

«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».

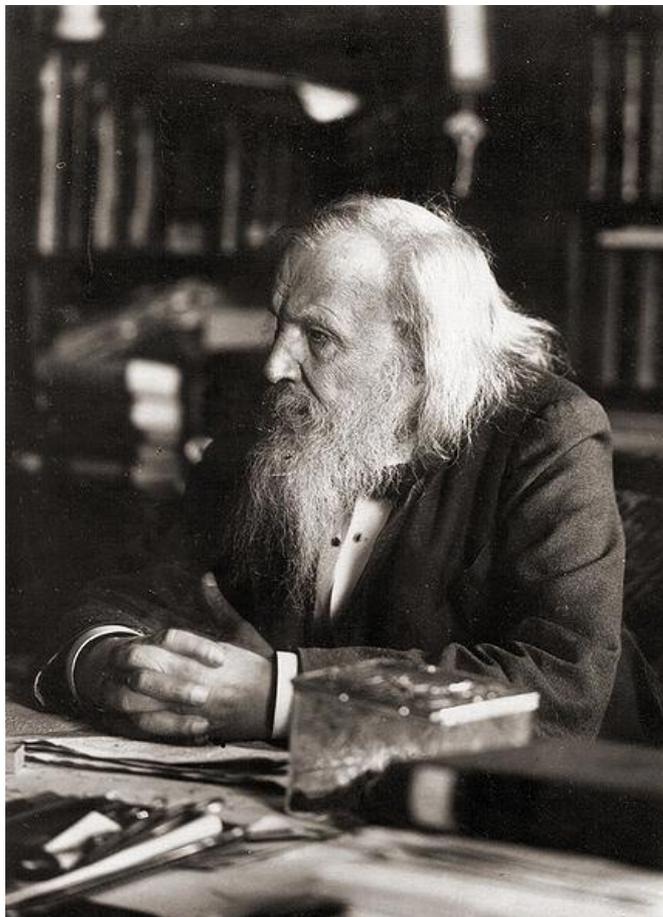
Ф.А. Коттон, Дж. Уилкинсон

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!!!

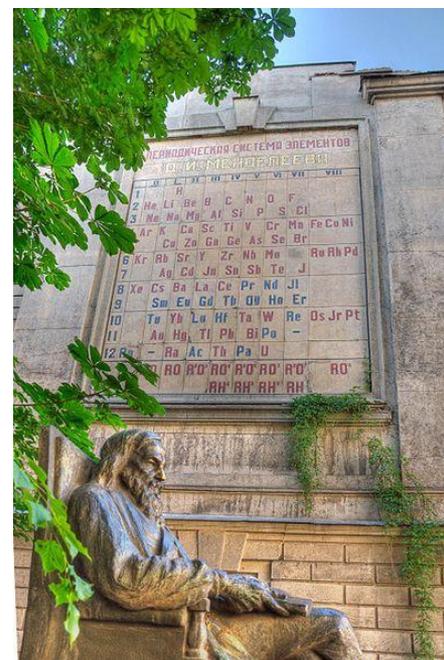
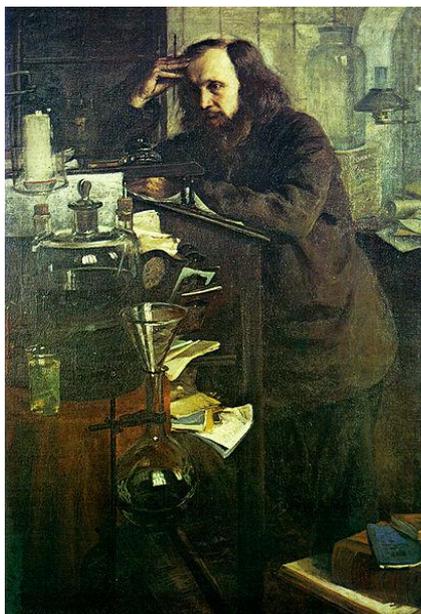


Дмитрий Иванович Менделеев (27 января **(8 февраля)** 1834, Тобольск — 20 января (2 февраля) 1907, Санкт-Петербург) — русский ученый и общественный деятель.

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

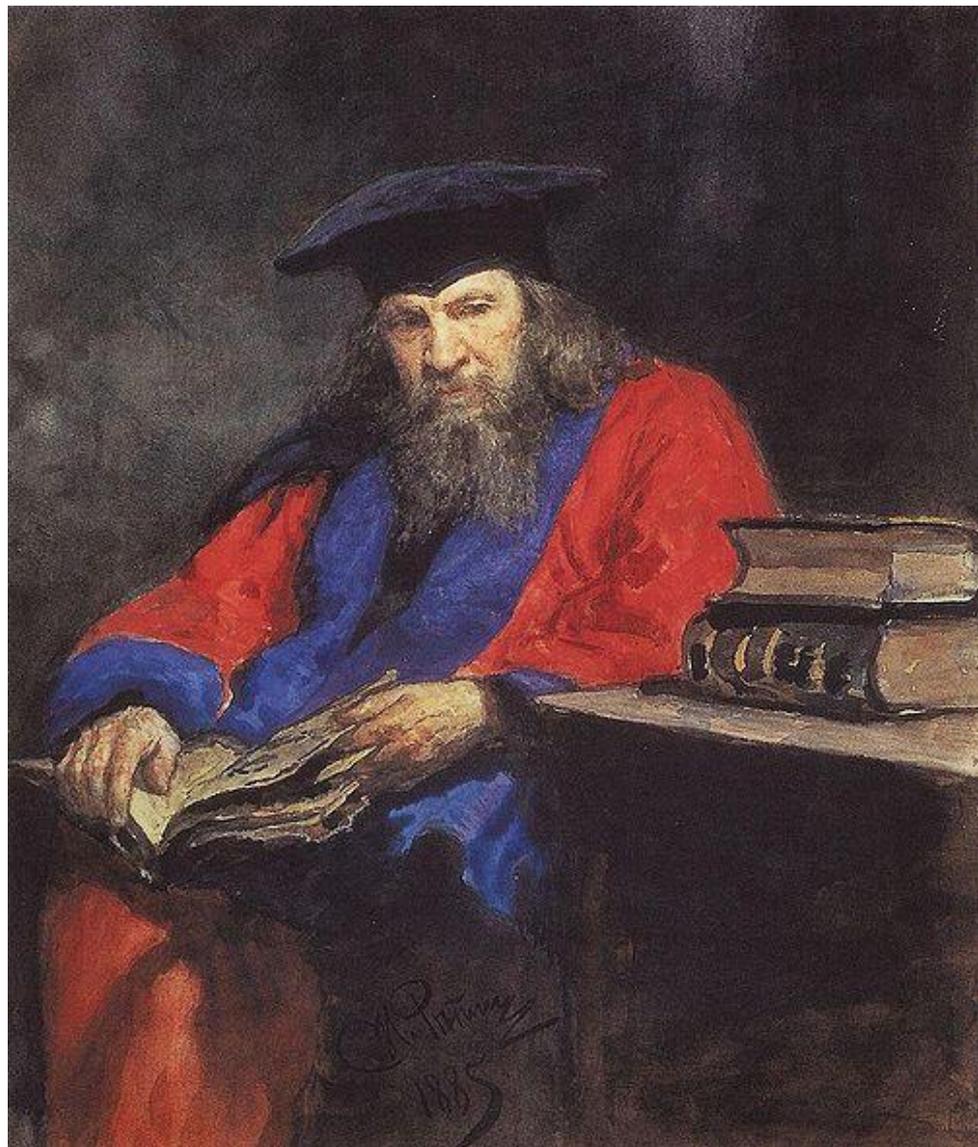
Одно из наиболее известных открытий — периодический закон химических элементов.

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)

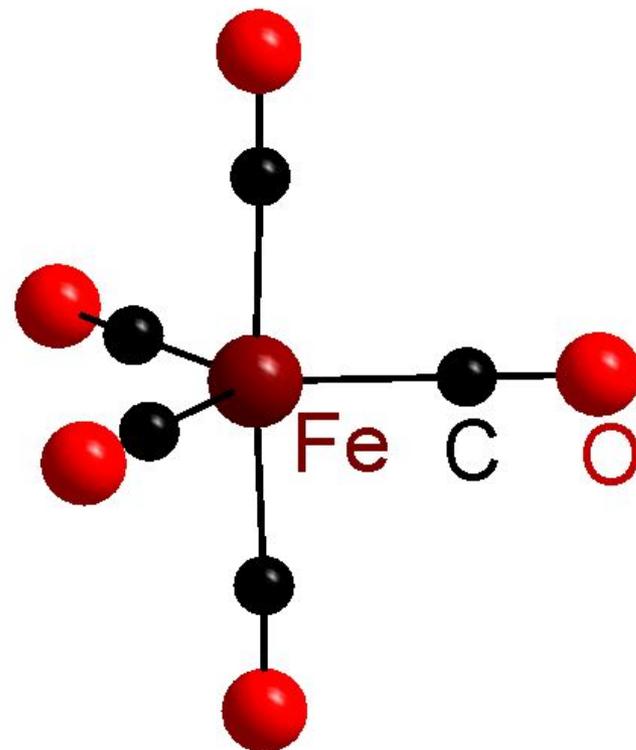
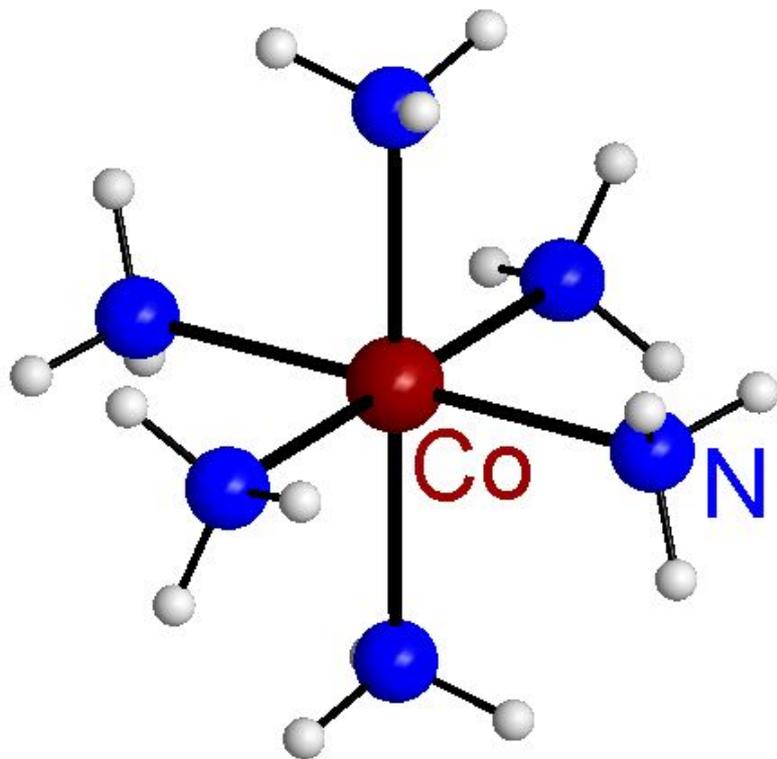


**Датский химик Свен Иергенсен
(1837-1914)**

**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.

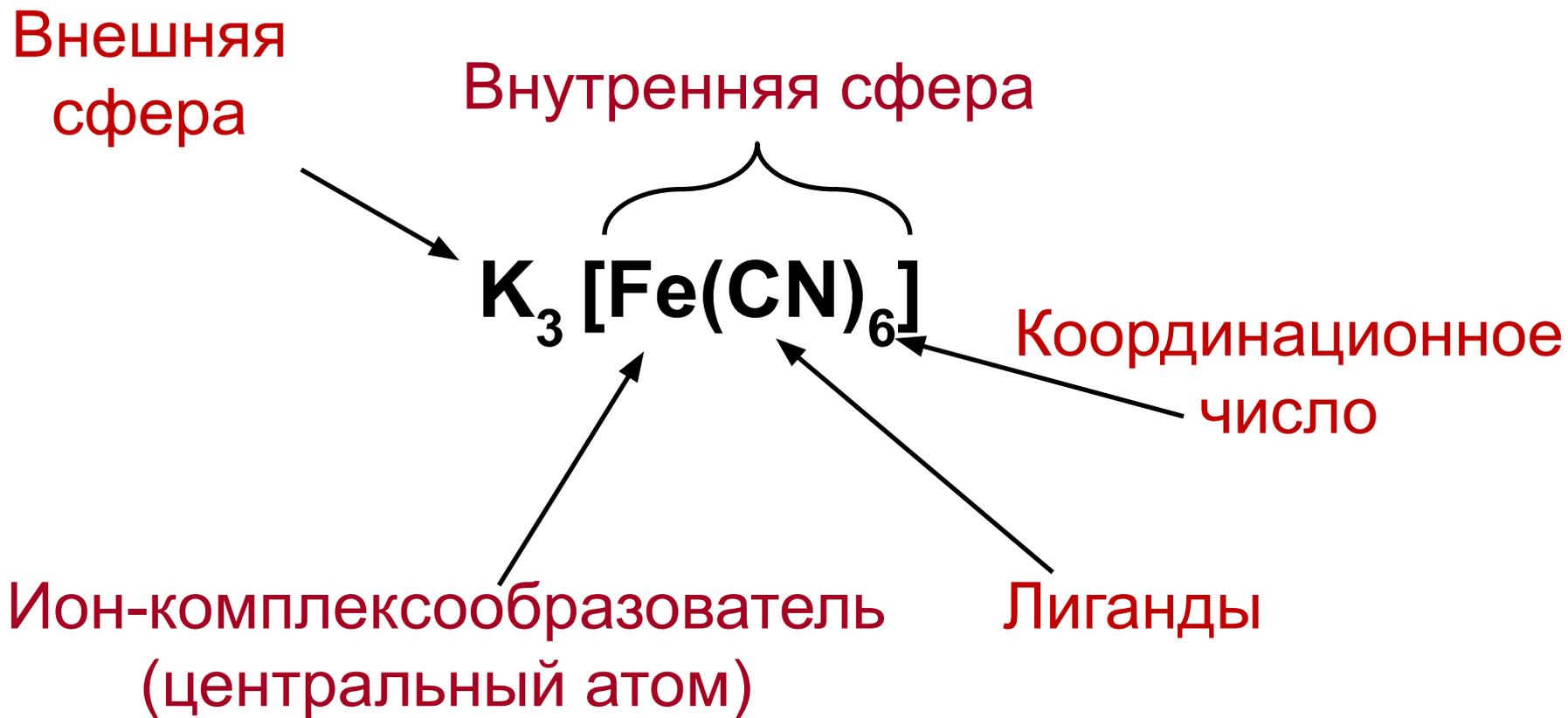


$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - комплекс

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

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

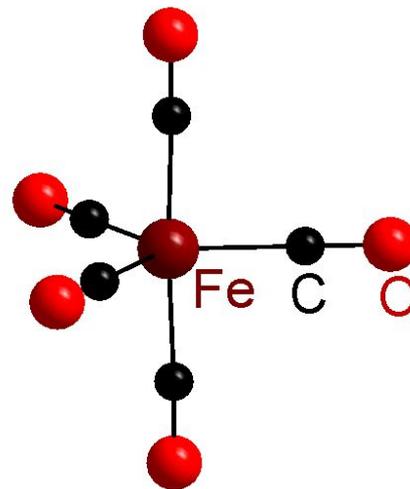
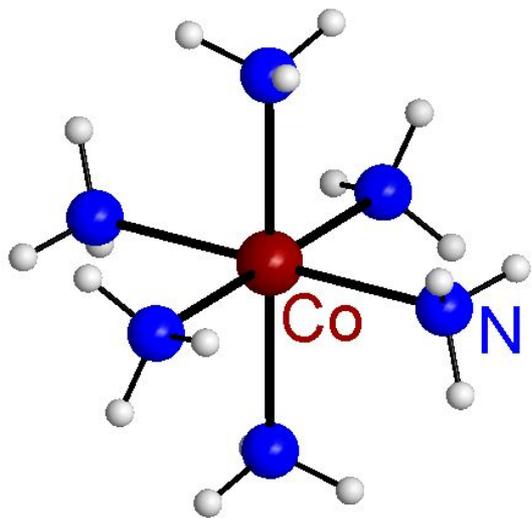
Строение комплексного соединения



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

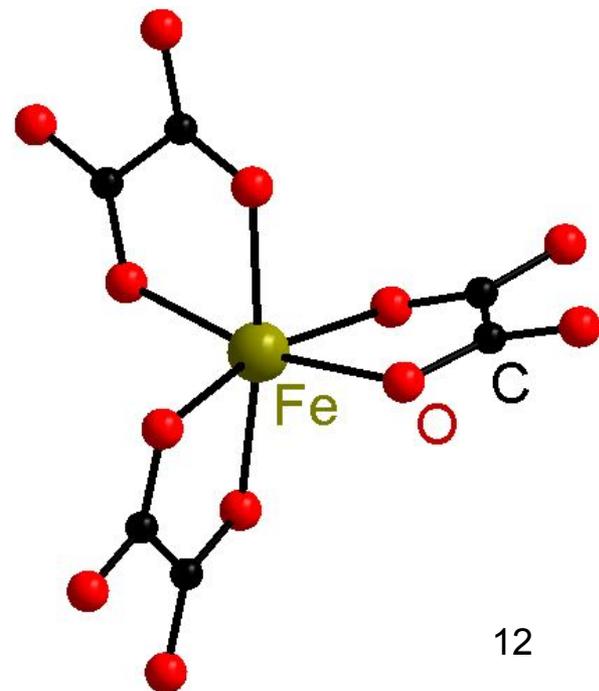
CO_3^{2-} - карбонато-лиганд

$C_2O_4^{2-}$ - оксалато-лиганд

SO_4^{2-} - сульфато-лиганд

Пример: $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ –

триоксалатоферрат(III) калия



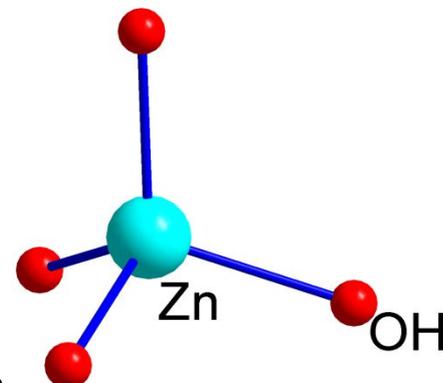
Донорный атом O

OH^- - гидроксо-лиганд

O^{2-} - оксо-лиганд

O_2^{2-} - пероксо-лиганд

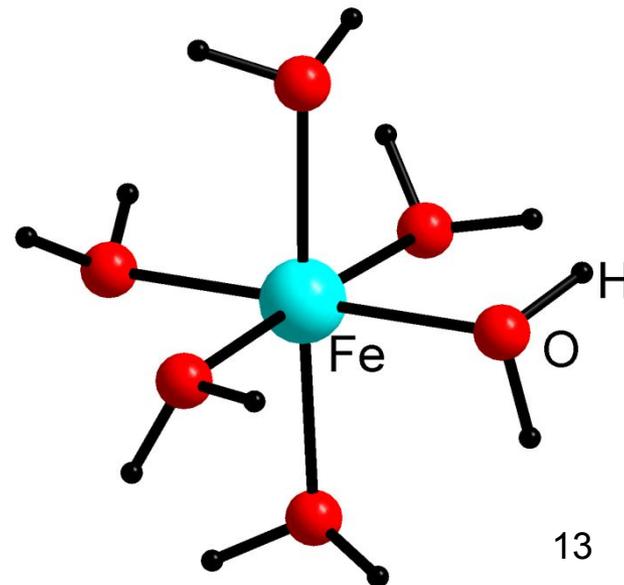
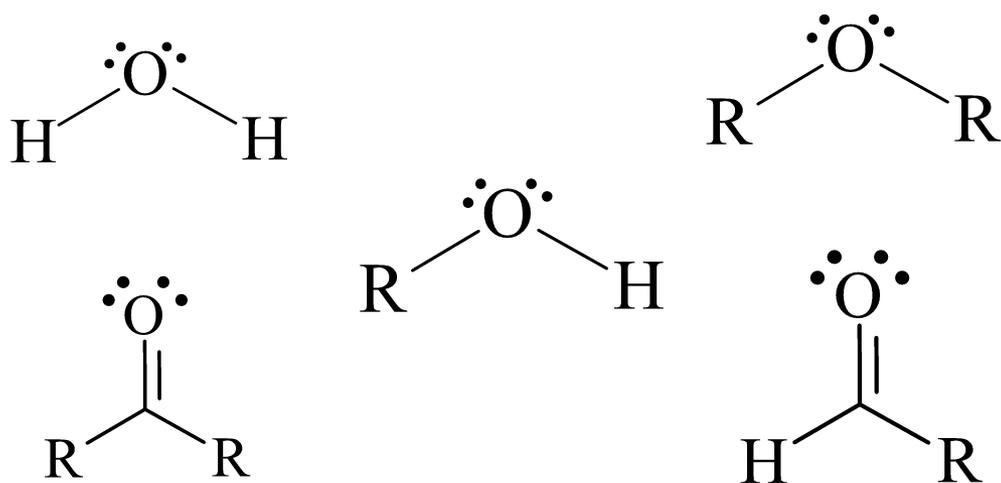
$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ – *тетрагидроксоцинкат(II) калия*



Электронейтральные молекулы с донорными атомами O:

H_2O – аква-лиганд

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

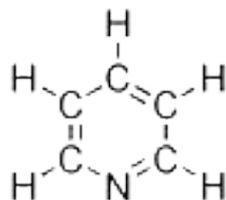


Электронейтральные молекулы с донорными атомами N

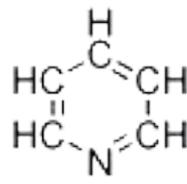
NH_3 – аммин (лиганд)

R-NH_2 – амин (лиганд)

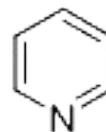
Пиридин (Py)



тип 1



тип 2



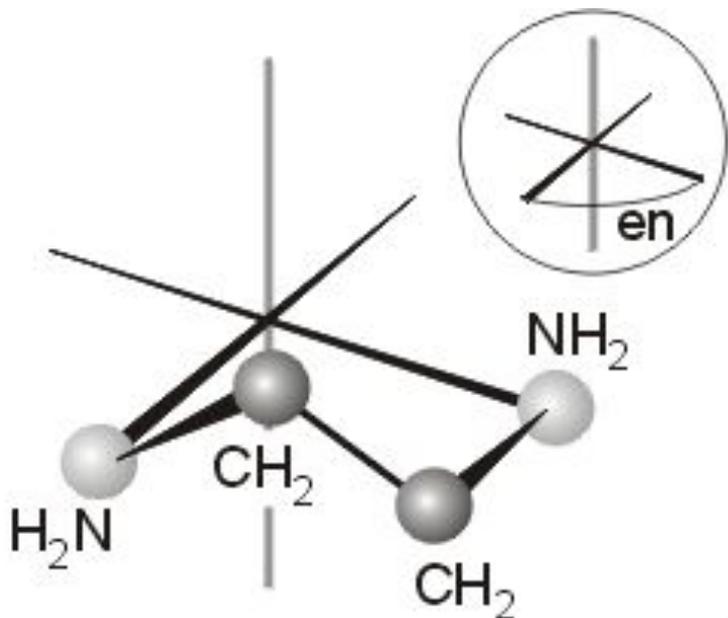
тип 3

Этилендиамин (En)

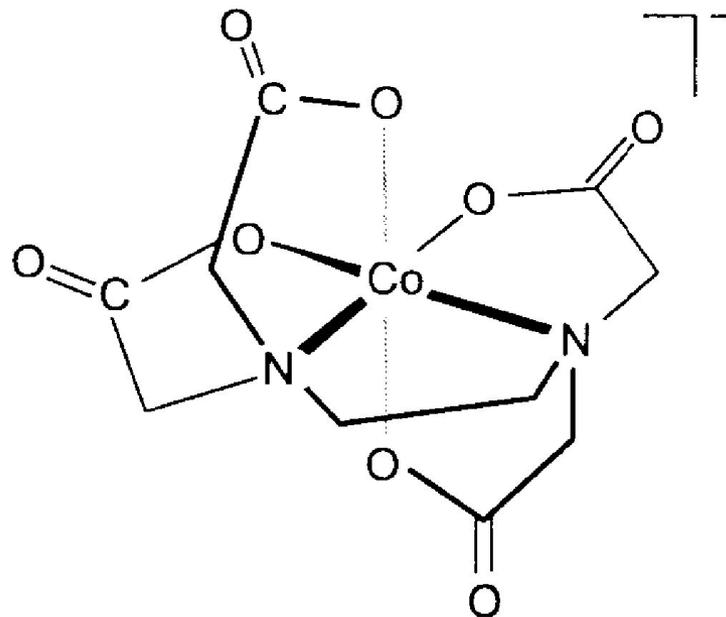
$[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ – бис(этилендиамин)платина(II) хлорид

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 ($C_2H_4(NH_2)_2$)

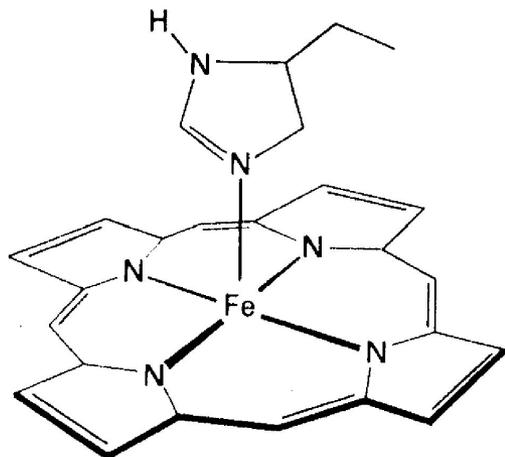
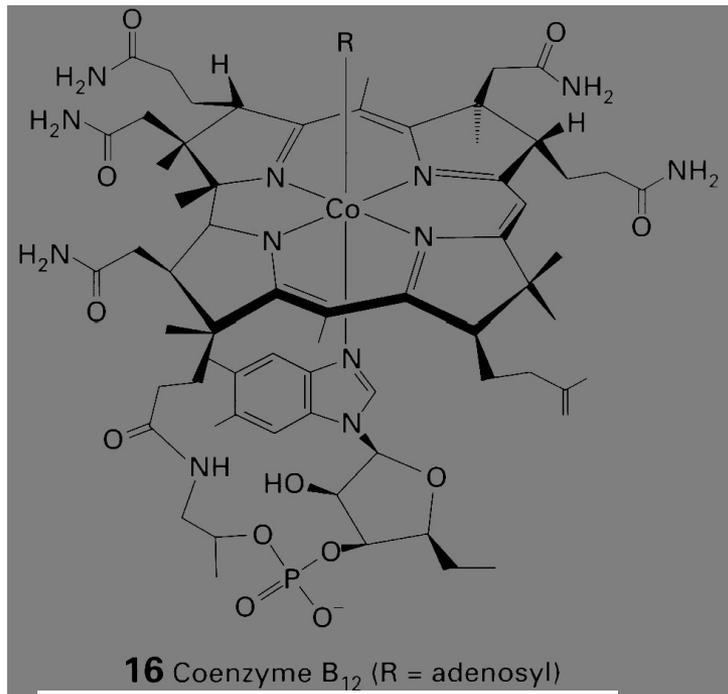


Этилендиаминтетрауксусная кислота.

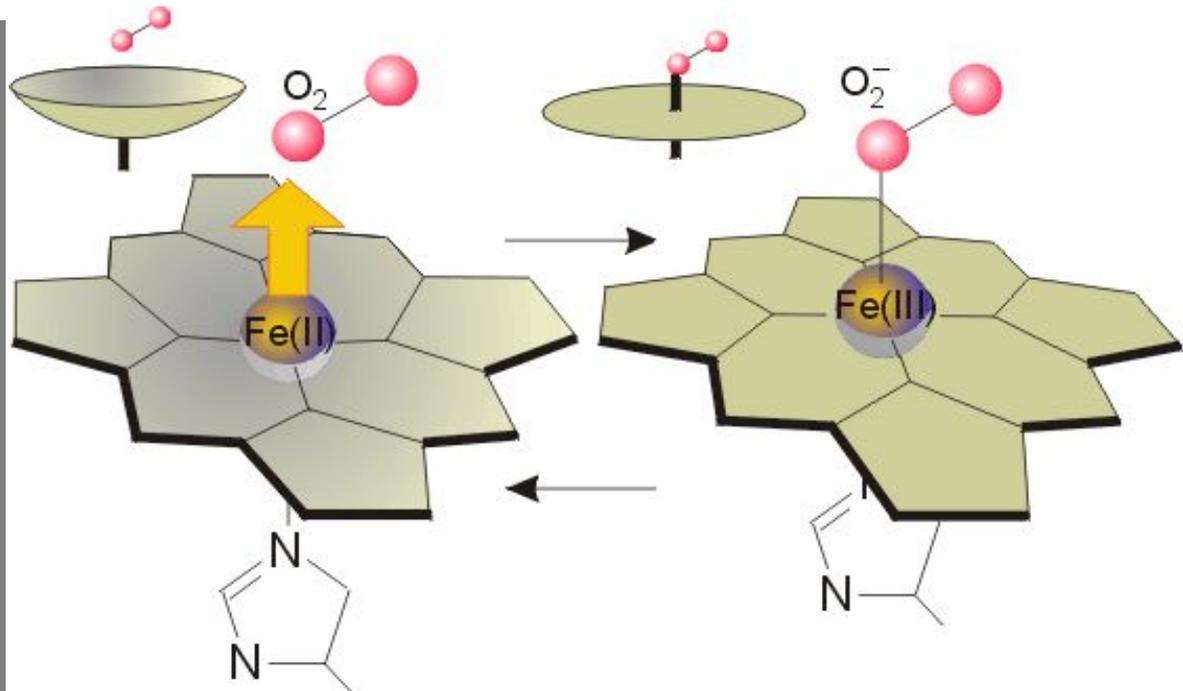
Этилендиаминтераацетато (edta)-лиганд.

6 донорных атомов!

Кофермент – витамин В12



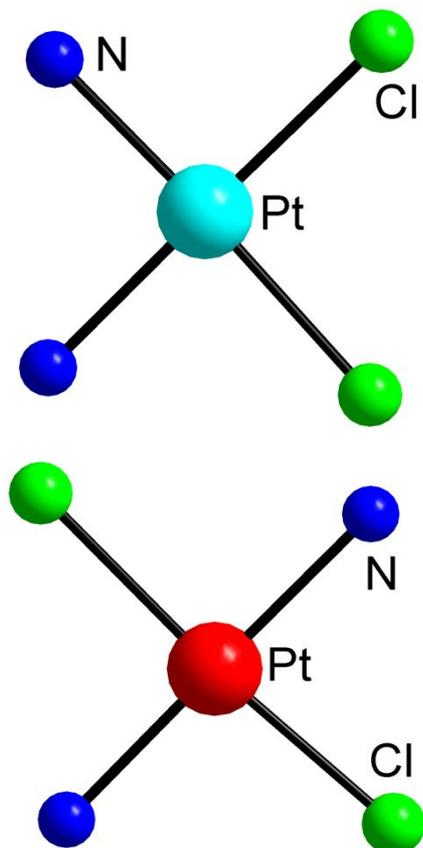
Гемоглобин



Порфириновый цикл, гемовое железо

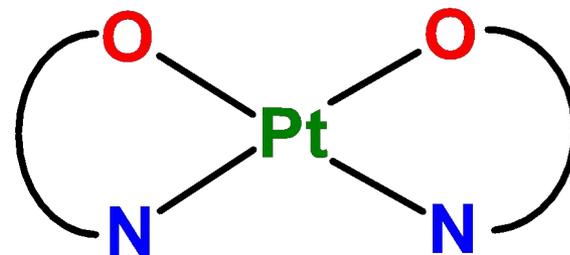
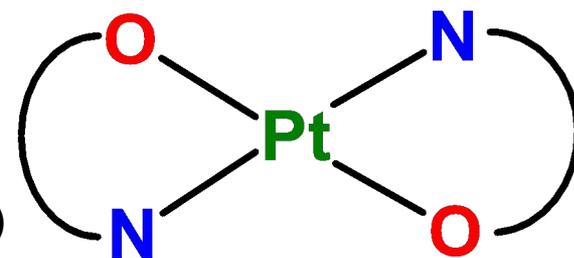
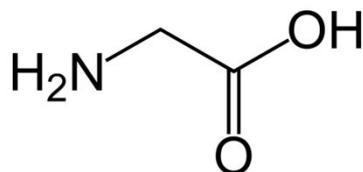
Изомерия КС

Геометрическая изомерия



Цис-и транс- изомеры, для
квадратных частиц.

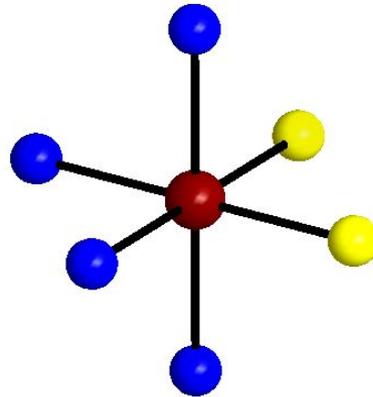
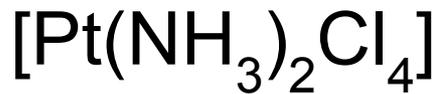
Глицин
(аминоуксусная кислота)



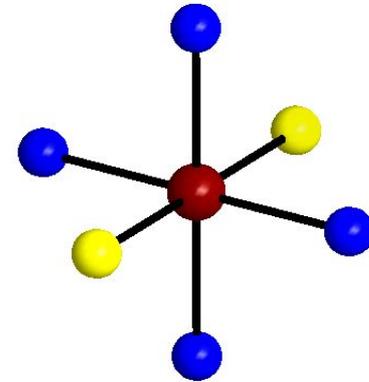
$[Pt(Gly)_2]$ – *диглицинатоплатина (II)*
Транс – менее растворим в воде,
чем цис – изомер

Геометрическая изомерия

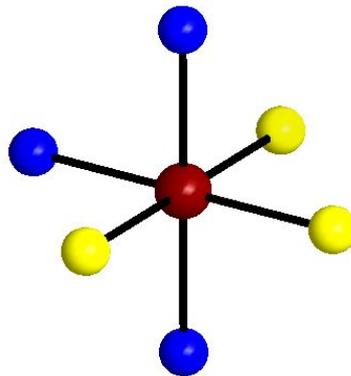
Для октаэдрических частиц



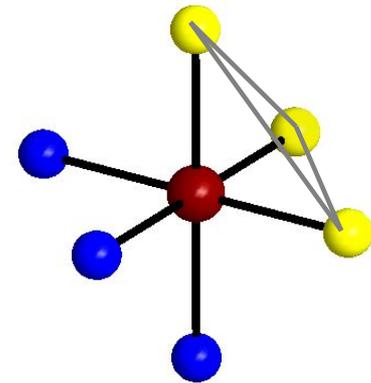
цис- (cis-)



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

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⁻** (роданид анион) может присоединяться к центральному атому комплекса через атом азота и через атом серы:

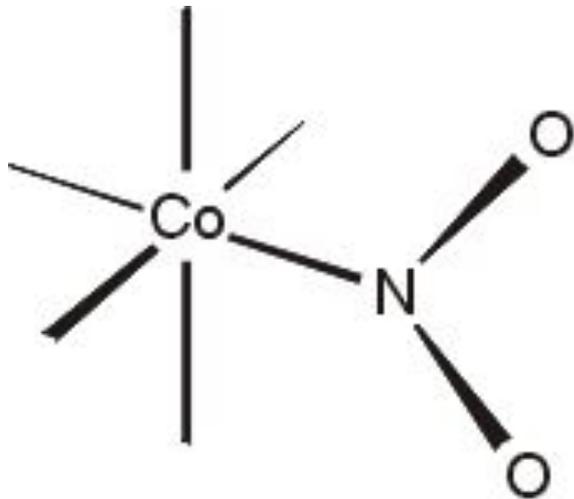
если донорный атом S – **тиоцианато-лиганд**,
если донорный атом N – **изотиоцианато-лиганд**

Связевая изомерия

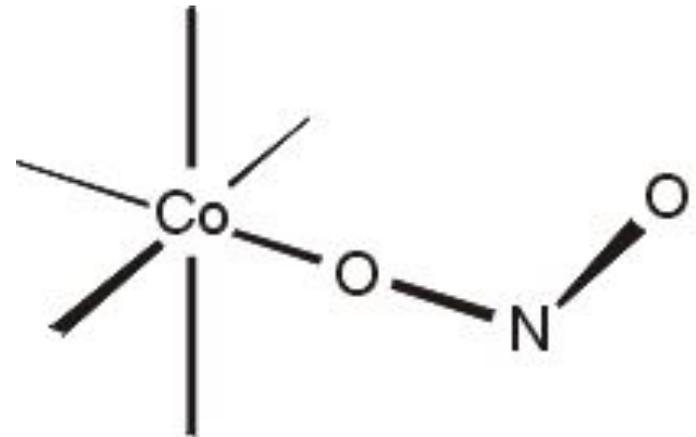
Остаток азотистой кислоты – нитрит ион



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

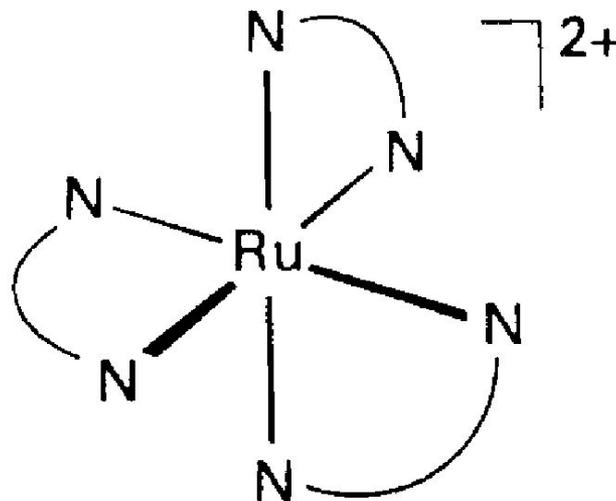
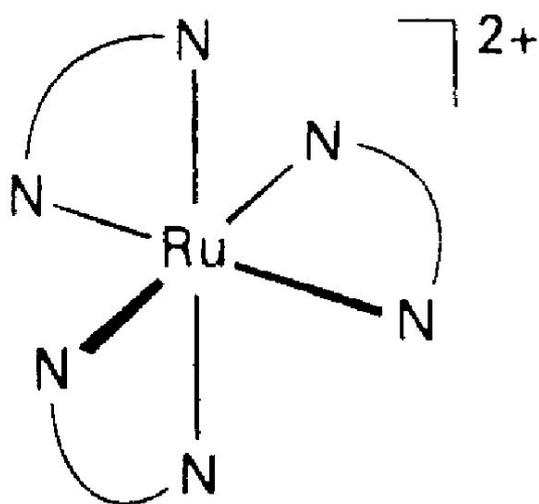
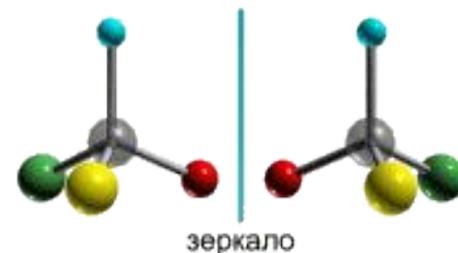
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$ – три атома платины,

золотистый цвет

Хиральность и оптическая изомерия

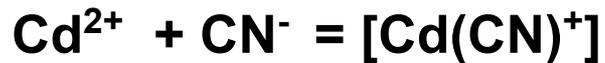
Хиральный комплекс - изображение в зеркале не совпадает с оригиналом (как правая и левая рука).

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

β_i - суммарная (полная) константа образования

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

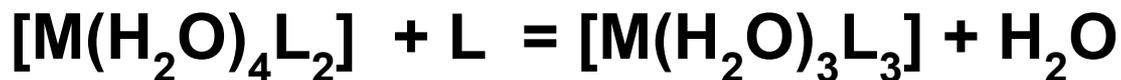
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$\Delta G < 0$ – 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

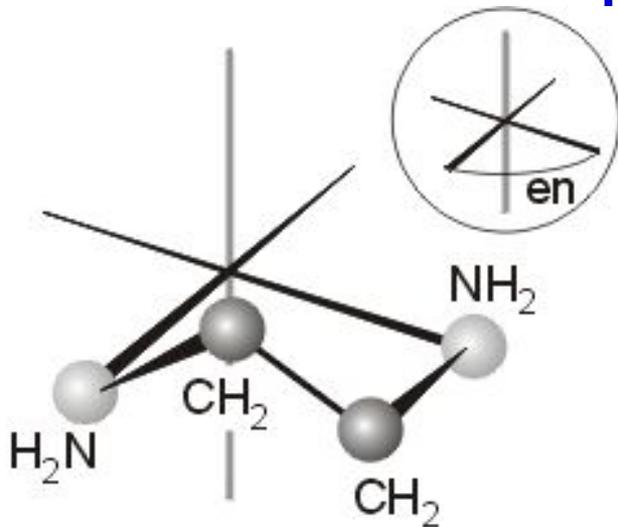


ХЕЛАТНЫЙ ЭФФЕКТ

Большая устойчивость хелатных комплексов по сравнению с их нехелатными аналогами.



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



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

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

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