

**«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».**

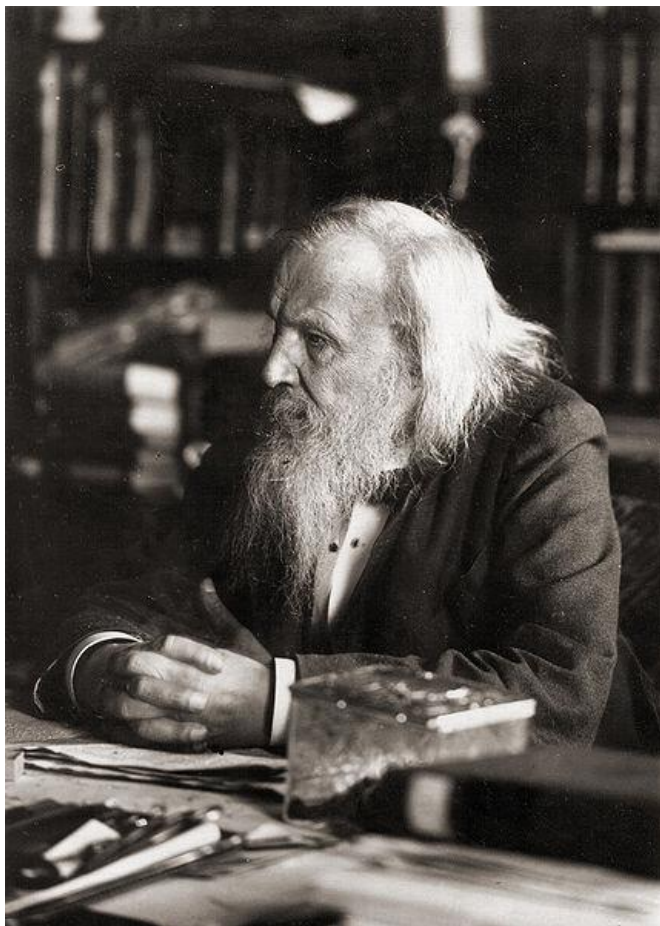
**Ф.А. Коттон, Дж. Уилкинсон**

**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!!!**

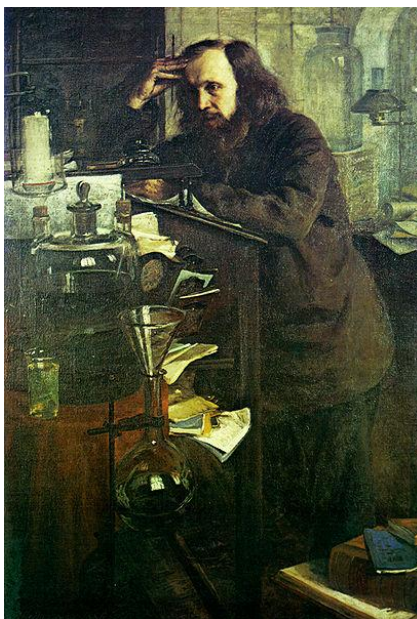


**Дмитрий Иванович Менделеев** (27 января **(8 февраля)** 1834, Тобольск — 20 января (2 февраля) 1907, Санкт-Петербург) — русский ученый и общественный деятель.

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

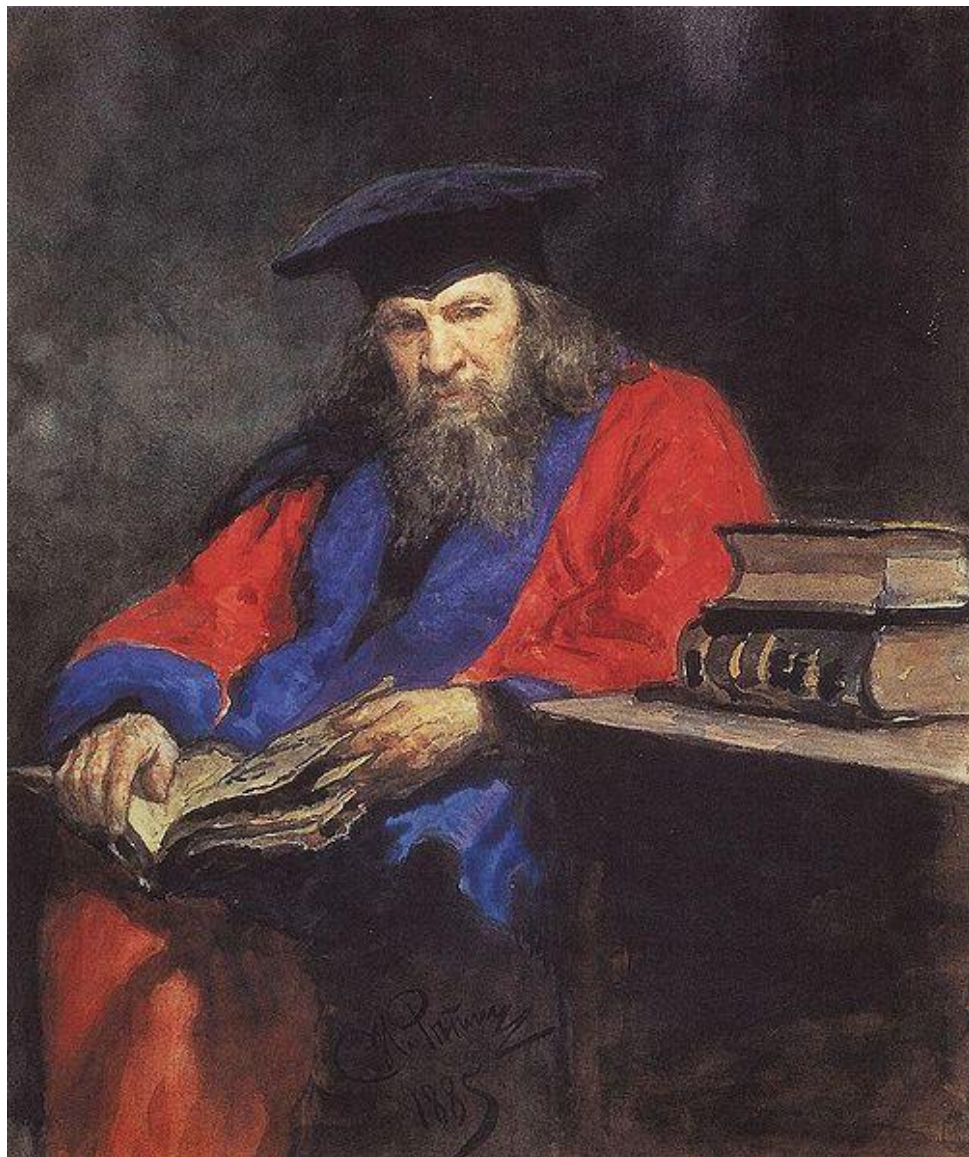
Одно из наиболее известных открытий — периодический закон химических элементов.

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



# Координационные (комплексные) соединения (КС)

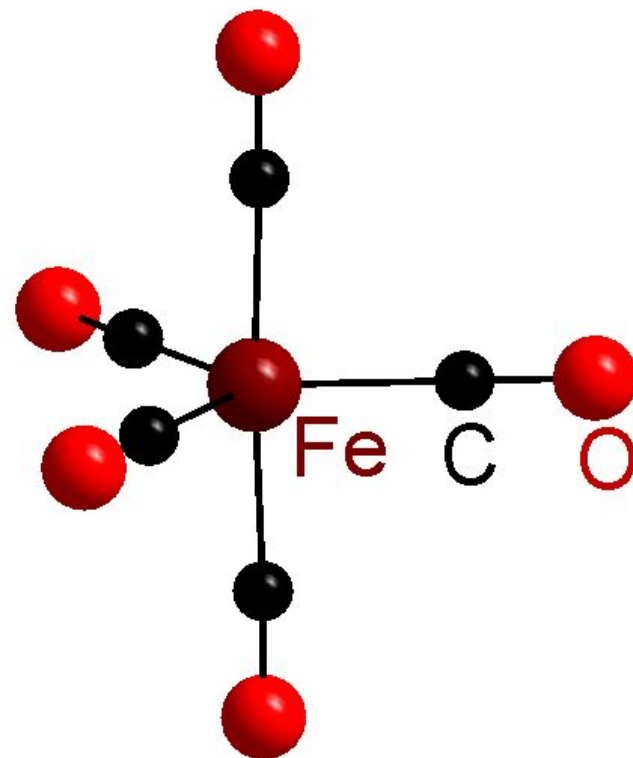
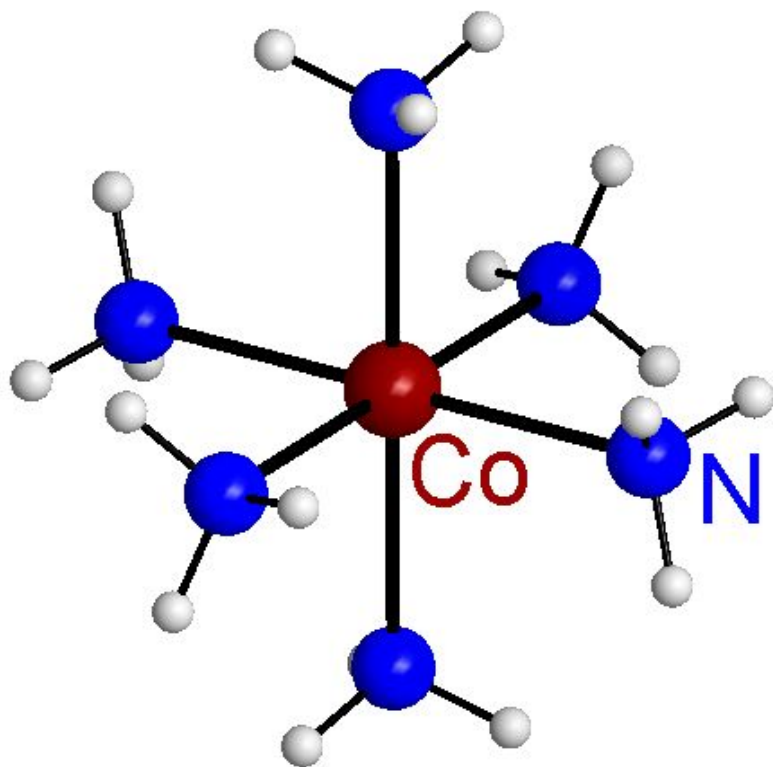


**Датский химик Свен Иергенсен  
(1837-1914)**

**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).

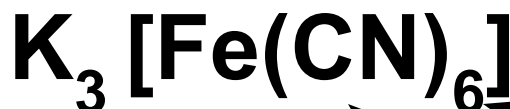
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  – комплекс и комплексное соединение



# Строение комплексного соединения

Внешняя  
сфера

Внутренняя сфера



Координационное  
число

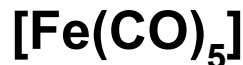
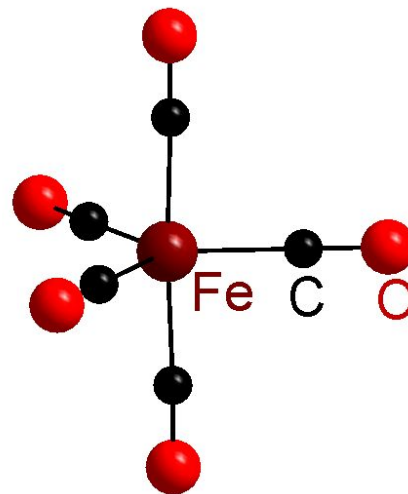
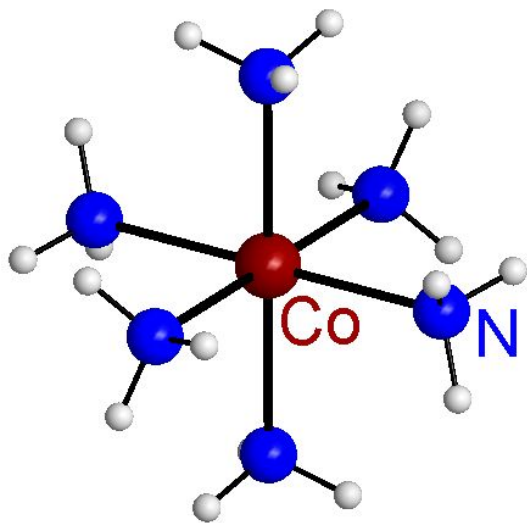
Ион-комплексобразователь  
(центральный атом)

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

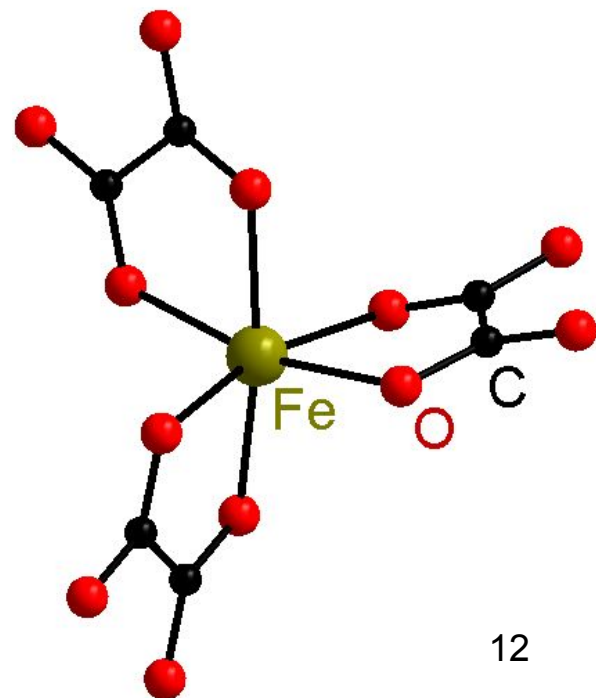
$CO_3^{2-}$  - карбонато-лиганд

$C_2O_4^{2-}$  - оксалато-лиганд

$SO_4^{2-}$  - сульфато-лиганд

Пример:  $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$  –

*триоксалатоферрат(III) калия*



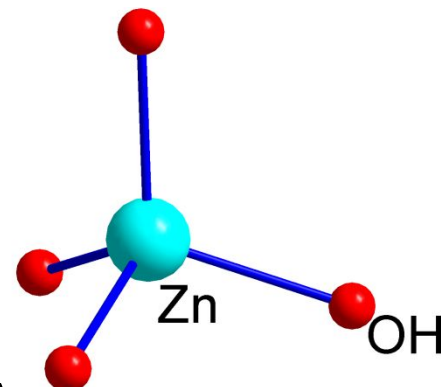
## Донорный атом O

$\text{OH}^-$  - гидроксо-лиганд

$\text{O}^{2-}$  - оксо-лиганд

$\text{O}_2^{2-}$  - пероксо-лиганд

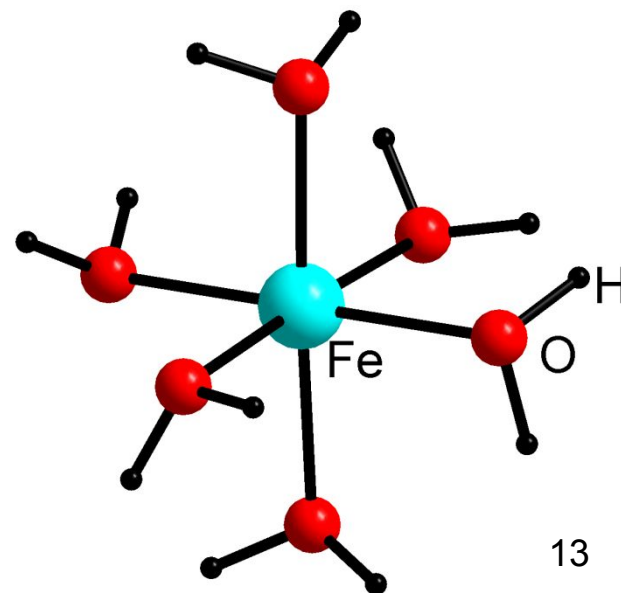
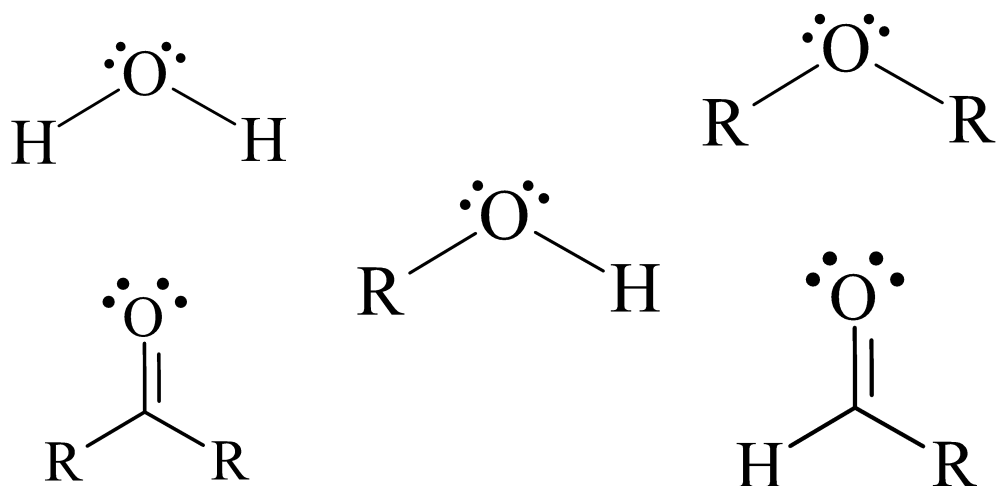
$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  – *тетрагидроксоцинкат(II) калия*



## 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)*

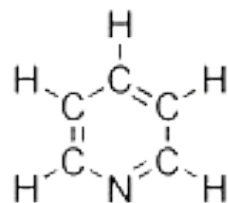


## Электронейтральные молекулы с донорными атомами N

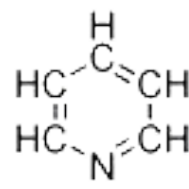
$\text{NH}_3$  – аммин (лиганд)

$\text{R-NH}_2$  – амин (лиганд)

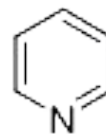
Пиридин (Py)



тип 1



тип 2



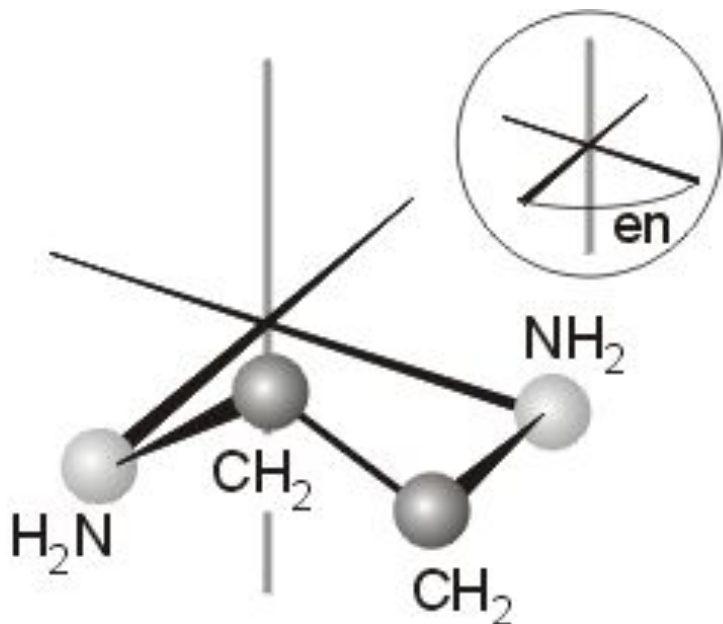
тип 3

Этилендиамин (En)

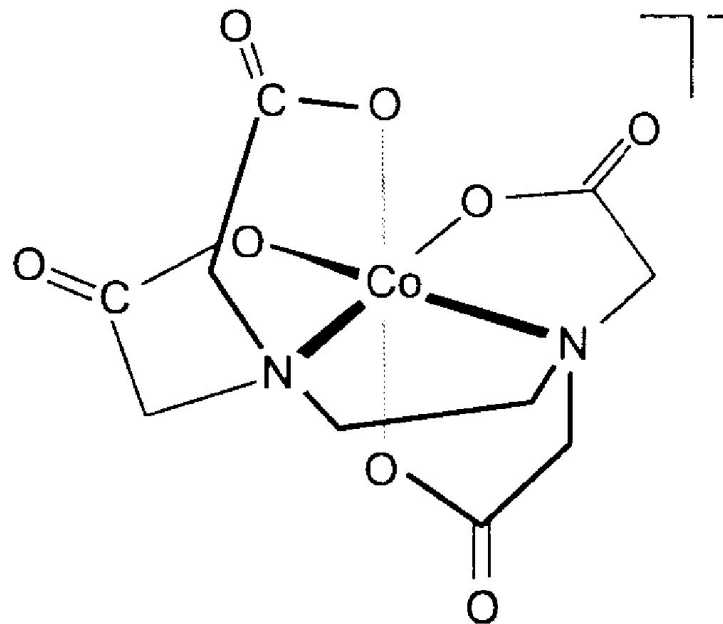
$[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$  – бис(этилендиамин)платина(II) хлорид

**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 ( $C_2H_4(NH_2)_2$ )

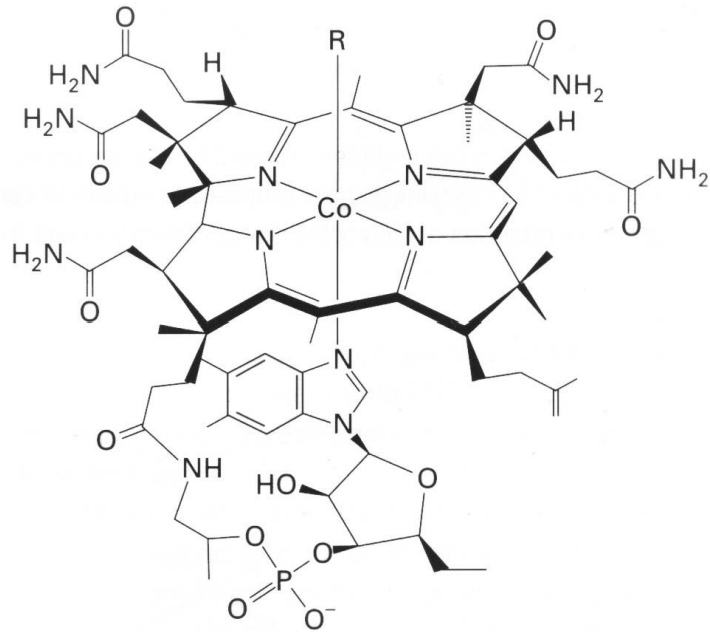


Этилендиаминтетрауксусная кислота.

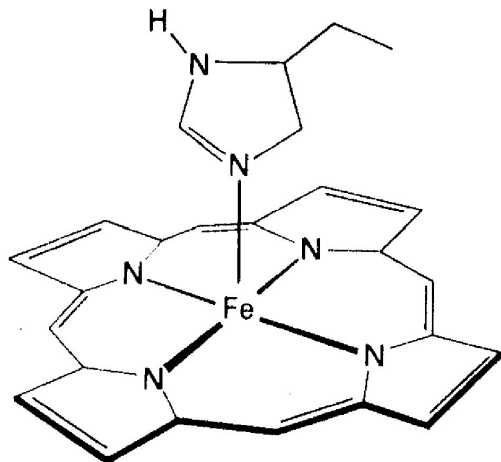
Этилендиаминтераацетато (edta)-лиганд.

**6 донорных атомов!**

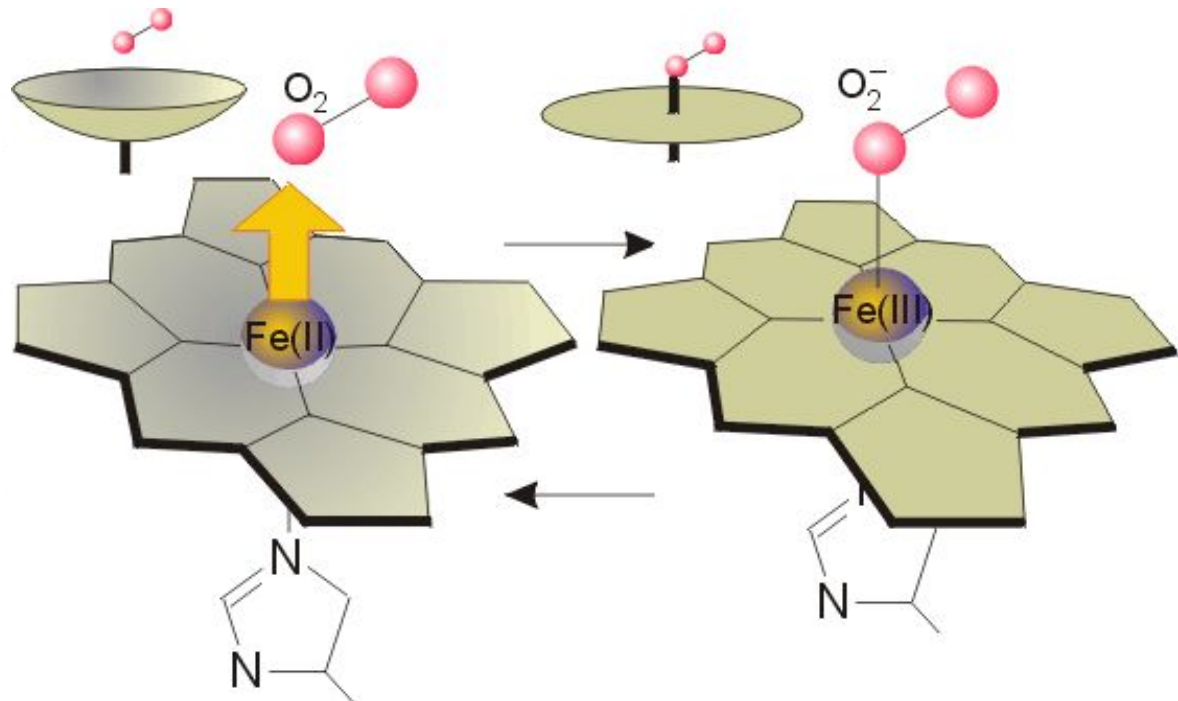
# Кофермент – витамин В12



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



# Гемоглобин

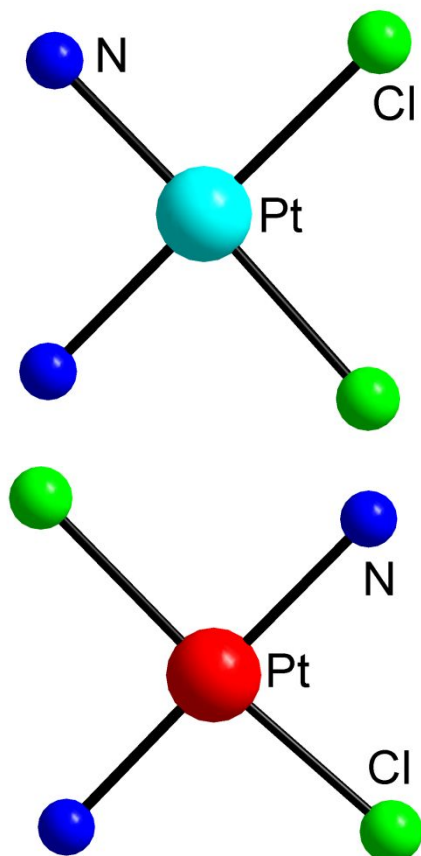


Порфириновый цикл, гемовое железо

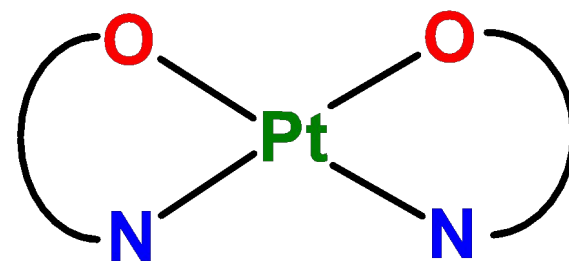
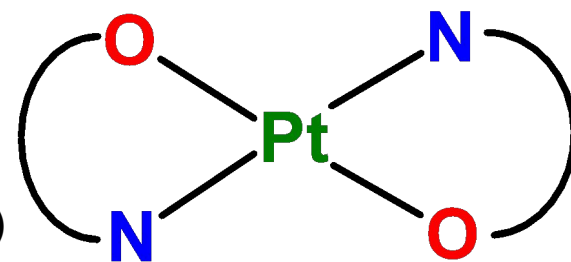
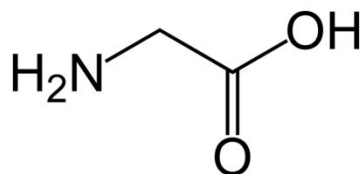


# Изомерия КС

## Геометрическая изомерия



Глицин  
(аминоуксусная кислота)

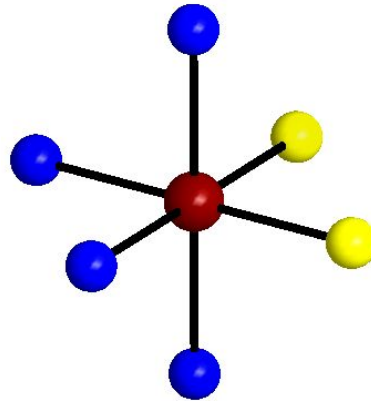
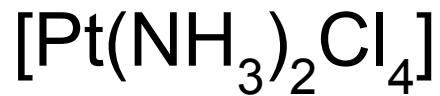


Цис-и транс- изомеры, для  
квадратных частиц.

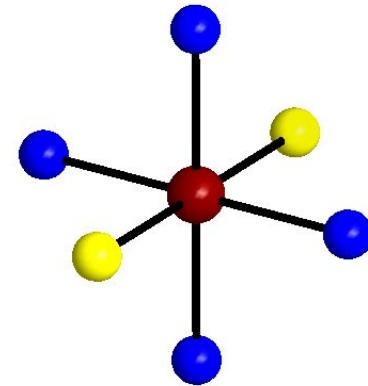
$[\text{Pt}(\text{Gly})_2]$  – диглицинатоплатина (II)  
Транс – менее растворим в воде,  
чем цис – изомер

# Геометрическая изомерия

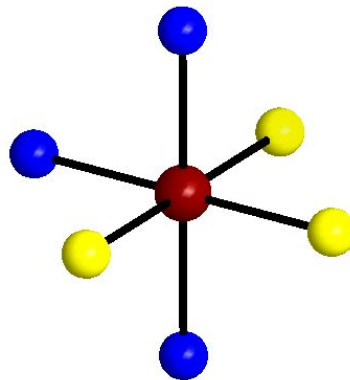
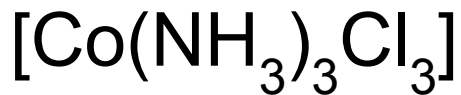
Для октаэдрических частиц



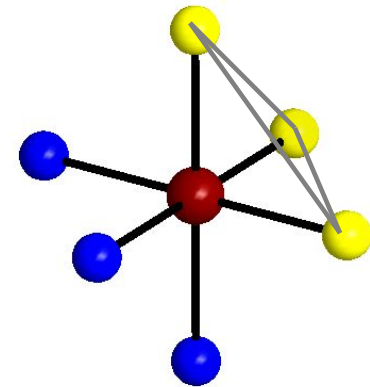
цис- (cis-)



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:

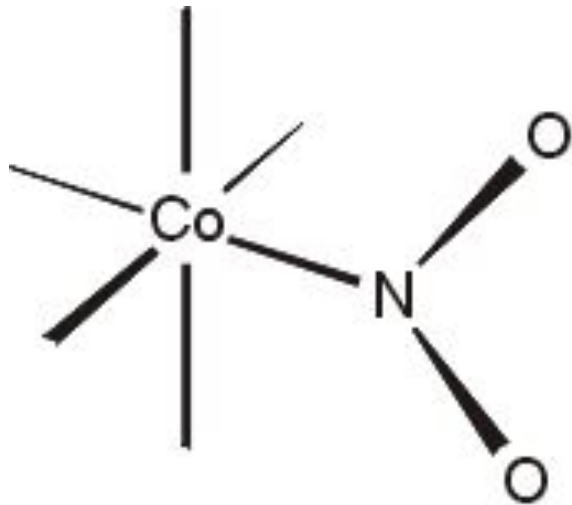
если донорный атом S – **тиоцианато-лиганд**,  
если донорный атом N – **изотиоцианато-лиганд**

## Связевая изомерия

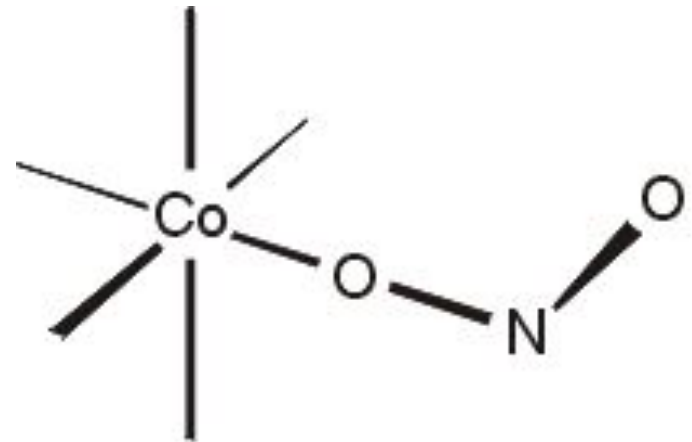
Остаток азотистой кислоты – нитрит ион



Нитро-



Нитрито-



# Координационная изомерия

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

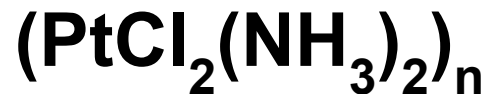


$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  – фиолетовый цвет  
*тетрахлороплатинат тетрааммина меди(II)*

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$  – 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**

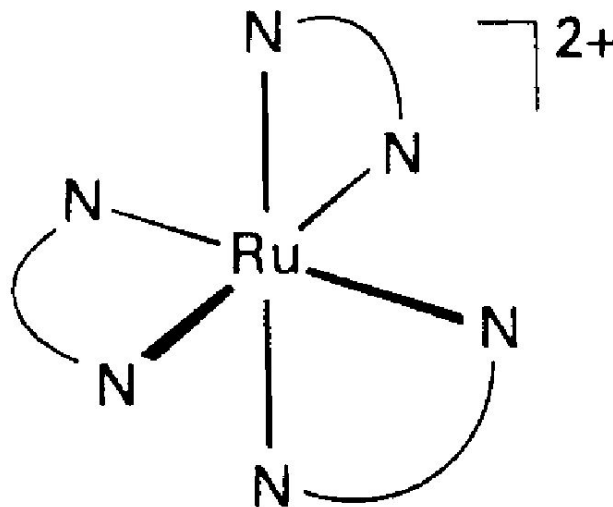
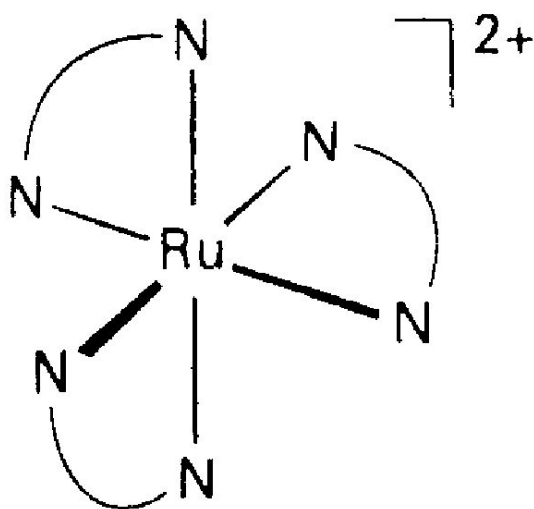
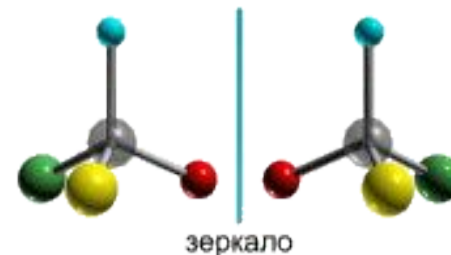
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$  – три атома платины,

**золотистый цвет**

# Хиральность и оптическая изомерия

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

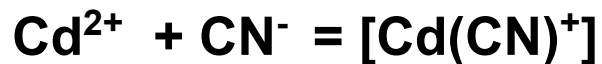
Два зеркальных изомера образуют **пару энантиомеров**.



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

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

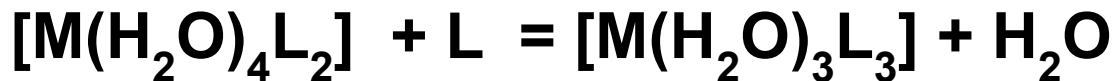
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

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

Константа образования характеризует устойчивость комплексов (в водных растворах).

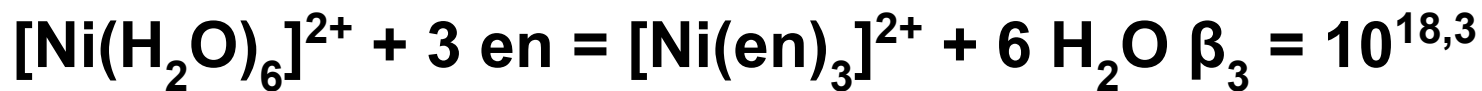
Константа образования характеризует прочность связывания лиганда с металлом по сравнению с прочностью связывания воды с металлом.

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

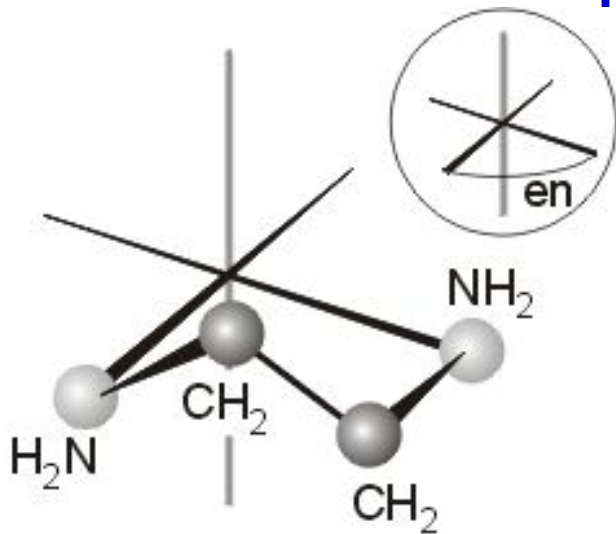


# ХЕЛАТНЫЙ ЭФФЕКТ

Большая устойчивость хелатных комплексов по сравнению с их нехелатными аналогами.



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



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

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

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