

«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».

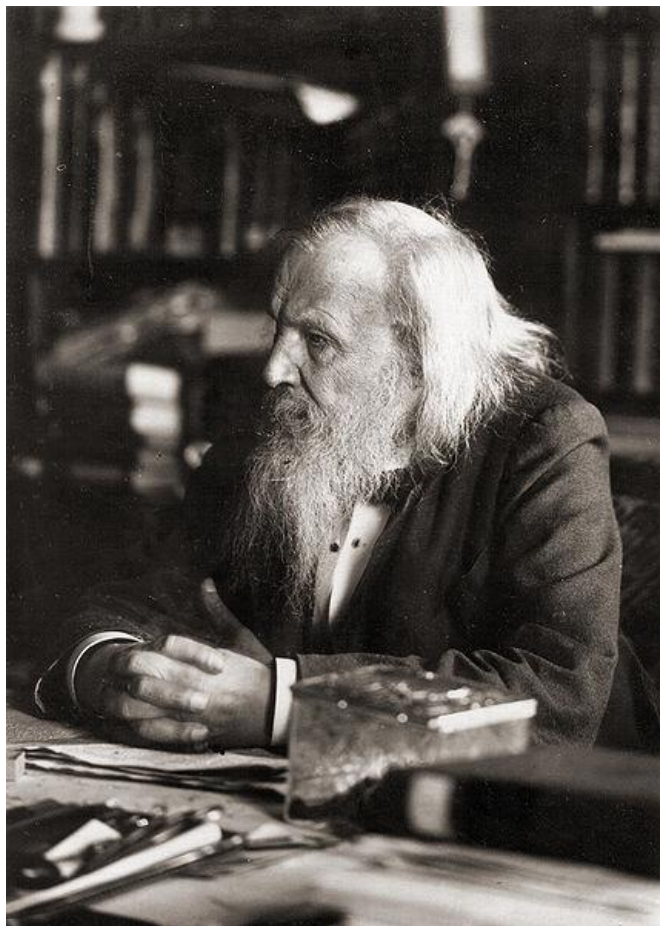
**Ф.А. Коттон, Дж. Уилкинсон**

**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!!!**

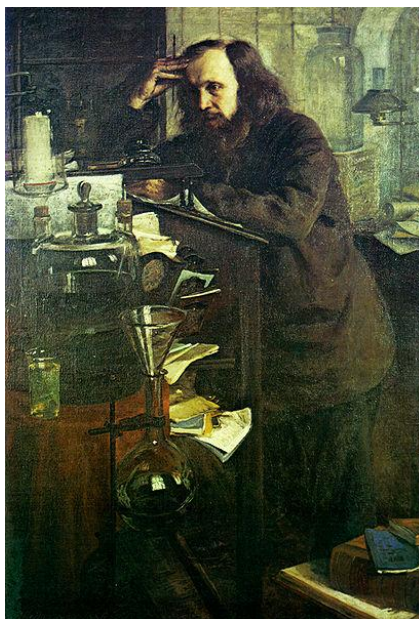


**Дмитрий Иванович Менделеев** (27 января **(8 февраля)** 1834, Тобольск — 20 января (2 февраля) 1907, Санкт-Петербург) — русский ученый и общественный деятель.

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

Одно из наиболее известных открытий — периодический закон химических элементов.

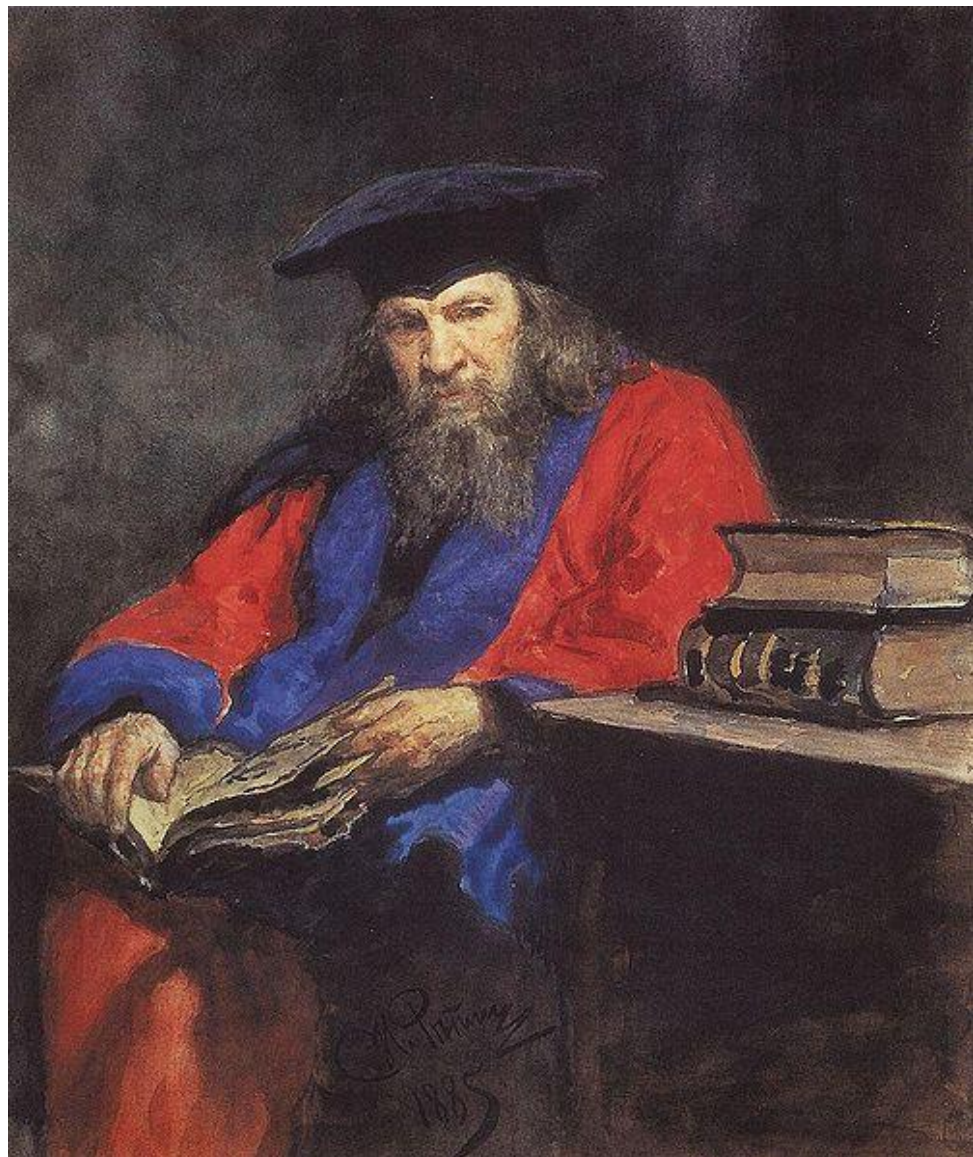
Н. А. Ярошенко.  
Д. И. Менделеев. 1886.  
Масло







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 text at the top: Ошибка... Менделеев... 1869*

*Vertical text on the left: Менделеев... 1869*

1	H	1	Водород
2	Li	7	Литий
3	Na	23	Натрий
4	K	39	Калий
5	Rb	85	Рубидий
6	Cs	132	Цезий
7	Fr	223	Франций
8	Be	9	Бериллий
9	Mg	24	Магний
10	Zn	65	Цинк
11	Cd	112	Кадмий
12	Hg	200	Ртуть
13	B	10	Бор
14	Al	27	Алюминий
15	Si	28	Кремний
16	P	31	Фосфор
17	S	32	Сера
18	Se	78	Селен
19	Te	127	Теллур
20	Po	209	Полоний
21	As	75	Арсен
22	Sb	121	Сурьма
23	Bi	208	Висмут
24	Pb	207	Свинец
25	Sn	118	Олово
26	Zn	65	Цинк
27	Cd	112	Кадмий
28	Hg	200	Ртуть
29	Cu	63	Медь
30	Ag	108	Серебро
31	Au	197	Золото
32	Hg	200	Ртуть
33	Pt	195	Платина
34	Ir	192	Иридий
35	Rh	103	Родий
36	Pd	106	Палладий
37	Ni	58	Никель
38	Co	59	Кобальт
39	Fe	56	Железо
40	Ni	58	Никель
41	Co	59	Кобальт
42	Fe	56	Железо
43	Ni	58	Никель
44	Co	59	Кобальт
45	Fe	56	Железо
46	Ni	58	Никель
47	Co	59	Кобальт
48	Fe	56	Железо
49	Ni	58	Никель
50	Co	59	Кобальт
51	Fe	56	Железо
52	Ni	58	Никель
53	Co	59	Кобальт
54	Fe	56	Железо
55	Ni	58	Никель
56	Co	59	Кобальт
57	Fe	56	Железо
58	Ni	58	Никель
59	Co	59	Кобальт
60	Fe	56	Железо
61	Ni	58	Никель
62	Co	59	Кобальт
63	Fe	56	Железо
64	Ni	58	Никель
65	Co	59	Кобальт
66	Fe	56	Железо
67	Ni	58	Никель
68	Co	59	Кобальт
69	Fe	56	Железо
70	Ni	58	Никель
71	Co	59	Кобальт
72	Fe	56	Железо
73	Ni	58	Никель
74	Co	59	Кобальт
75	Fe	56	Железо
76	Ni	58	Никель
77	Co	59	Кобальт
78	Fe	56	Железо
79	Ni	58	Никель
80	Co	59	Кобальт
81	Fe	56	Железо
82	Ni	58	Никель
83	Co	59	Кобальт
84	Fe	56	Железо
85	Ni	58	Никель
86	Co	59	Кобальт
87	Fe	56	Железо
88	Ni	58	Никель
89	Co	59	Кобальт
90	Fe	56	Железо
91	Ni	58	Никель
92	Co	59	Кобальт
93	Fe	56	Железо
94	Ni	58	Никель
95	Co	59	Кобальт
96	Fe	56	Железо
97	Ni	58	Никель
98	Co	59	Кобальт
99	Fe	56	Железо
100	Ni	58	Никель
101	Co	59	Кобальт
102	Fe	56	Железо
103	Ni	58	Никель
104	Co	59	Кобальт
105	Fe	56	Железо
106	Ni	58	Никель
107	Co	59	Кобальт
108	Fe	56	Железо
109	Ni	58	Никель
110	Co	59	Кобальт
111	Fe	56	Железо
112	Ni	58	Никель
113	Co	59	Кобальт
114	Fe	56	Железо
115	Ni	58	Никель
116	Co	59	Кобальт
117	Fe	56	Железо
118	Ni	58	Никель
119	Co	59	Кобальт
120	Fe	56	Железо
121	Ni	58	Никель
122	Co	59	Кобальт
123	Fe	56	Железо
124	Ni	58	Никель
125	Co	59	Кобальт
126	Fe	56	Железо
127	Ni	58	Никель
128	Co	59	Кобальт
129	Fe	56	Железо
130	Ni	58	Никель
131	Co	59	Кобальт
132	Fe	56	Железо
133	Ni	58	Никель
134	Co	59	Кобальт
135	Fe	56	Железо
136	Ni	58	Никель
137	Co	59	Кобальт
138	Fe	56	Железо
139	Ni	58	Никель
140	Co	59	Кобальт
141	Fe	56	Железо
142	Ni	58	Никель
143	Co	59	Кобальт
144	Fe	56	Железо
145	Ni	58	Никель
146	Co	59	Кобальт
147	Fe	56	Железо
148	Ni	58	Никель
149	Co	59	Кобальт
150	Fe	56	Железо
151	Ni	58	Никель
152	Co	59	Кобальт
153	Fe	56	Железо
154	Ni	58	Никель
155	Co	59	Кобальт
156	Fe	56	Железо
157	Ni	58	Никель
158	Co	59	Кобальт
159	Fe	56	Железо
160	Ni	58	Никель
161	Co	59	Кобальт
162	Fe	56	Железо
163	Ni	58	Никель
164	Co	59	Кобальт
165	Fe	56	Железо
166	Ni	58	Никель
167	Co	59	Кобальт
168	Fe	56	Железо
169	Ni	58	Никель
170	Co	59	Кобальт
171	Fe	56	Железо
172	Ni	58	Никель
173	Co	59	Кобальт
174	Fe	56	Железо
175	Ni	58	Никель
176	Co	59	Кобальт
177	Fe	56	Железо
178	Ni	58	Никель
179	Co	59	Кобальт
180	Fe	56	Железо
181	Ni	58	Никель
182	Co	59	Кобальт
183	Fe	56	Железо
184	Ni	58	Никель
185	Co	59	Кобальт
186	Fe	56	Железо
187	Ni	58	Никель
188	Co	59	Кобальт
189	Fe	56	Железо
190	Ni	58	Никель
191	Co	59	Кобальт
192	Fe	56	Железо
193	Ni	58	Никель
194	Co	59	Кобальт
195	Fe	56	Железо
196	Ni	58	Никель
197	Co	59	Кобальт
198	Fe	56	Железо
199	Ni	58	Никель
200	Co	59	Кобальт

*Handwritten text at the bottom: 1869*

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)

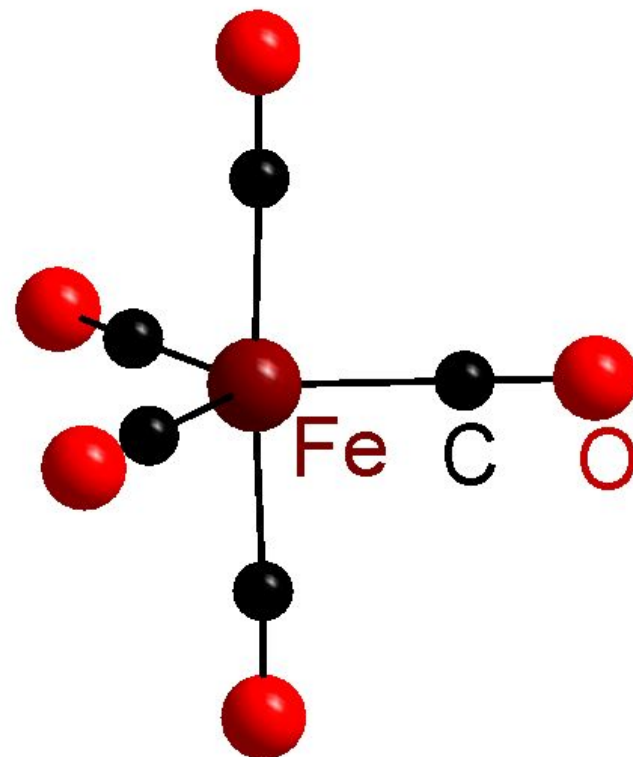
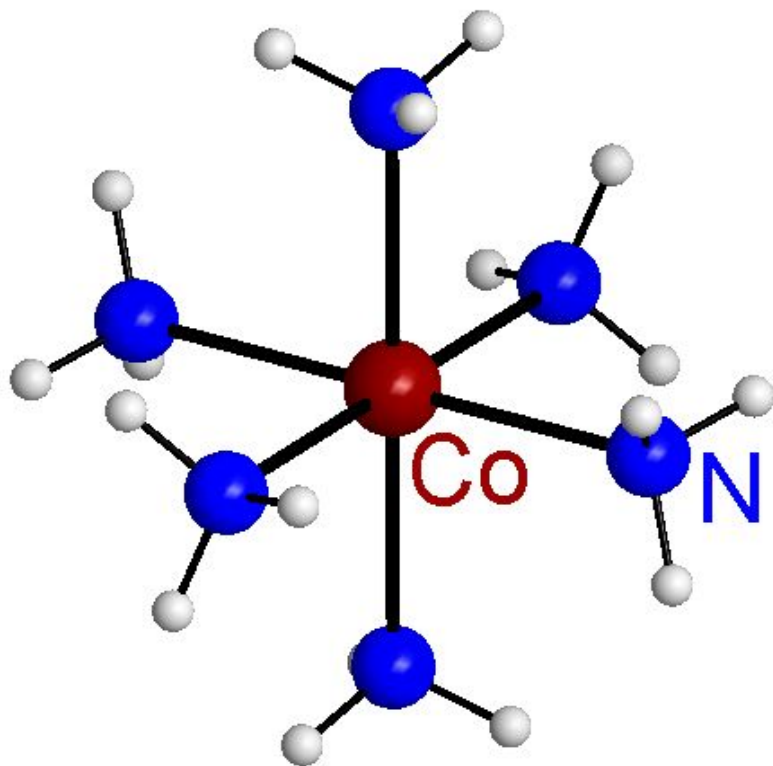


**Датский химик Свен Иергенсен  
(1837-1914)**

**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.



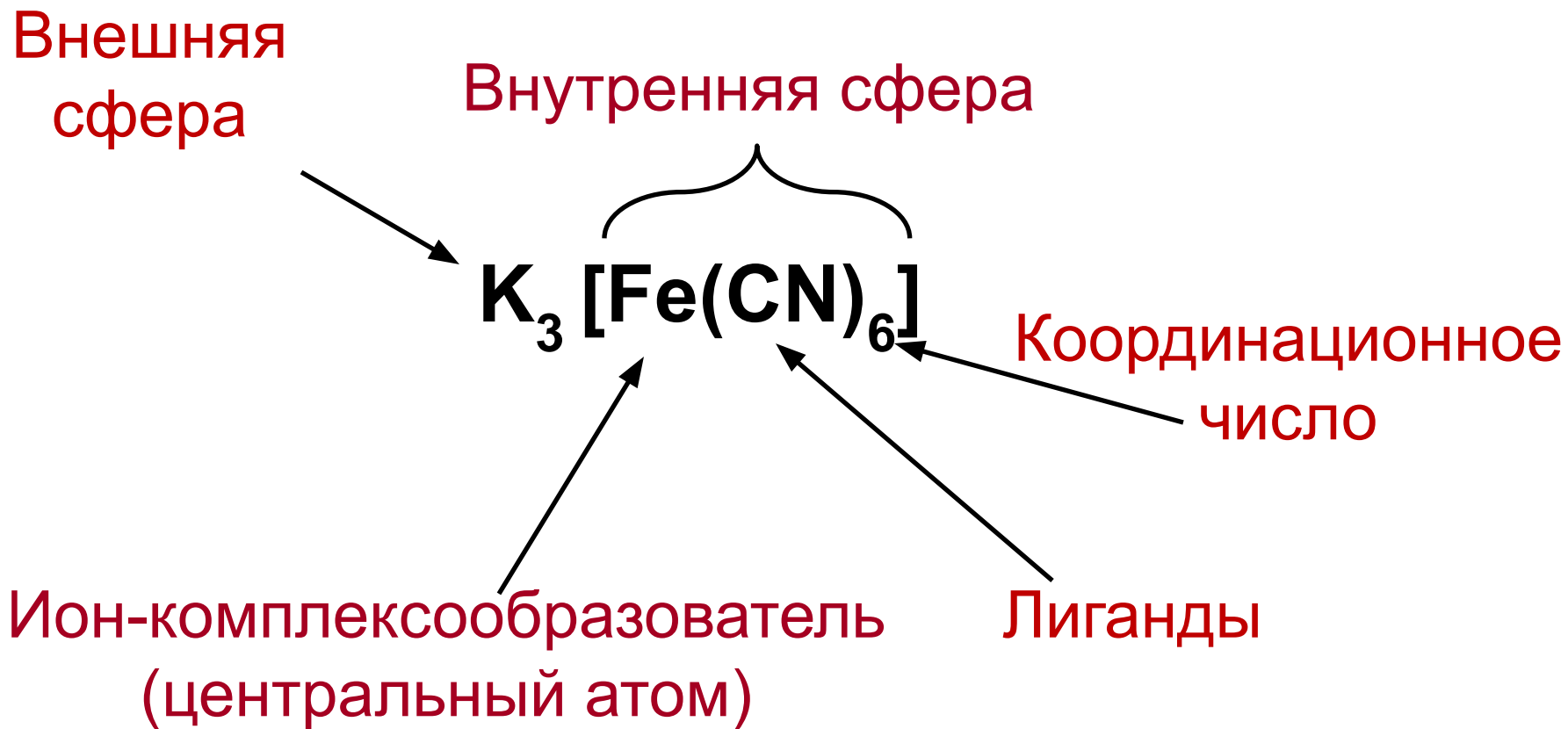
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  - комплекс

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

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



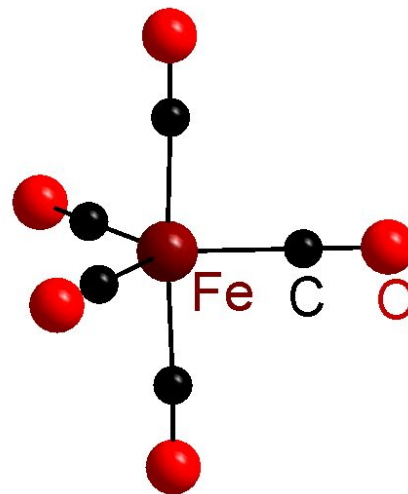
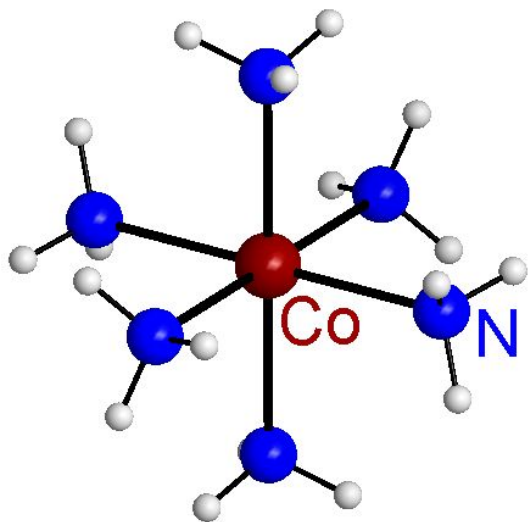
# Строение комплексного соединения



**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

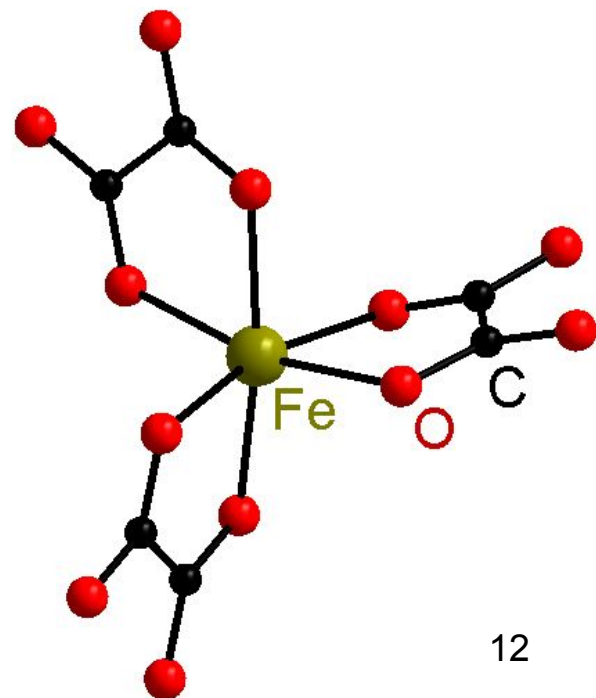
$CO_3^{2-}$  - карбонато-лиганд

$C_2O_4^{2-}$  - оксалато-лиганд

$SO_4^{2-}$  - сульфато-лиганд

Пример:  $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$  –

*триоксалатоферрат(III)* калия





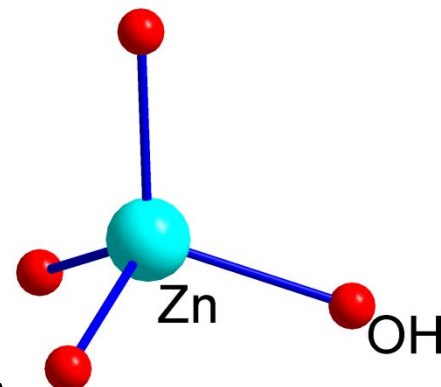
## Донорный атом O

$\text{OH}^-$  - гидроксо-лиганд

$\text{O}^{2-}$  - оксо-лиганд

$\text{O}_2^{2-}$  - пероксо-лиганд

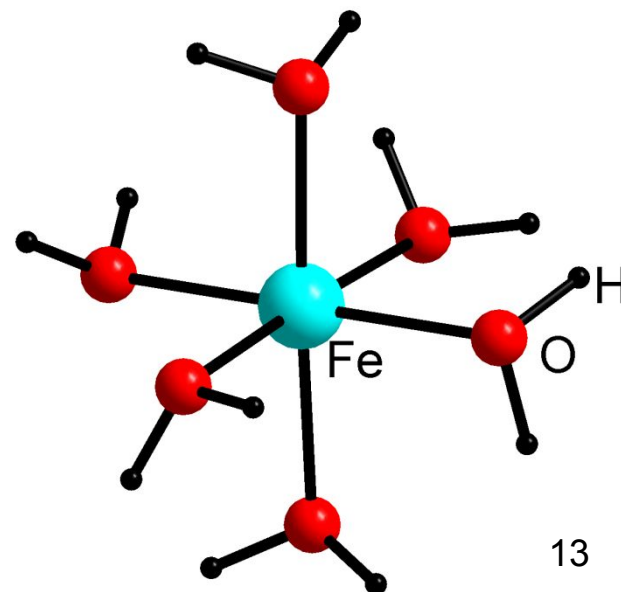
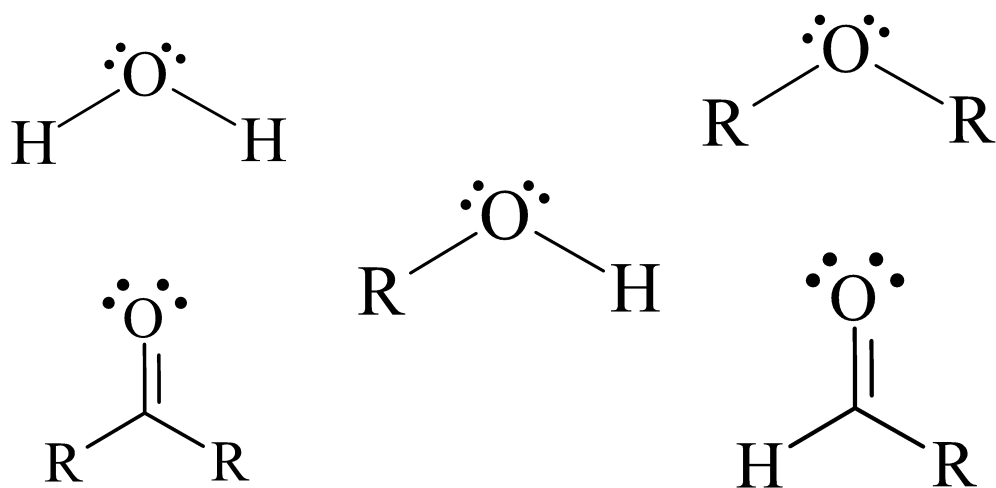
$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  – *тетрагидроксоцинкат(II) калия*



## 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)*

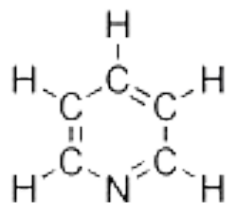


## Электронейтральные молекулы с донорными атомами N

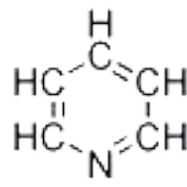
$\text{NH}_3$  – аммин (лиганд)

$\text{R-NH}_2$  – амин (лиганд)

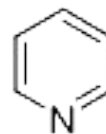
Пиридин (Py)



тип 1



тип 2



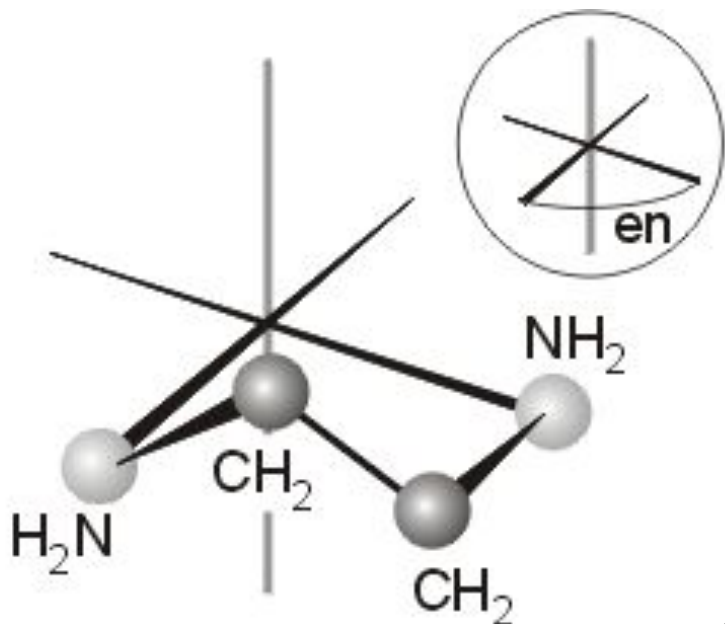
тип 3

Этилендиамин (En)

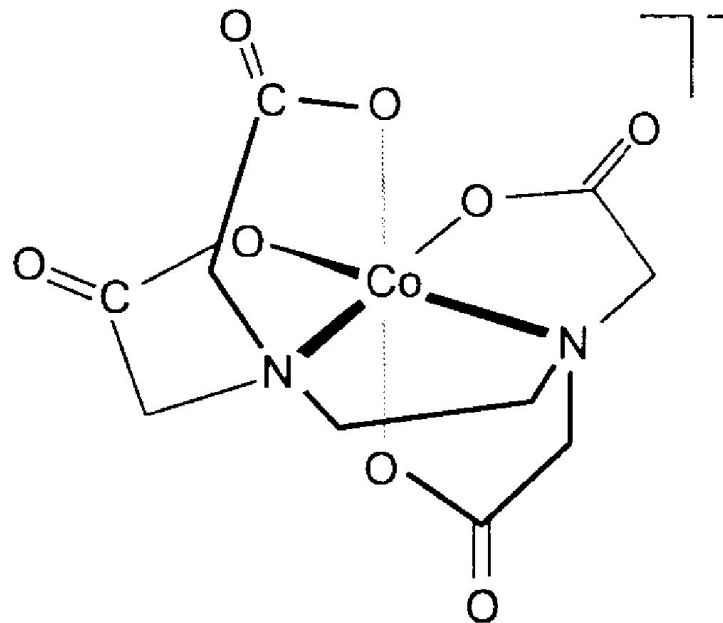
$[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$  – бис(этилендиамин)платина(II) хлорид

**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 ( $C_2H_4(NH_2)_2$ )

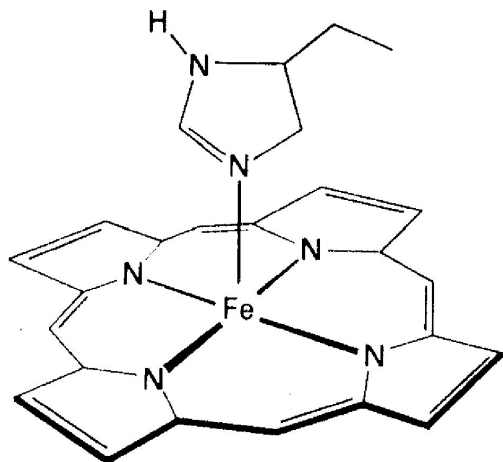
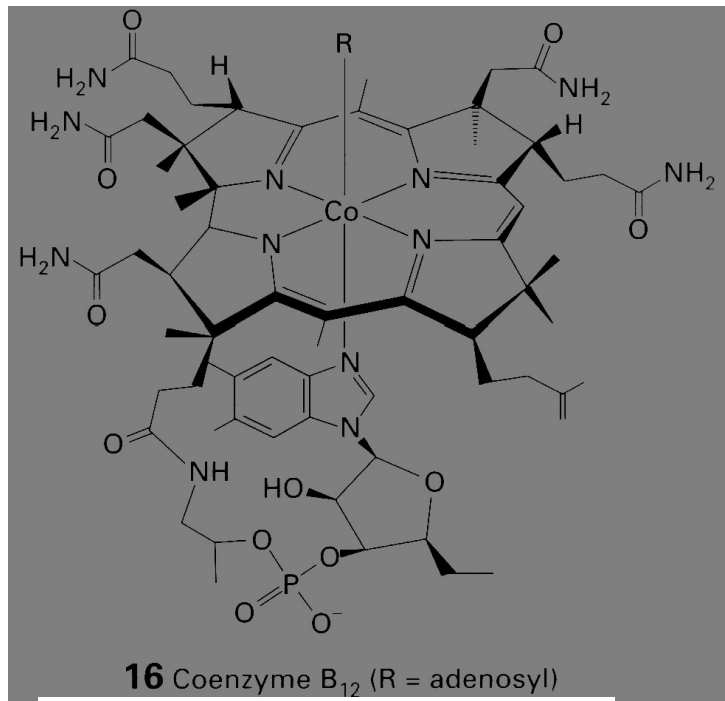


Этилендиаминтетрауксусная кислота.

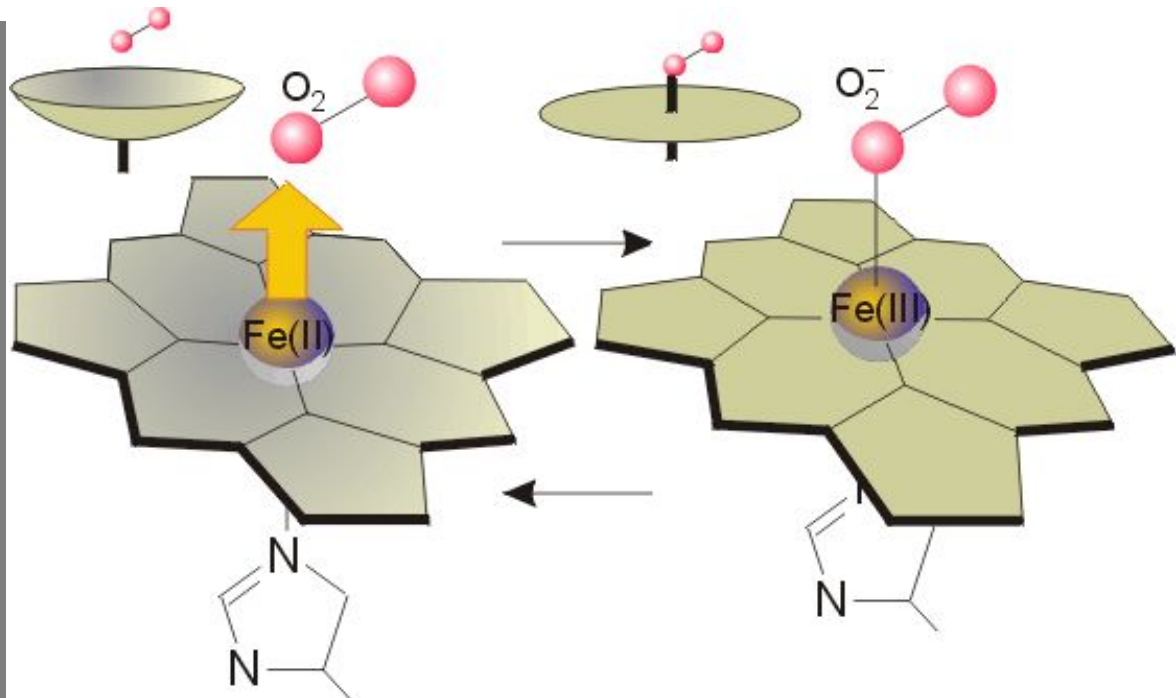
Этилендиаминтераацетато (edta)-лиганд.

**6 донорных атомов!**

# Кофермент – витамин В12



# Гемоглобин

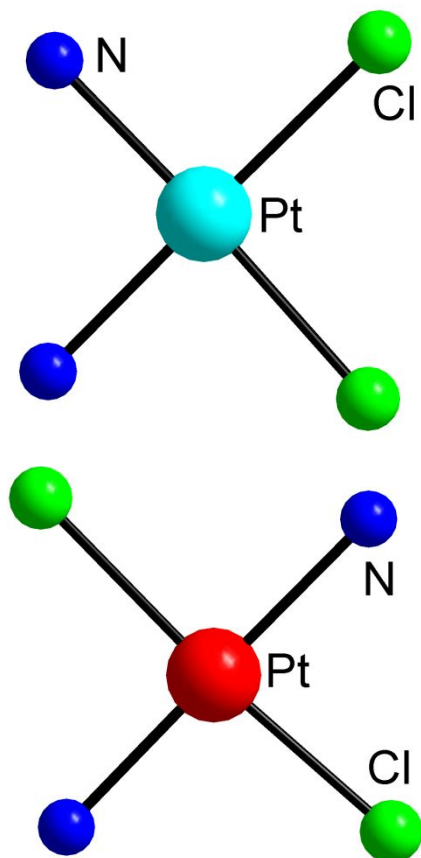


Порфириновый цикл, гемовое железо



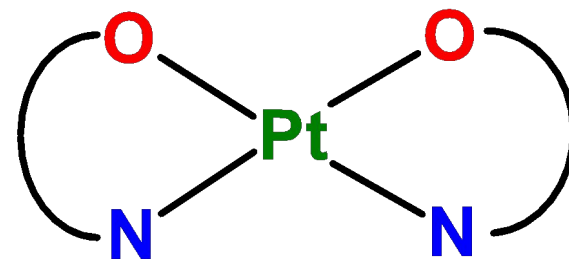
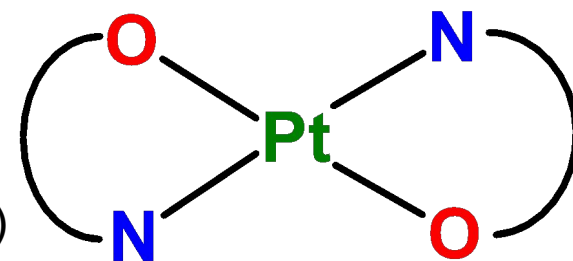
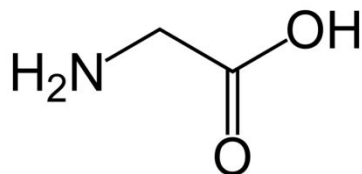
# Изомерия КС

## Геометрическая изомерия



Цис-и транс- изомеры, для  
квадратных частиц.

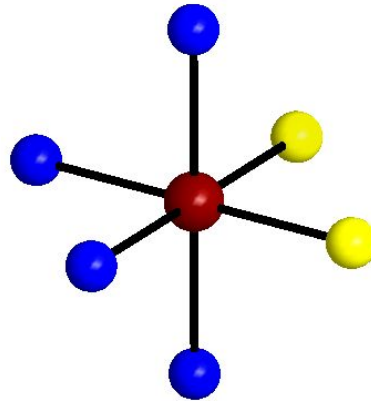
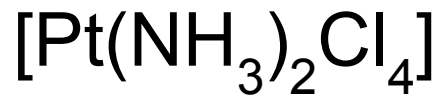
Глицин  
(аминоуксусная кислота)



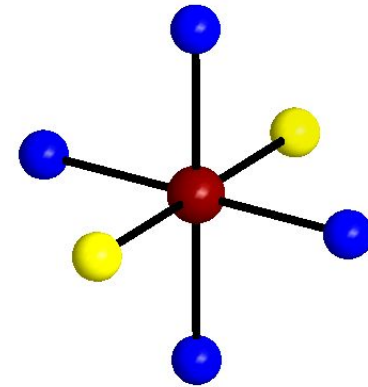
$[Pt(Gly)_2]$  – *диглицинатоплатина (II)*  
Транс – менее растворим в воде,  
чем цис – изомер

# Геометрическая изомерия

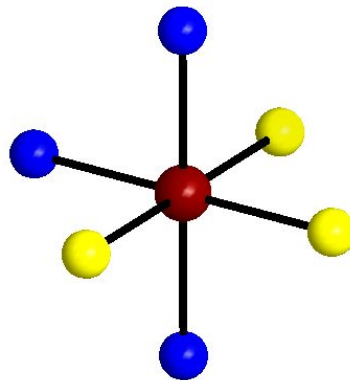
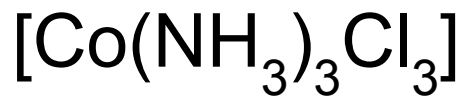
Для октаэдрических частиц



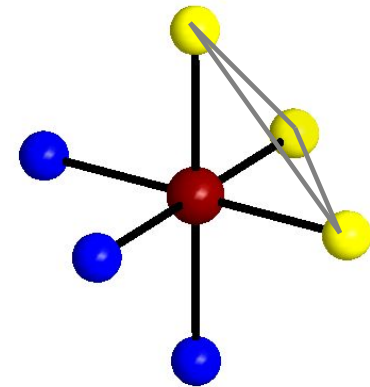
цис- (cis-)



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**

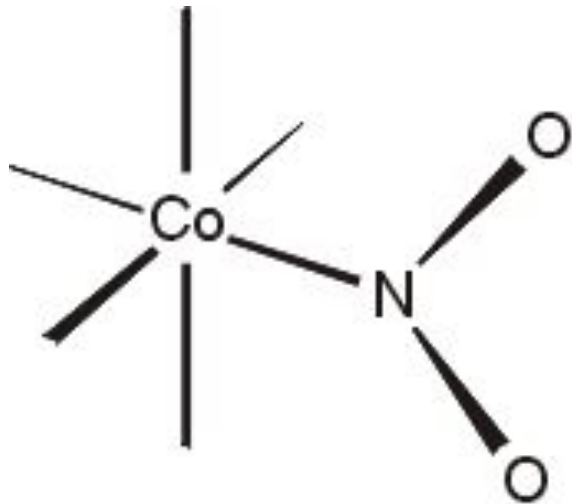


# Связевая изомерия

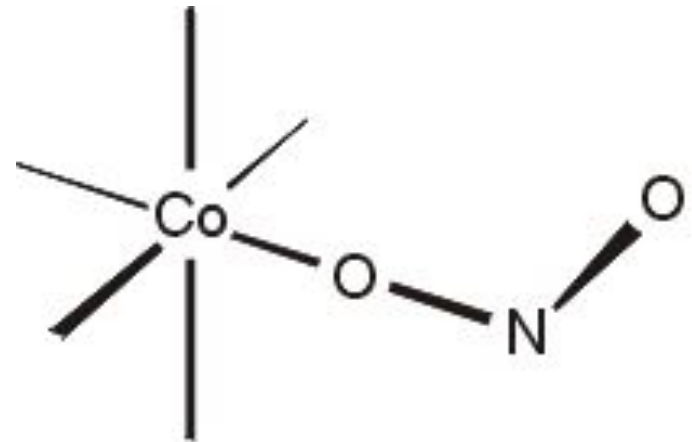
Остаток азотистой кислоты – нитрит ион



Нитро-



Нитрито-



# Координационная изомерия

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

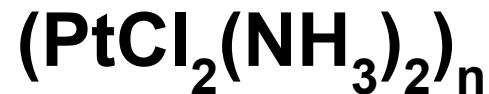


$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  – фиолетовый цвет  
*тетрахлороплатинат тетрааммина меди(II)*

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

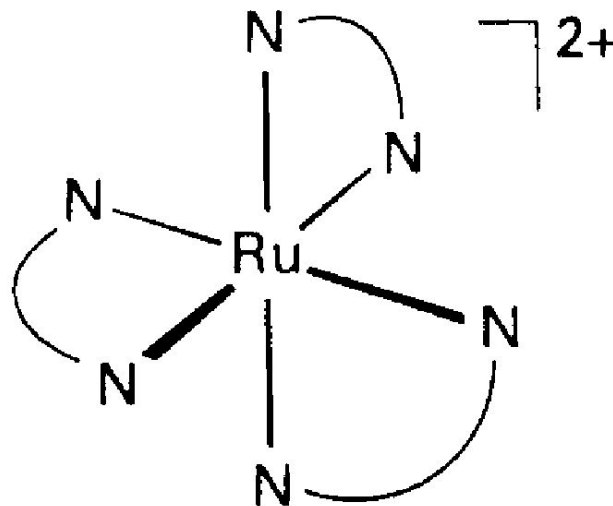
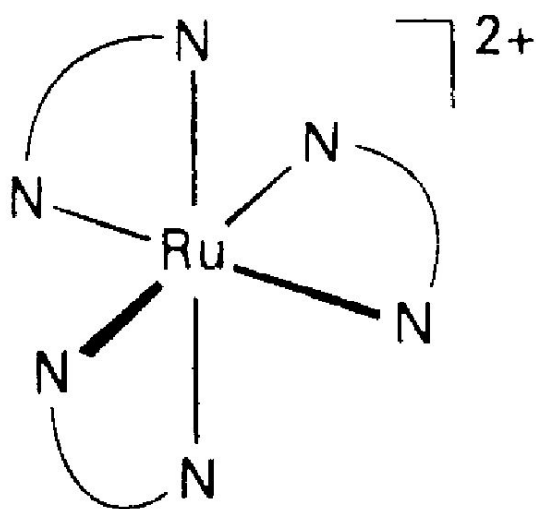
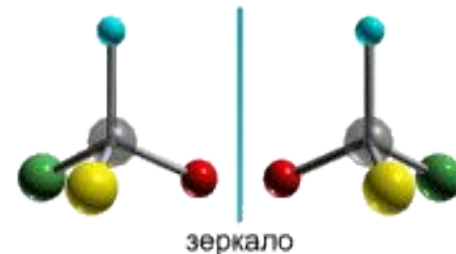
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$  – три атома платины,

**золотистый цвет**

# Хиральность и оптическая изомерия

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

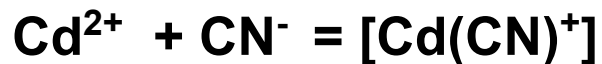
Два зеркальных изомера образуют **пару энантиомеров**.



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

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

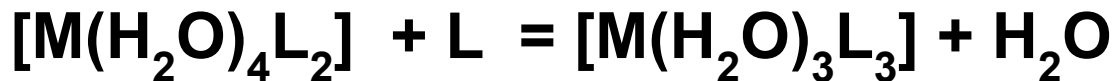
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

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

Константа образования характеризует устойчивость комплексов (в водных растворах).

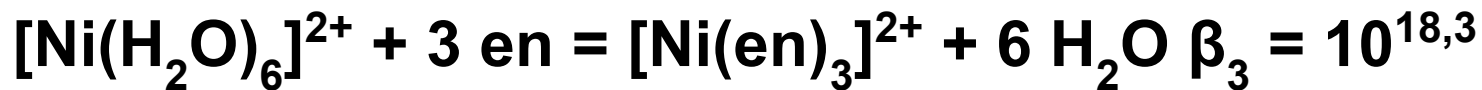
Константа образования характеризует прочность связывания лиганда с металлом по сравнению с прочностью связывания воды с металлом.

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

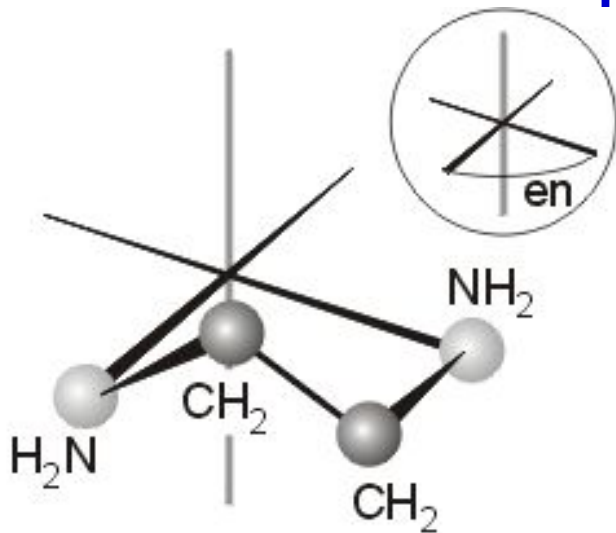


# ХЕЛАТНЫЙ ЭФФЕКТ

Большая устойчивость хелатных комплексов по сравнению с их нехелатными аналогами.



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



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

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

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