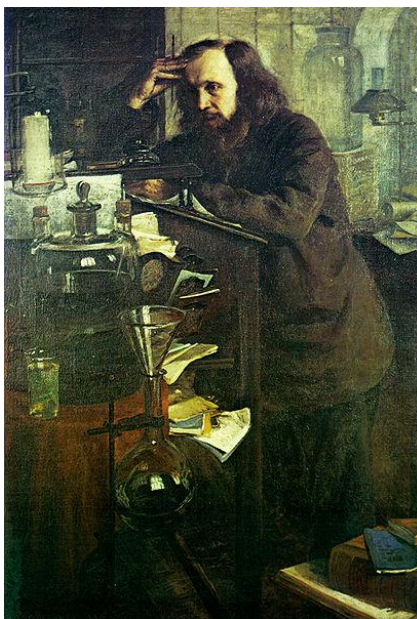


**Дмитрий Иванович Менделеев** (27 января **(8 февраля)** 1834, Тобольск — 20 января (2 февраля) 1907, Санкт-Петербург) — русский ученый и общественный деятель.

Химик, физикохимик, физик, метролог, экономист, технолог, геолог, метеоролог, педагог, воздухоплаватель, приборостроитель, энциклопедист.

Одно из наиболее известных открытий — периодический закон химических элементов.

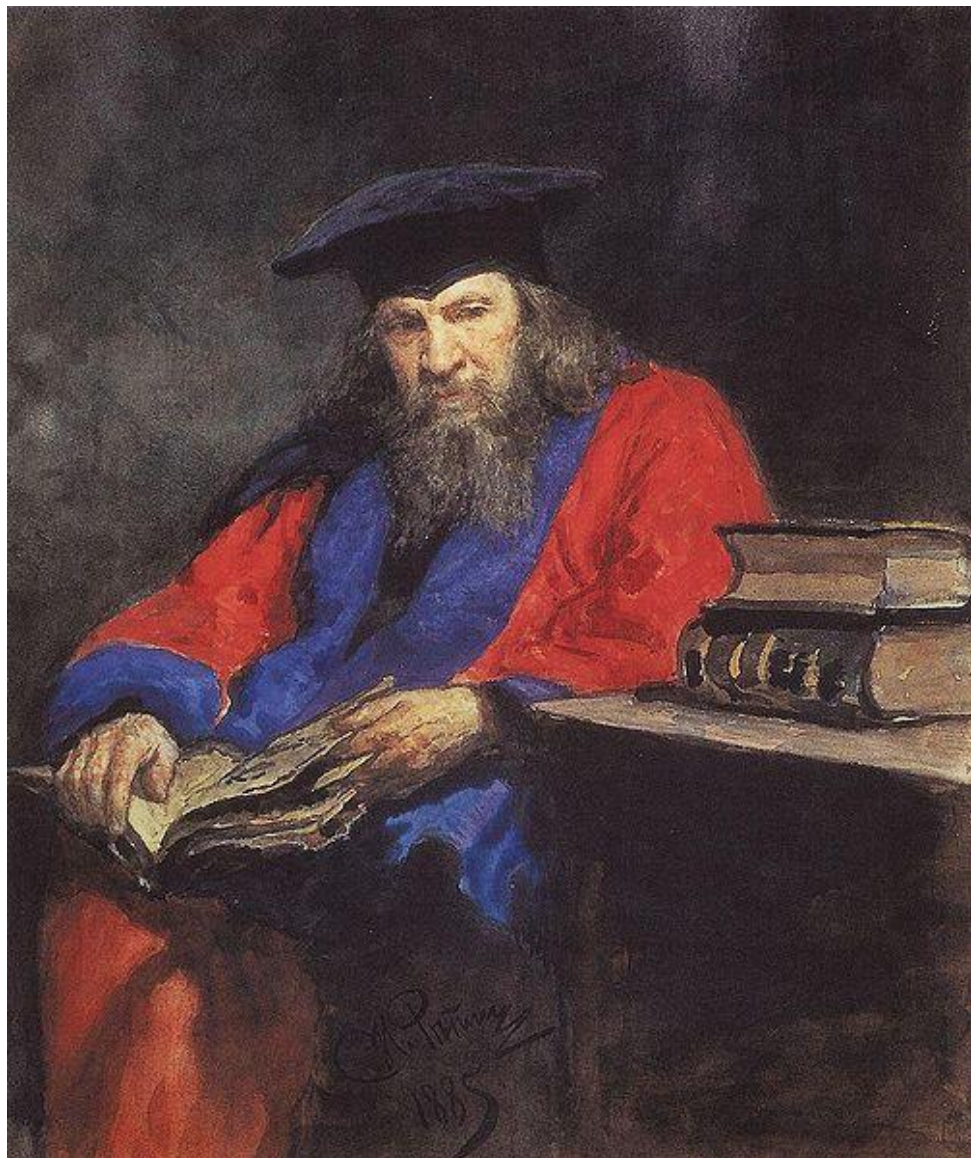
Н. А. Ярошенко.  
Д. И. Менделеев. 1886.  
Масло







И.Н. Крамской  
Д. И. Менделеев.  
1878. Масло



Илья Репин. *Портрет Д. И. Менделеева  
в мантии доктора права Эдинбургского  
университета.* 1885. Масло

# Таблица элементов

*Handwritten notes in Russian at the top of the page.*

*Vertical handwritten note on the left: "Менделѣевъ Коноваловъ"*

Вод.	20	21	22	23	24
Вод.	25	26	27	28	29
Вод.	30	31	32	33	34
Вод.	35	36	37	38	39
Вод.	40	41	42	43	44
Вод.	45	46	47	48	49
Вод.	50	51	52	53	54
Вод.	55	56	57	58	59
Вод.	60	61	62	63	64
Вод.	65	66	67	68	69
Вод.	70	71	72	73	74
Вод.	75	76	77	78	79
Вод.	80	81	82	83	84
Вод.	85	86	87	88	89
Вод.	90	91	92	93	94
Вод.	95	96	97	98	99
Вод.	100	101	102	103	104
Вод.	105	106	107	108	109
Вод.	110	111	112	113	114
Вод.	115	116	117	118	119
Вод.	120	121	122	123	124
Вод.	125	126	127	128	129
Вод.	130	131	132	133	134
Вод.	135	136	137	138	139
Вод.	140	141	142	143	144
Вод.	145	146	147	148	149
Вод.	150	151	152	153	154
Вод.	155	156	157	158	159
Вод.	160	161	162	163	164
Вод.	165	166	167	168	169
Вод.	170	171	172	173	174
Вод.	175	176	177	178	179
Вод.	180	181	182	183	184
Вод.	185	186	187	188	189
Вод.	190	191	192	193	194
Вод.	195	196	197	198	199
Вод.	200	201	202	203	204
Вод.	205	206	207	208	209
Вод.	210	211	212	213	214
Вод.	215	216	217	218	219
Вод.	220	221	222	223	224
Вод.	225	226	227	228	229
Вод.	230	231	232	233	234
Вод.	235	236	237	238	239
Вод.	240	241	242	243	244
Вод.	245	246	247	248	249
Вод.	250	251	252	253	254
Вод.	255	256	257	258	259
Вод.	260	261	262	263	264
Вод.	265	266	267	268	269
Вод.	270	271	272	273	274
Вод.	275	276	277	278	279
Вод.	280	281	282	283	284
Вод.	285	286	287	288	289
Вод.	290	291	292	293	294
Вод.	295	296	297	298	299
Вод.	300	301	302	303	304
Вод.	305	306	307	308	309
Вод.	310	311	312	313	314
Вод.	315	316	317	318	319
Вод.	320	321	322	323	324
Вод.	325	326	327	328	329
Вод.	330	331	332	333	334
Вод.	335	336	337	338	339
Вод.	340	341	342	343	344
Вод.	345	346	347	348	349
Вод.	350	351	352	353	354
Вод.	355	356	357	358	359
Вод.	360	361	362	363	364
Вод.	365	366	367	368	369
Вод.	370	371	372	373	374
Вод.	375	376	377	378	379
Вод.	380	381	382	383	384
Вод.	385	386	387	388	389
Вод.	390	391	392	393	394
Вод.	395	396	397	398	399
Вод.	400	401	402	403	404
Вод.	405	406	407	408	409
Вод.	410	411	412	413	414
Вод.	415	416	417	418	419
Вод.	420	421	422	423	424
Вод.	425	426	427	428	429
Вод.	430	431	432	433	434
Вод.	435	436	437	438	439
Вод.	440	441	442	443	444
Вод.	445	446	447	448	449
Вод.	450	451	452	453	454
Вод.	455	456	457	458	459
Вод.	460	461	462	463	464
Вод.	465	466	467	468	469
Вод.	470	471	472	473	474
Вод.	475	476	477	478	479
Вод.	480	481	482	483	484
Вод.	485	486	487	488	489
Вод.	490	491	492	493	494
Вод.	495	496	497	498	499
Вод.	500	501	502	503	504
Вод.	505	506	507	508	509
Вод.	510	511	512	513	514
Вод.	515	516	517	518	519
Вод.	520	521	522	523	524
Вод.	525	526	527	528	529
Вод.	530	531	532	533	534
Вод.	535	536	537	538	539
Вод.	540	541	542	543	544
Вод.	545	546	547	548	549
Вод.	550	551	552	553	554
Вод.	555	556	557	558	559
Вод.	560	561	562	563	564
Вод.	565	566	567	568	569
Вод.	570	571	572	573	574
Вод.	575	576	577	578	579
Вод.	580	581	582	583	584
Вод.	585	586	587	588	589
Вод.	590	591	592	593	594
Вод.	595	596	597	598	599
Вод.	600	601	602	603	604
Вод.	605	606	607	608	609
Вод.	610	611	612	613	614
Вод.	615	616	617	618	619
Вод.	620	621	622	623	624
Вод.	625	626	627	628	629
Вод.	630	631	632	633	634
Вод.	635	636	637	638	639
Вод.	640	641	642	643	644
Вод.	645	646	647	648	649
Вод.	650	651	652	653	654
Вод.	655	656	657	658	659
Вод.	660	661	662	663	664
Вод.	665	666	667	668	669
Вод.	670	671	672	673	674
Вод.	675	676	677	678	679
Вод.	680	681	682	683	684
Вод.	685	686	687	688	689
Вод.	690	691	692	693	694
Вод.	695	696	697	698	699
Вод.	700	701	702	703	704
Вод.	705	706	707	708	709
Вод.	710	711	712	713	714
Вод.	715	716	717	718	719
Вод.	720	721	722	723	724
Вод.	725	726	727	728	729
Вод.	730	731	732	733	734
Вод.	735	736	737	738	739
Вод.	740	741	742	743	744
Вод.	745	746	747	748	749
Вод.	750	751	752	753	754
Вод.	755	756	757	758	759
Вод.	760	761	762	763	764
Вод.	765	766	767	768	769
Вод.	770	771	772	773	774
Вод.	775	776	777	778	779
Вод.	780	781	782	783	784
Вод.	785	786	787	788	789
Вод.	790	791	792	793	794
Вод.	795	796	797	798	799
Вод.	800	801	802	803	804
Вод.	805	806	807	808	809
Вод.	810	811	812	813	814
Вод.	815	816	817	818	819
Вод.	820	821	822	823	824
Вод.	825	826	827	828	829
Вод.	830	831	832	833	834
Вод.	835	836	837	838	839
Вод.	840	841	842	843	844
Вод.	845	846	847	848	849
Вод.	850	851	852	853	854
Вод.	855	856	857	858	859
Вод.	860	861	862	863	864
Вод.	865	866	867	868	869
Вод.	870	871	872	873	874
Вод.	875	876	877	878	879
Вод.	880	881	882	883	884
Вод.	885	886	887	888	889
Вод.	890	891	892	893	894
Вод.	895	896	897	898	899
Вод.	900	901	902	903	904
Вод.	905	906	907	908	909
Вод.	910	911	912	913	914
Вод.	915	916	917	918	919
Вод.	920	921	922	923	924
Вод.	925	926	927	928	929
Вод.	930	931	932	933	934
Вод.	935	936	937	938	939
Вод.	940	941	942	943	944
Вод.	945	946	947	948	949
Вод.	950	951	952	953	954
Вод.	955	956	957	958	959
Вод.	960	961	962	963	964
Вод.	965	966	967	968	969
Вод.	970	971	972	973	974
Вод.	975	976	977	978	979
Вод.	980	981	982	983	984
Вод.	985	986	987	988	989
Вод.	990	991	992	993	994
Вод.	995	996	997	998	999
Вод.	1000	1001	1002	1003	1004

*Handwritten notes at the bottom of the page, including the date "18 11 69" and a signature.*

Так выглядел первый вариант таблицы элементов, составленный Менделеевым в 1869 году.



Д. Менделеев и Д. Коновалов на закладке химической лаборатории Санкт-Петербургского университета. 1892



# Координационные (комплексные) соединения (КС)

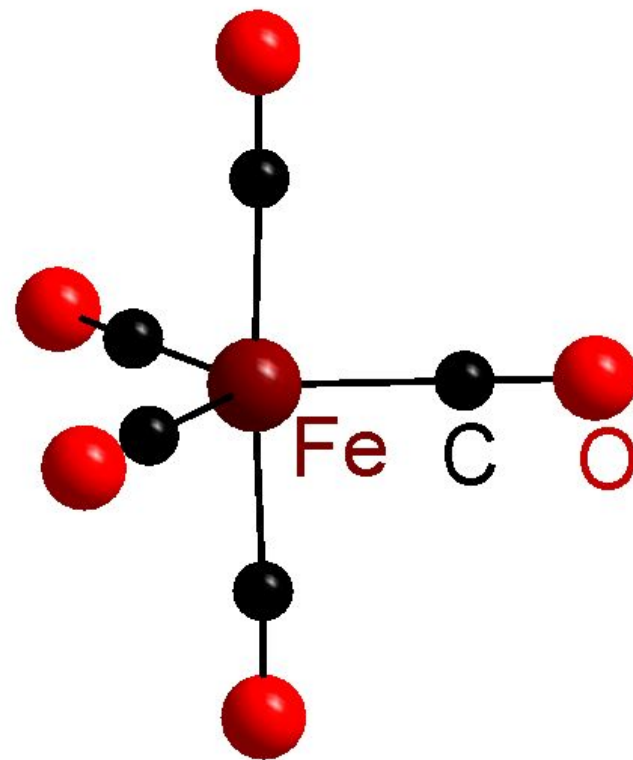
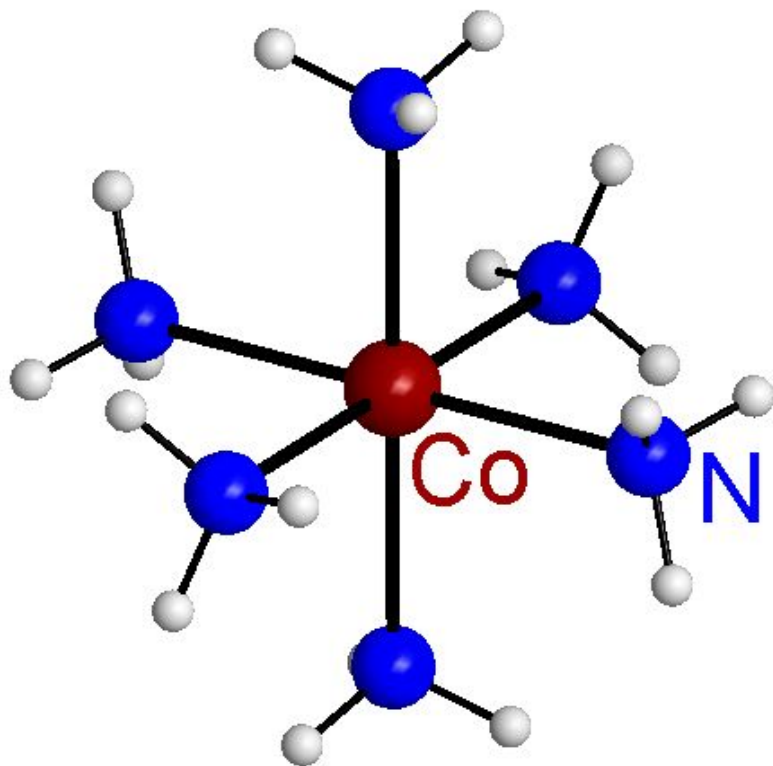


**Датский химик Свен Иергенсен  
(1837-1914)**

**Швейцарский химик Альфред  
Вернер (1866-1919)**

В 1913 году шведский король Густав V вручил Альфреду Вернеру золотую медаль лауреата Нобелевской премии и диплом, в котором было указано, что премия присуждена "в признание его работ о природе связей в молекулах, которыми он по-новому осветил старые проблемы и открыл новые области для исследований, особенно в неорганической химии".

**Комплекс** означает центральный атом или ион металла, окруженный набором лигандов.



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  - комплекс

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  – комплексное соединение (соль).

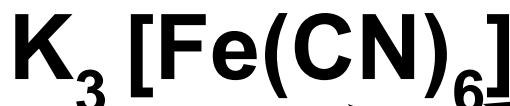
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  – комплекс и комплексное соединение



# Строение комплексного соединения

Внешняя  
сфера

Внутренняя сфера



Координационное  
число

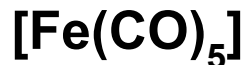
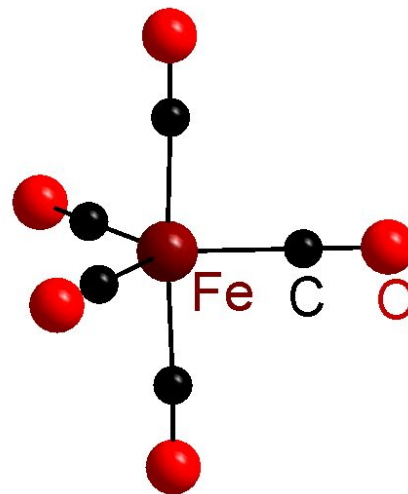
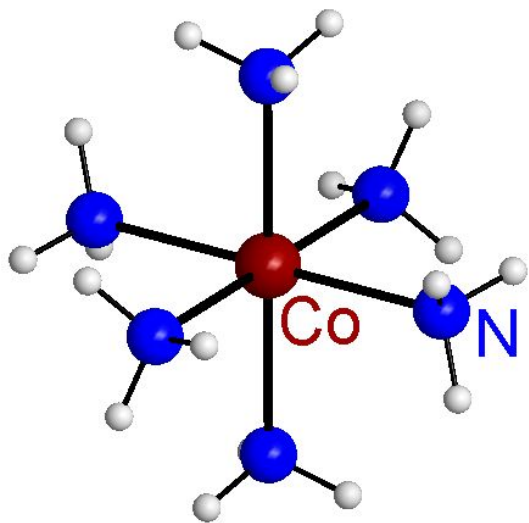
Ион-комплексобразователь  
(центральный атом)

Лиганды

**Лиганд** – ион или нейтральная молекула, которые связаны с центральным атомом и могут существовать независимо от комплекса.

**Донорный атом** – атом в лиганде, который непосредственно связан с центральным атомом.

**Координационное число (КЧ)** – число донорных атомов, которые связаны с центральным атомом.



- **Донорно-акцепторный механизм:** лиганд предоставляет электронную пару (основание Льюиса), а центральный атом вакантную орбиталь (кислота Льюиса).
- **Координационные (комплексные) соединения характерны** прежде всего для d- элементов (а также f – элементов) – есть вакантные орбитали металла и они способны принимать электронную пару от лиганда.

# Примеры лигандов

Анионы бескислородных кислот

$F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  (фторо-лиганд и т.д.)

Пример:  $K_2[HgI_4]$  – *тетраиодомеркурат(II) калия*

Донорный атом O

Остатки кислородсодержащих кислот

$CH_3COO^-$  - ацетато-лиганд

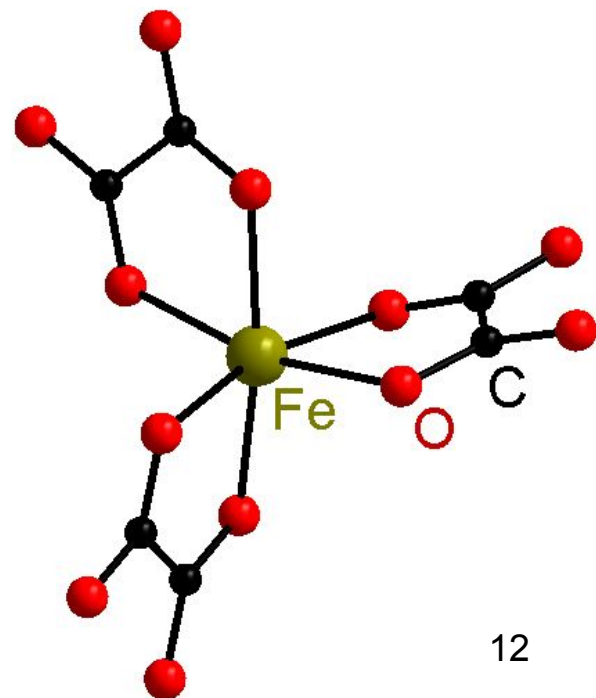
$CO_3^{2-}$  - карбонато-лиганд

$C_2O_4^{2-}$  - оксалато-лиганд

$SO_4^{2-}$  - сульфато-лиганд

Пример:  $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$  –

*триоксалатоферрат(III) калия*





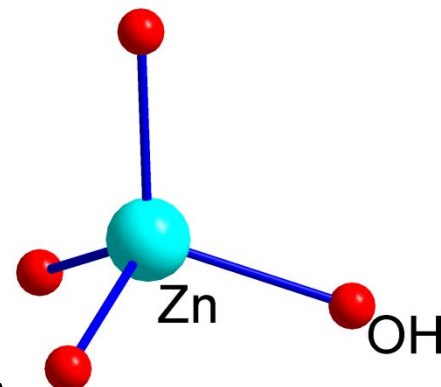
## Донорный атом O

$\text{OH}^-$  - гидроксо-лиганд

$\text{O}^{2-}$  - оксо-лиганд

$\text{O}_2^{2-}$  - пероксо-лиганд

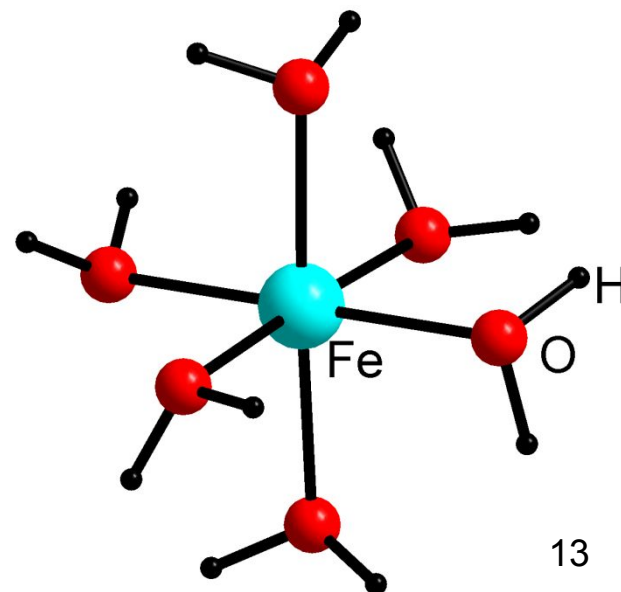
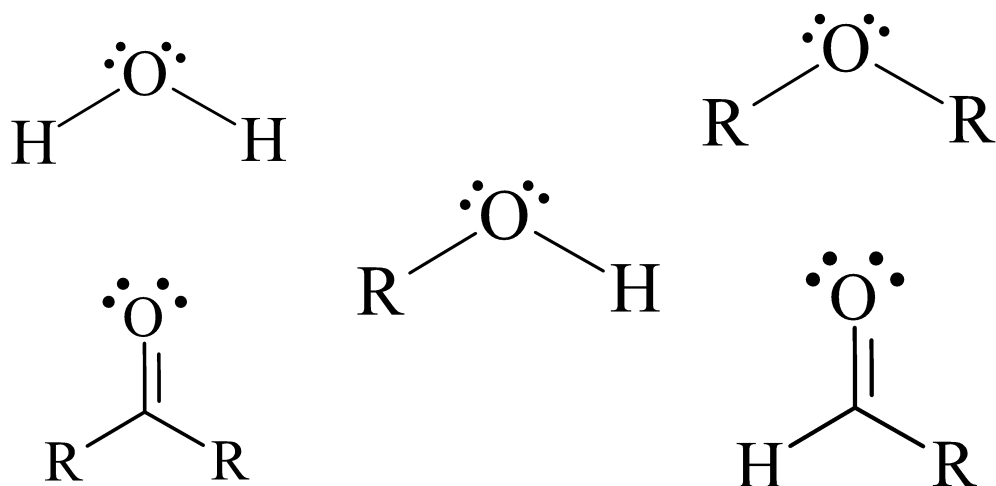
$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  – *тетрагидроксоцинкат(II) калия*



## Электронейтральные молекулы с донорными

атомами O:  $\text{H}_2\text{O}$  – аква-лиганд

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$  – *перхлорат гексаакважелеза(III)*

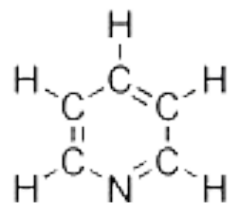


## Электронейтральные молекулы с донорными атомами N

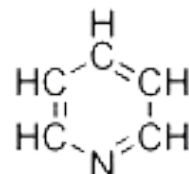
$\text{NH}_3$  – аммин (лиганд)

$\text{R-NH}_2$  – амин (лиганд)

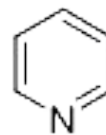
Пиридин (Py)



тип 1



тип 2



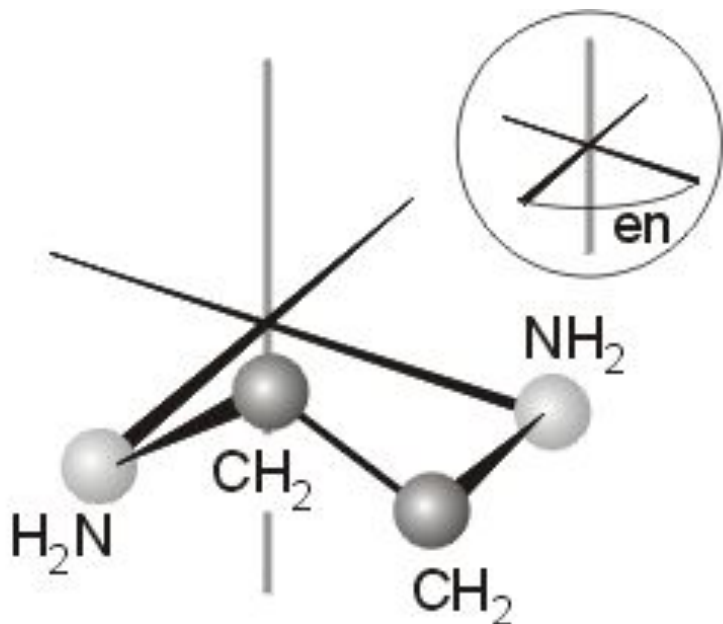
тип 3

Этилендиамин (En)

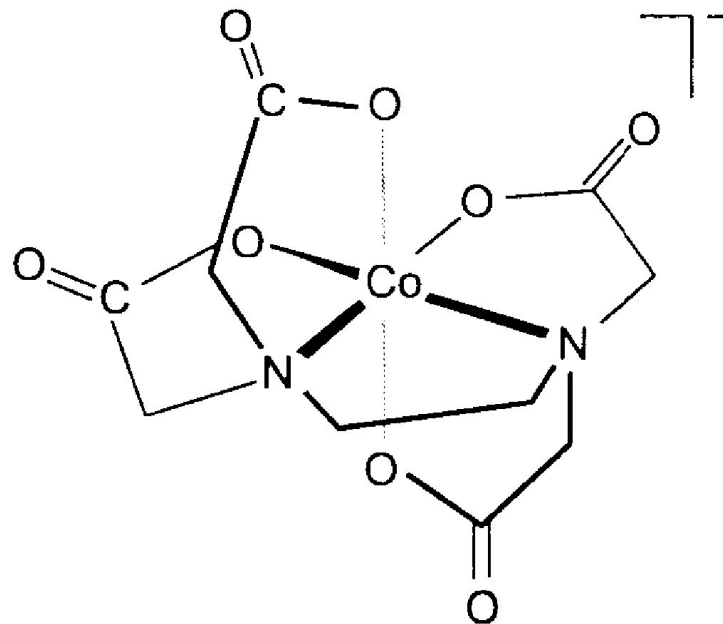
$[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$  – бис(этилендиамин)платина(II) хлорид

**Полидентатные лиганды** (*dentis* – лат. «зуб») – содержат несколько донорных атомов и занимают несколько позиций в координационной сфере.

Полидентатные лиганды часто образуют **хелаты** (*от греч. «клешня»*) – комплексы, в которых лиганд и центральный атом образуют цикл.



Этилендиамин ( $C_2H_4(NH_2)_2$ )

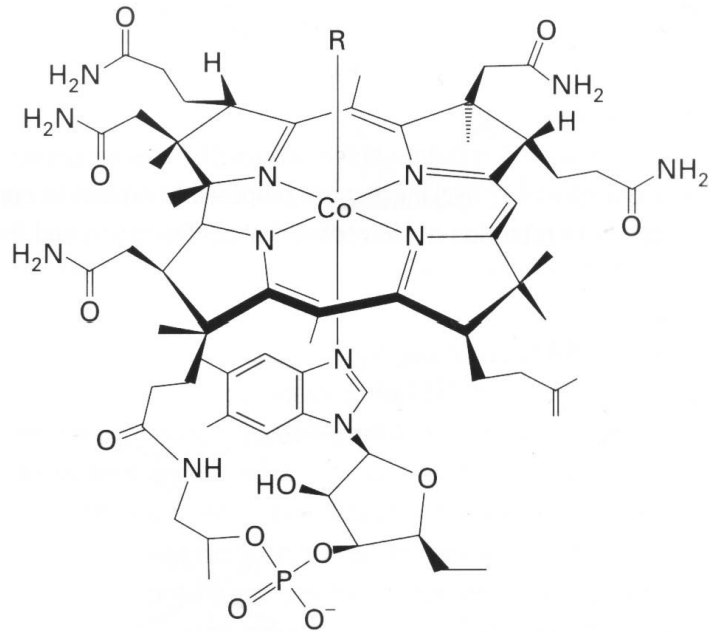


Этилендиаминтетрауксусная кислота.

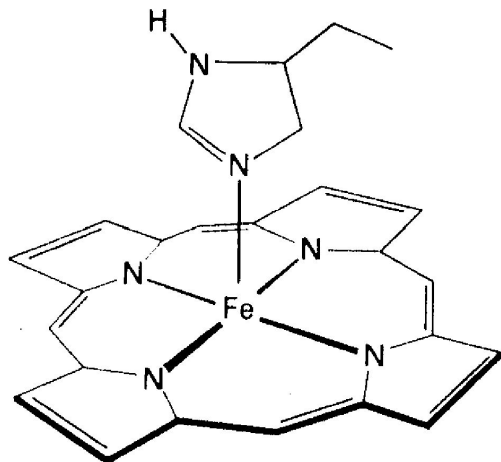
Этилендиаминтераацетато (edta)-лиганд.

**6 донорных атомов!**

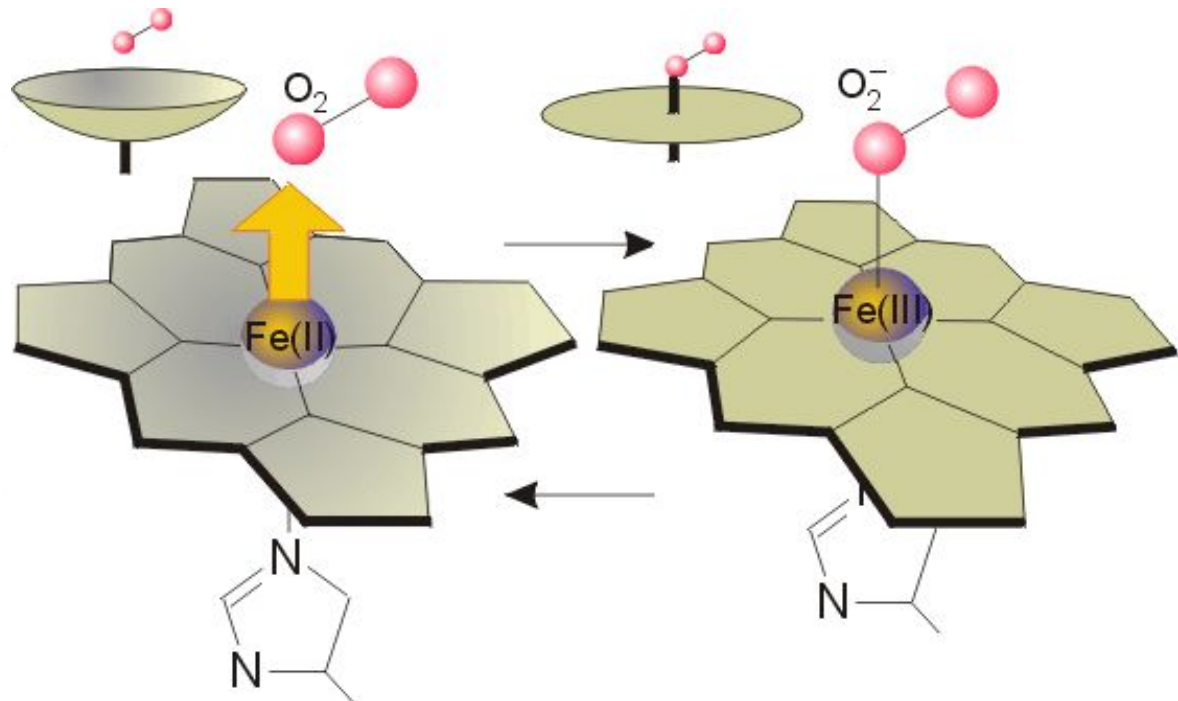
# Кофермент – витамин В12



16 Coenzyme B<sub>12</sub> (R = adenosyl)



# Гемоглобин

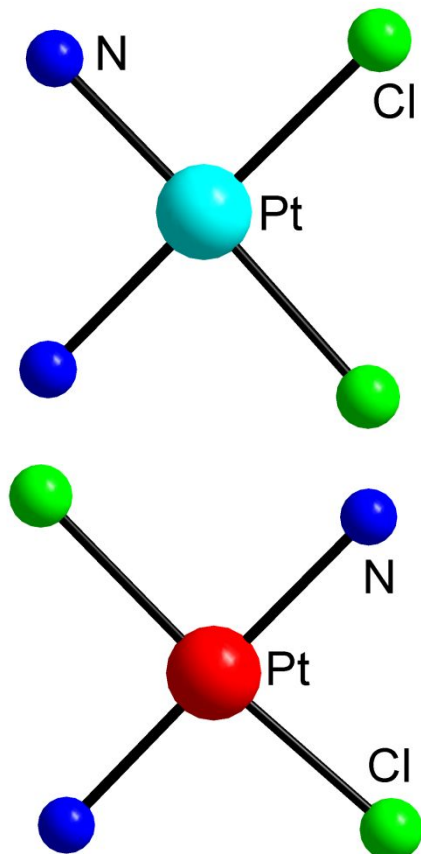


Порфириновый цикл, гемовое железо

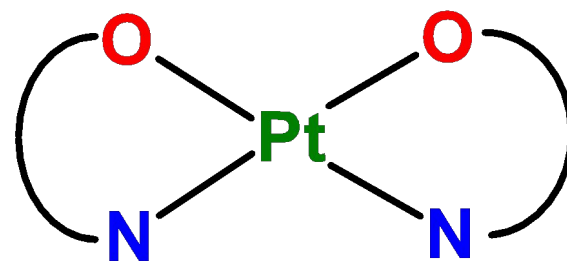
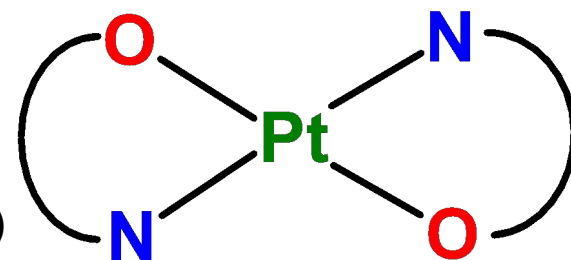
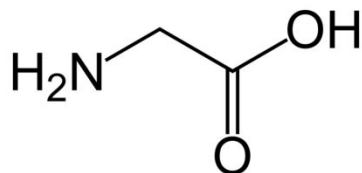


# Изомерия КС

## Геометрическая изомерия



Глицин  
(аминоуксусная кислота)

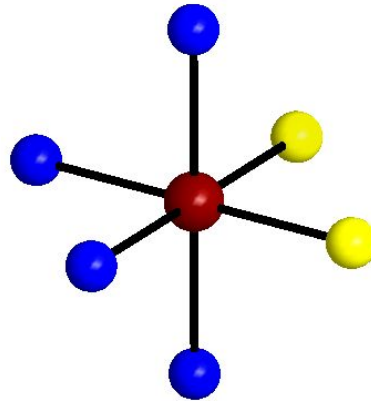
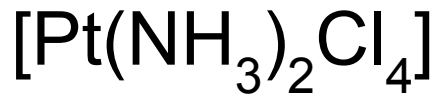


Цис-и транс- изомеры, для  
квадратных частиц.

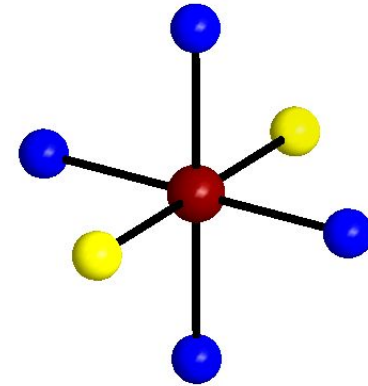
$[\text{Pt}(\text{Gly})_2]$  – диглицинатоплатина (II)  
Транс – менее растворим в воде,  
чем цис – изомер

# Геометрическая изомерия

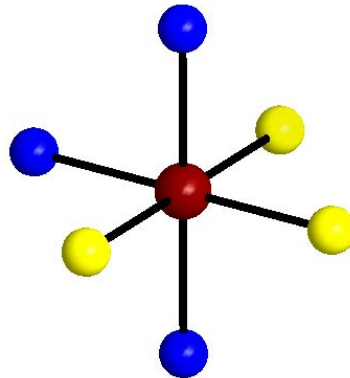
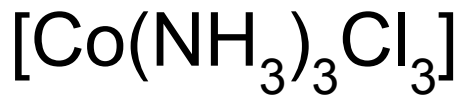
Для октаэдрических частиц



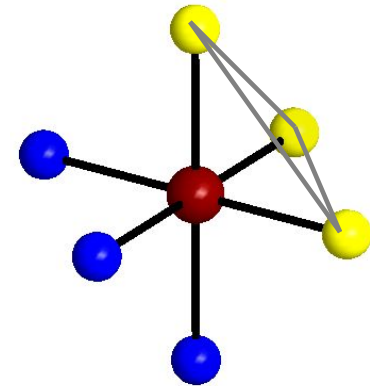
цис- (cis-)



транс- (trans-)



ос- (mer-) реберный



гран- (fac-) граневой

# Ионизационная изомерия

Лиганды во внутренней и внешней координационной сфере меняются местами.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{CN}$  – пентаамминхлорокобальт (II) цианид

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]\text{Cl}$  – пентаамминцианокобальт (II) хлорид

Частный случай ионизационной изомерии – гидратная изомерия

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – три изомера (различные химические свойства)

Соединение	Цвет
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	<b>Фиолетовый</b>
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<b>Светло-зеленый</b>
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<b>Темно-зеленый</b>

# Связевая изомерия

Характерна для комплексов с **амбидентатными** лигандами.

**Амбидентатный лиганд** – лиганд, который может быть связан с комплексообразователем через разные атомы, входящие в его состав.

Например, тиоцианатный лиганд **NCS<sup>-</sup>** (роданид анион) может присоединяться к центральному атому комплекса через атом азота и через атом серы:

если донорный атом S – **тиоцианато-лиганд**,  
если донорный атом N – **изотиоцианато-лиганд**

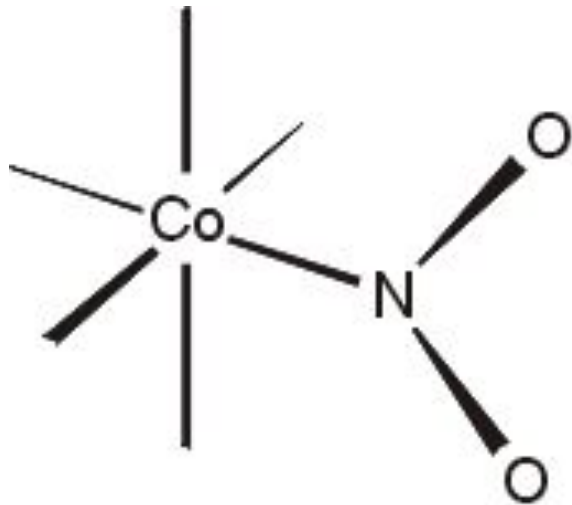


# Связевая изомерия

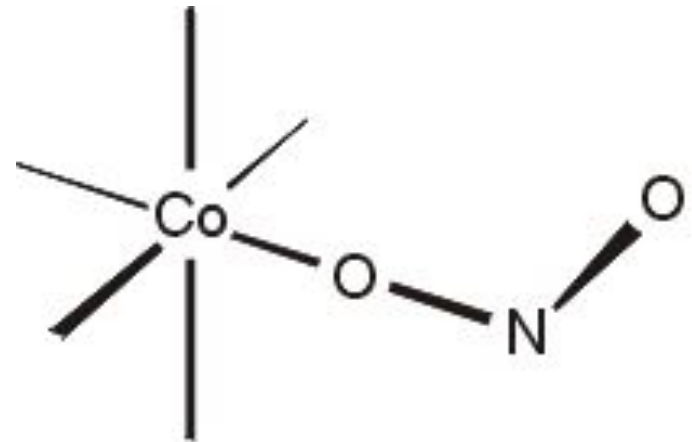
Остаток азотистой кислоты – нитрит ион



Нитро-



Нитрито-



# Координационная изомерия

для комплексных солей, в которых и катион и анион являются комплексными

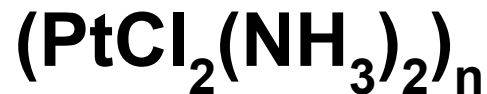


$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  – фиолетовый цвет  
*тетрахлороплатинат тетрааммина меди(II)*

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$  – желто-коричневый цвет  
*тетрахлорокупрат тетрааммина платины(II)*

# Координационная полимерия

*связана с изменением молекулярной массы комплексного соединения*



$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  – один атом платины,

оба изомера (цис- и транс) **желтого цвета**

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  – два атома платины,

**зеленая соль Магнуса**

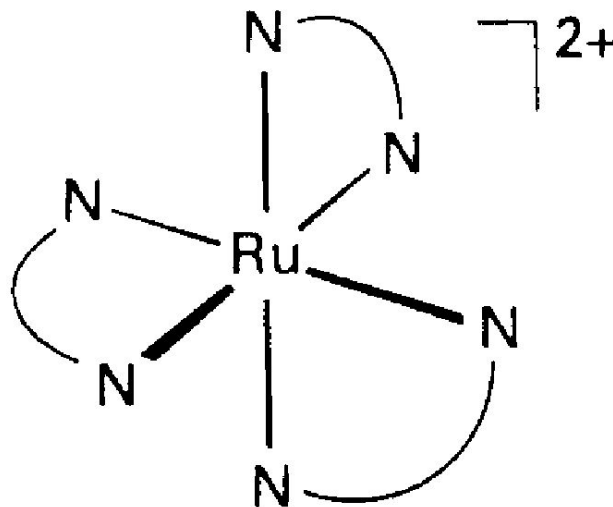
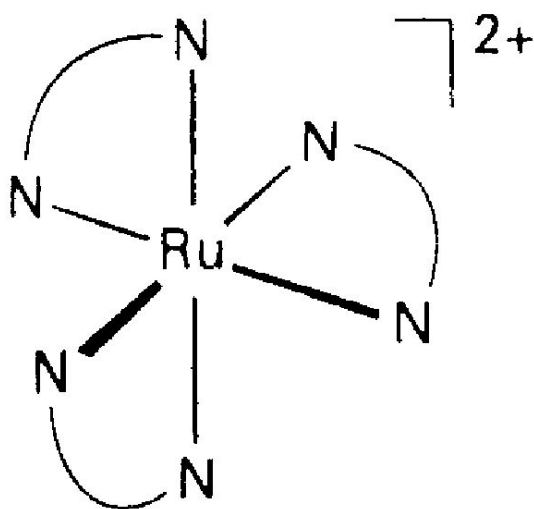
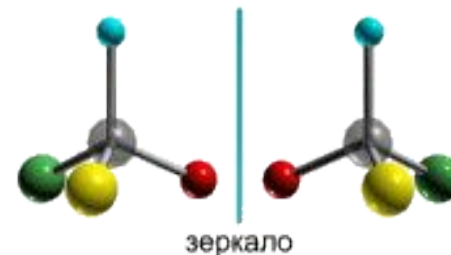
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$  – три атома платины,

**золотистый цвет**

# Хиральность и оптическая изомерия

**Хиральный комплекс** - изображение в зеркале не совпадает с оригиналом (как правая и левая рука).

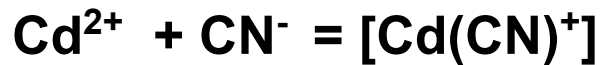
Два зеркальных изомера образуют **пару энантиомеров**.



Хиральные комплексы, если они стабильны и не переходят быстро друг в друга, являются **оптически активными** – вращают плоскость поляризации света в разных направлениях



# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ



$$K_1 = [\text{Cd}(\text{CN})^+]/[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]$$



$$K_2 = [\text{Cd}(\text{CN})_2]/[\text{Cd}(\text{CN})^+][\text{CN}^-]$$



$$K_3 = [\text{Cd}(\text{CN})_3^-]/[\text{Cd}(\text{CN})_2][\text{CN}^-]$$



$$K_4 = [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]/[\text{Cd}(\text{CN})_3^-][\text{CN}^-]$$

$K_1, K_2$  и т. д. – константы ступенчатого комплексообразования

$\beta_i$  - суммарная (полная) константа образования

$$\beta_1 = K_1; \beta_2 = K_1 K_2; \beta_3 = K_1 K_2 K_3; \beta_4 = K_1 K_2 K_3 K_4$$

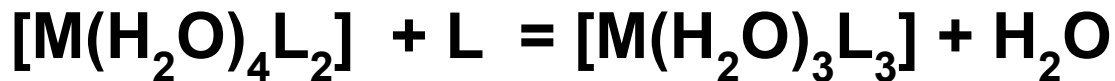
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$\Delta G < 0$  – условие протекания реакции как самопроизвольного процесса

Константа образования характеризует устойчивость комплексов (в водных растворах).

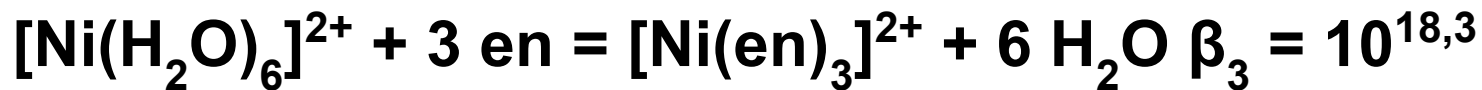
Константа образования характеризует прочность связывания лиганда с металлом по сравнению с прочностью связывания воды с металлом.

ОБЫЧНО:  $K_1 > K_2 > K_3$  и так далее

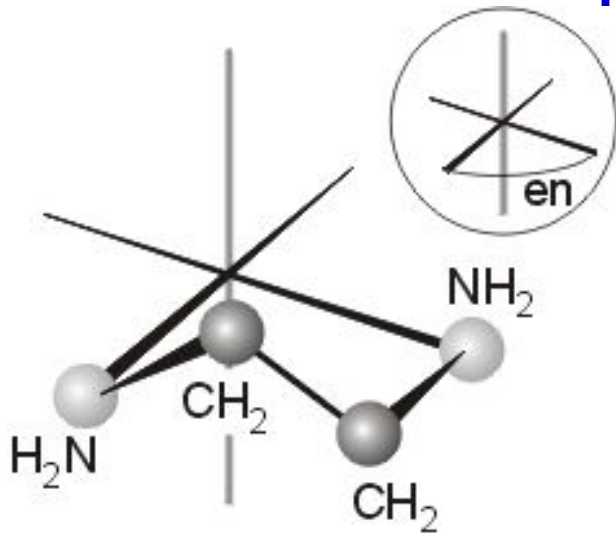


# ХЕЛАТНЫЙ ЭФФЕКТ

Большая устойчивость хелатных комплексов по сравнению с их нехелатными аналогами.



Энтропийный фактор:  $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S = -RT \ln K$



$$\Delta G^\circ = -55 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = -29 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = +88 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$$