

«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».

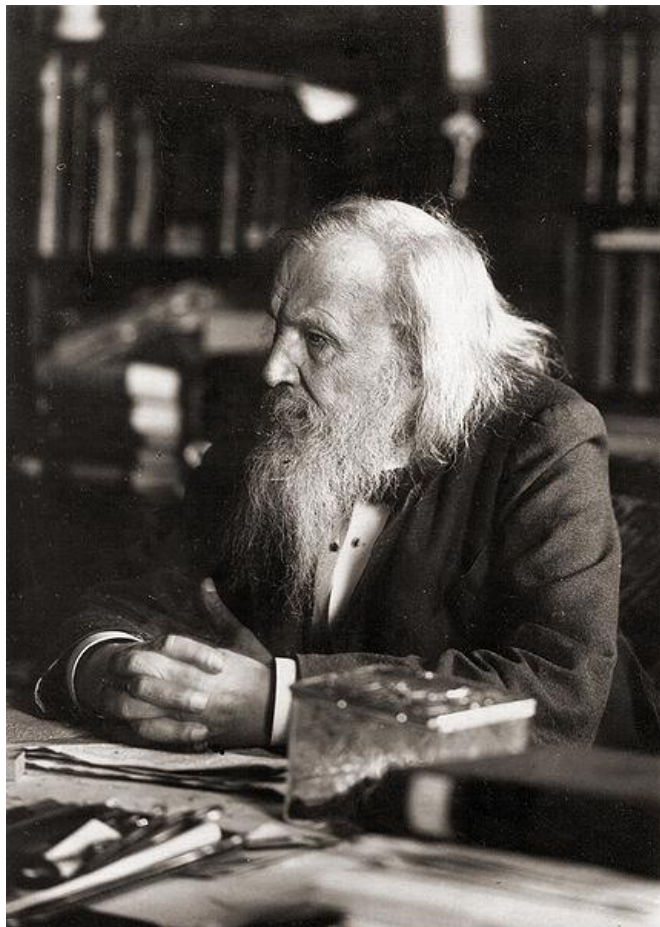
Ф.А. Коттон, Дж. Уилкинсон

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)

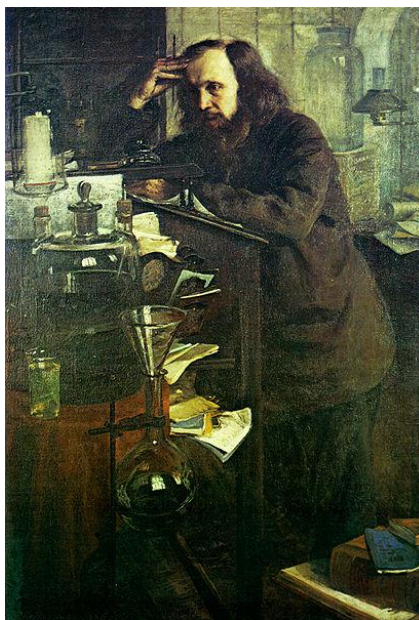
Химия лучшая в мире наука, жизнь без неё это скука!!!



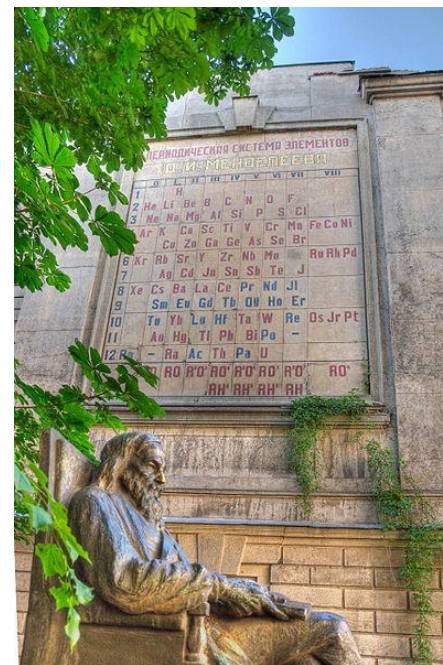
Дмитрий Иванович Менделеев (27 января **(8 февраля)** 1834, Тобольск — 20 января (2 февраля) 1907, Санкт-Петербург) — русский ученый и общественный деятель.

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

Одно из наиболее известных открытий — периодический закон химических элементов.

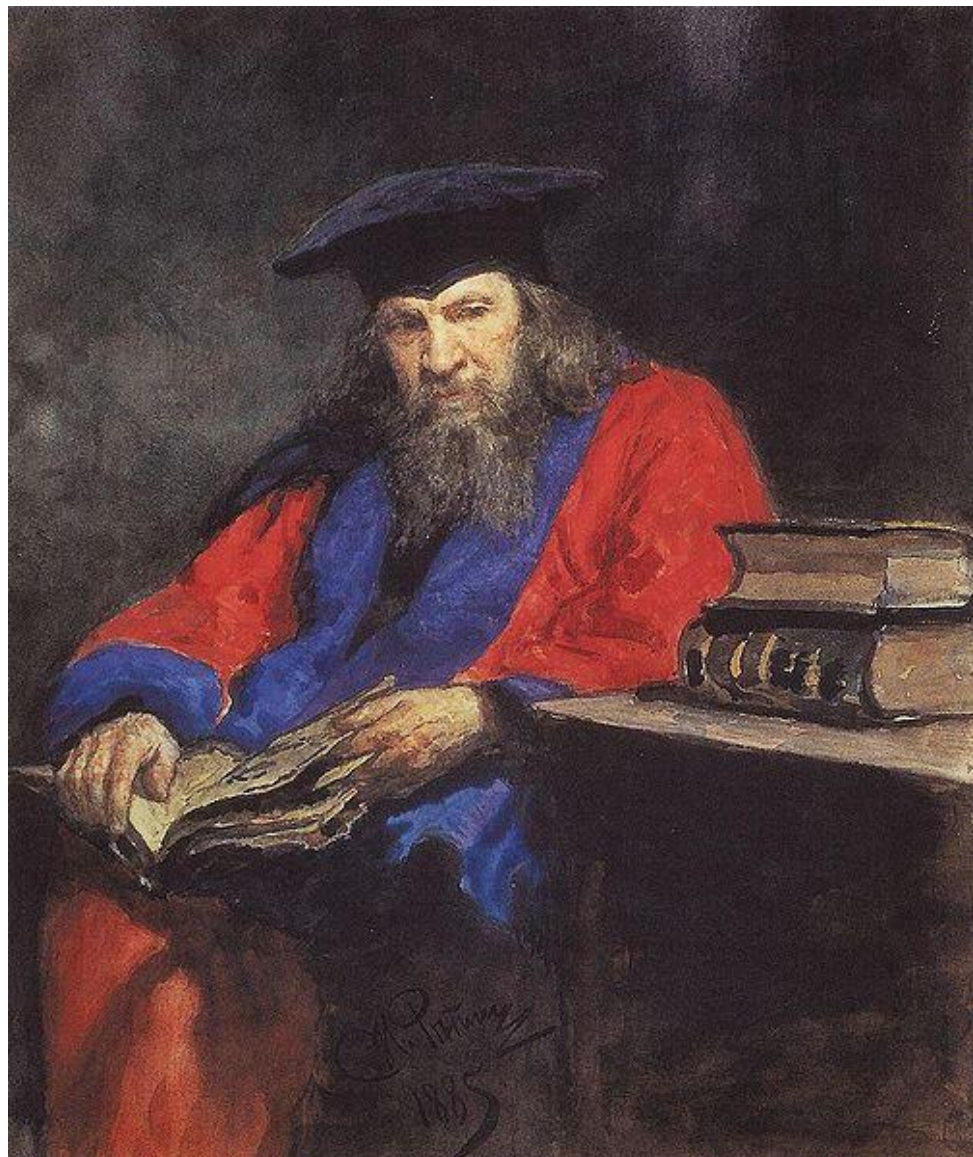


Н. А. Ярошенко.
Д. И. Менделеев. 1886.
Масло





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

Li	7	Li	7	Li	7
Na	23	Na	23	Na	23
K	39	K	39	K	39
Rb	85	Rb	85	Rb	85
Cs	132	Cs	132	Cs	132
B	10	B	10	B	10
Al	27	Al	27	Al	27
Fe	56	Fe	56	Fe	56
Cu	63	Cu	63	Cu	63
Zn	65	Zn	65	Zn	65
Ag	108	Ag	108	Ag	108
Au	197	Au	197	Au	197
Hg	200	Hg	200	Hg	200
Pb	207	Pb	207	Pb	207
Bi	208	Bi	208	Bi	208
Th	232	Th	232	Th	232
U	238	U	238	U	238

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)

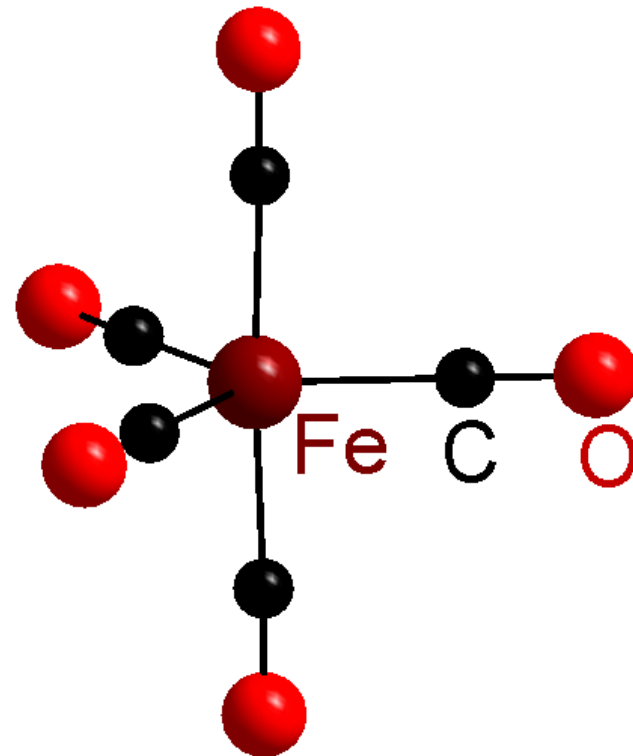
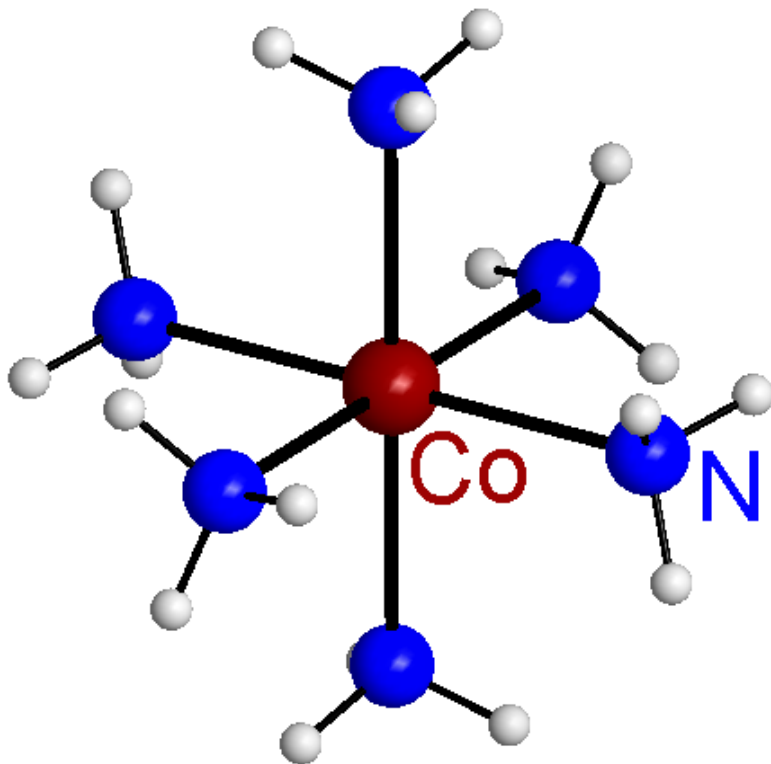


**Датский химик Свен Иергенсен
(1837-1914)**

**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.

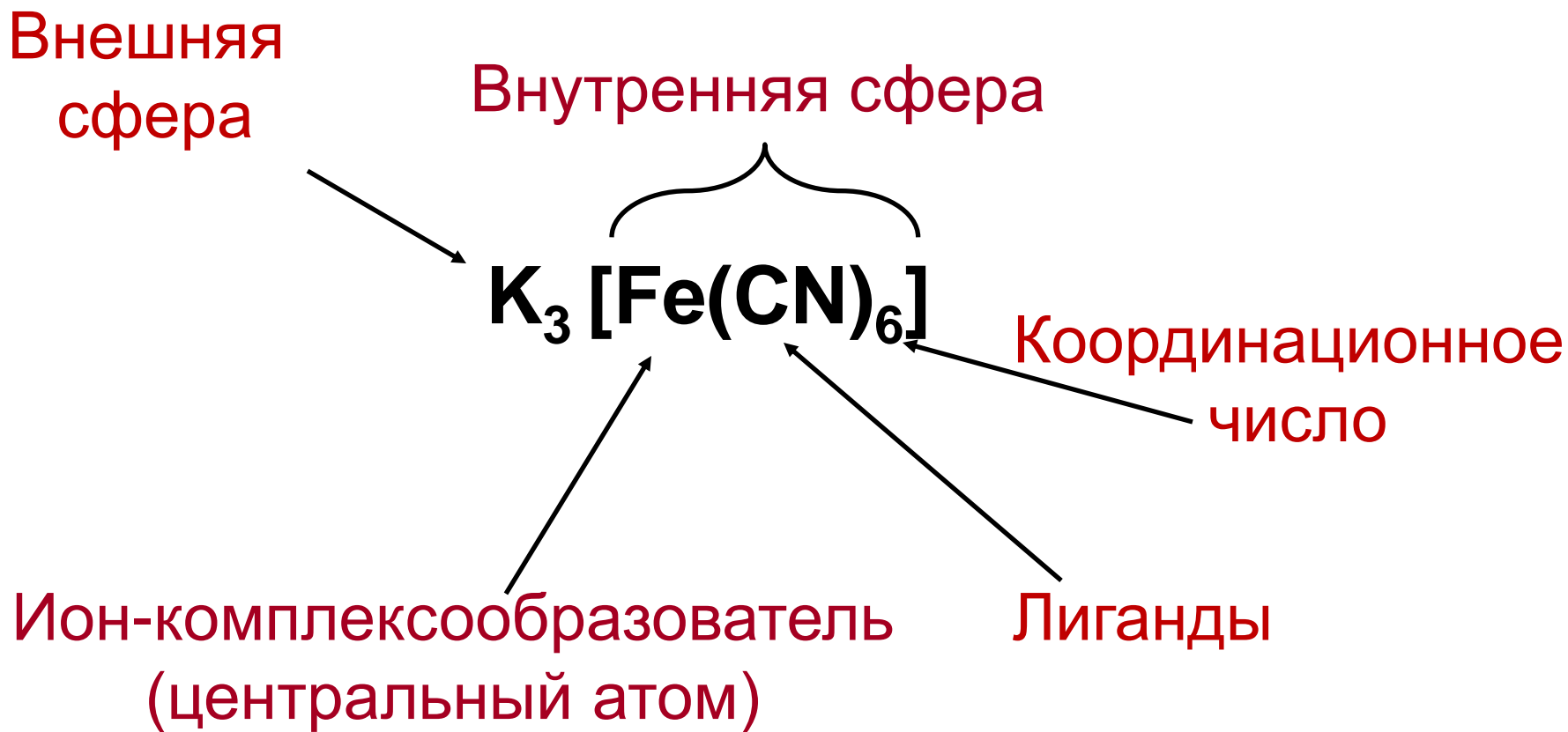


$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - комплекс

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

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

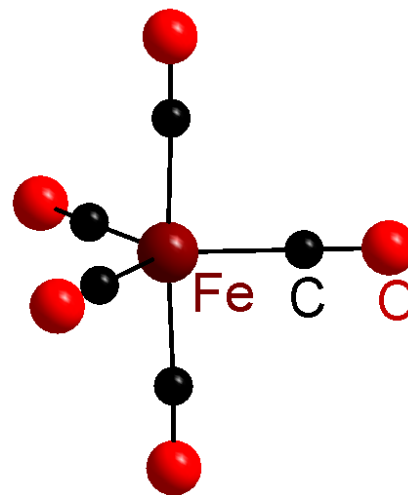
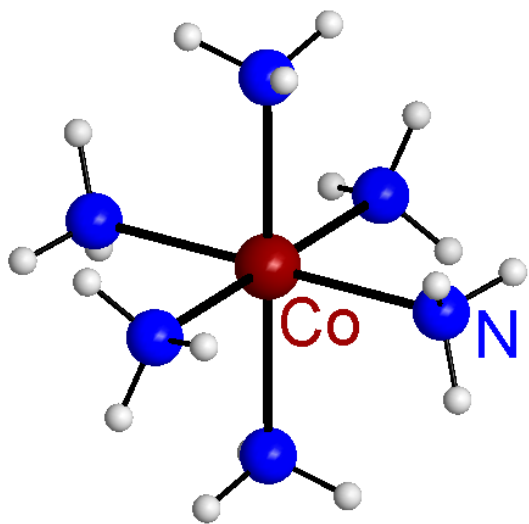
Строение комплексного соединения



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

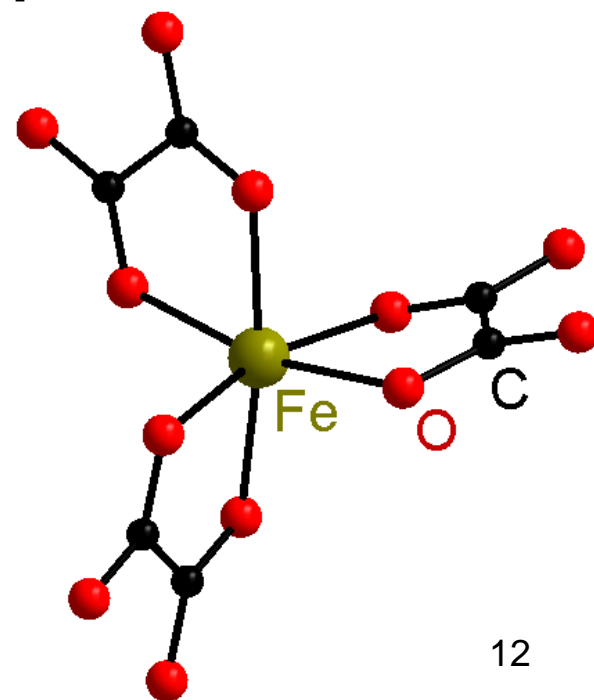
CO_3^{2-} - карбонато-лиганд

$C_2O_4^{2-}$ - оксалато-лиганд

SO_4^{2-} - сульфато-лиганд

Пример: $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ –

триоксалатоферрат(III) калия



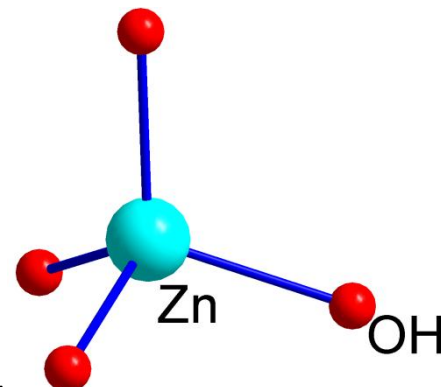
Донорный атом O

OH^- - гидроксо-лиганд

O^{2-} - оксо-лиганд

O_2^{2-} - пероксо-лиганд

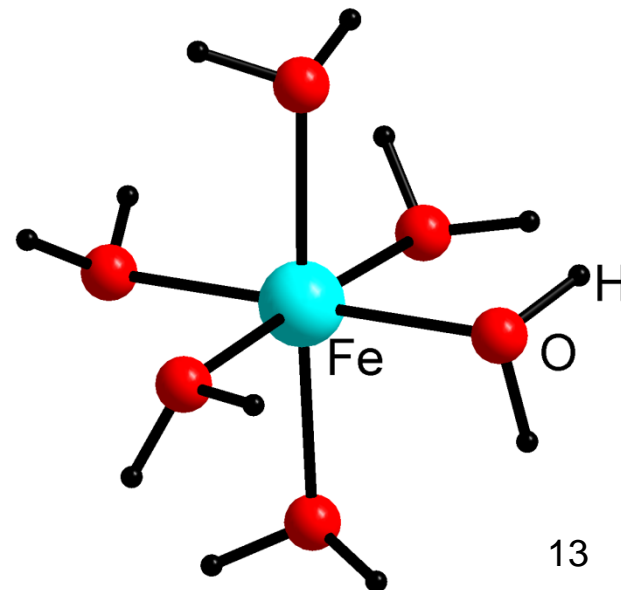
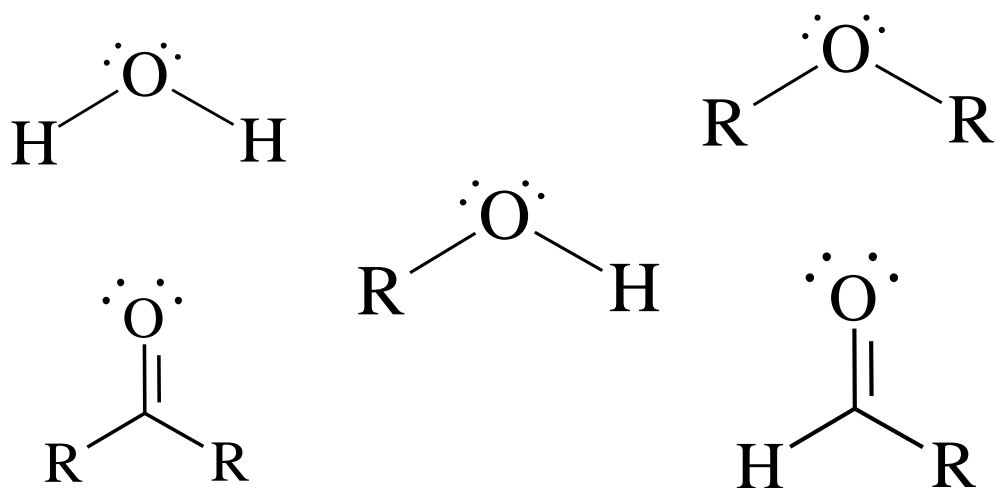
$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ – *тетрагидроксоцинкат(II) калия*



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)*

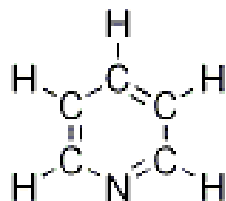


Электронейтральные молекулы с донорными атомами N

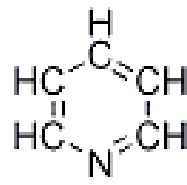
NH_3 – аммин (лиганд)

R-NH_2 – амин (лиганд)

Пиридин (Py)



тип 1



тип 2



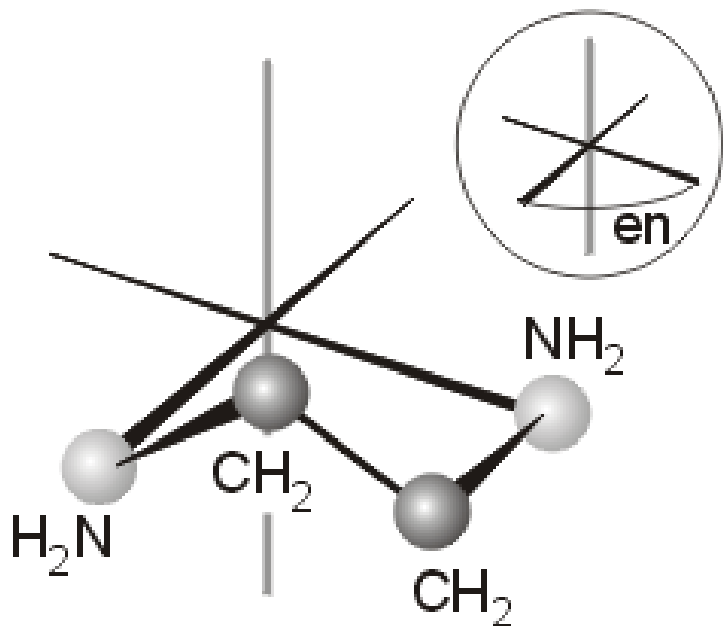
тип 3

Этилендиамин (En)

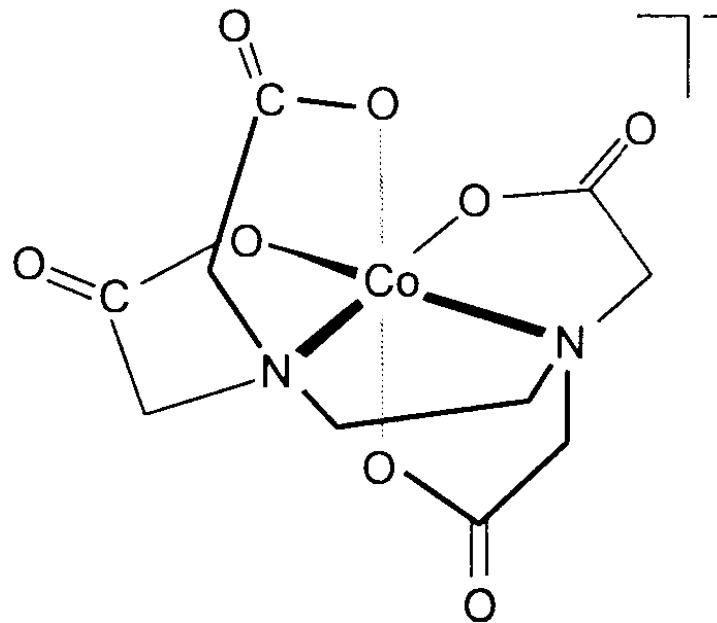
$[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ – бис(этилендиамин)платина(II) хлорид

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 ($C_2H_4(NH_2)_2$)

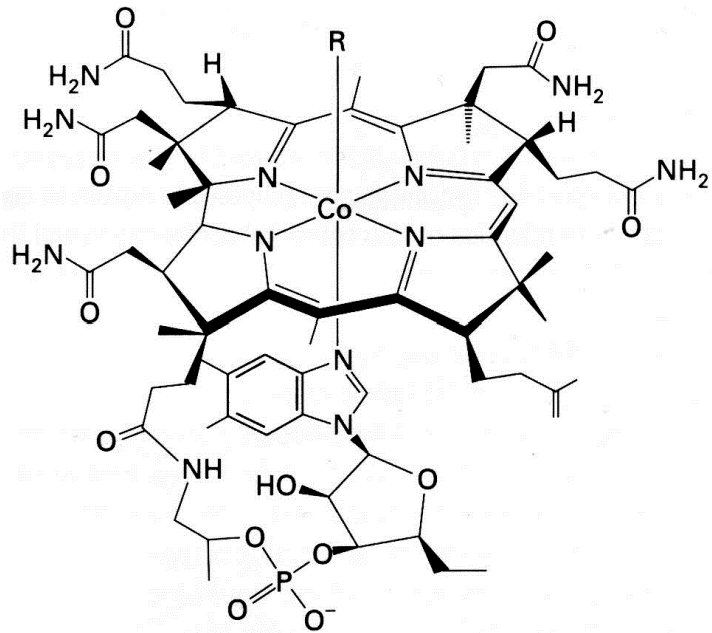


Этилендиаминтетрауксусная кислота.

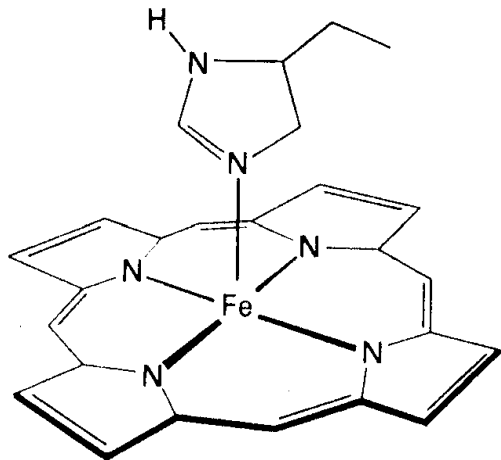
Этилендиаминтераацетато (edta)-лиганд.

6 донорных атомов!

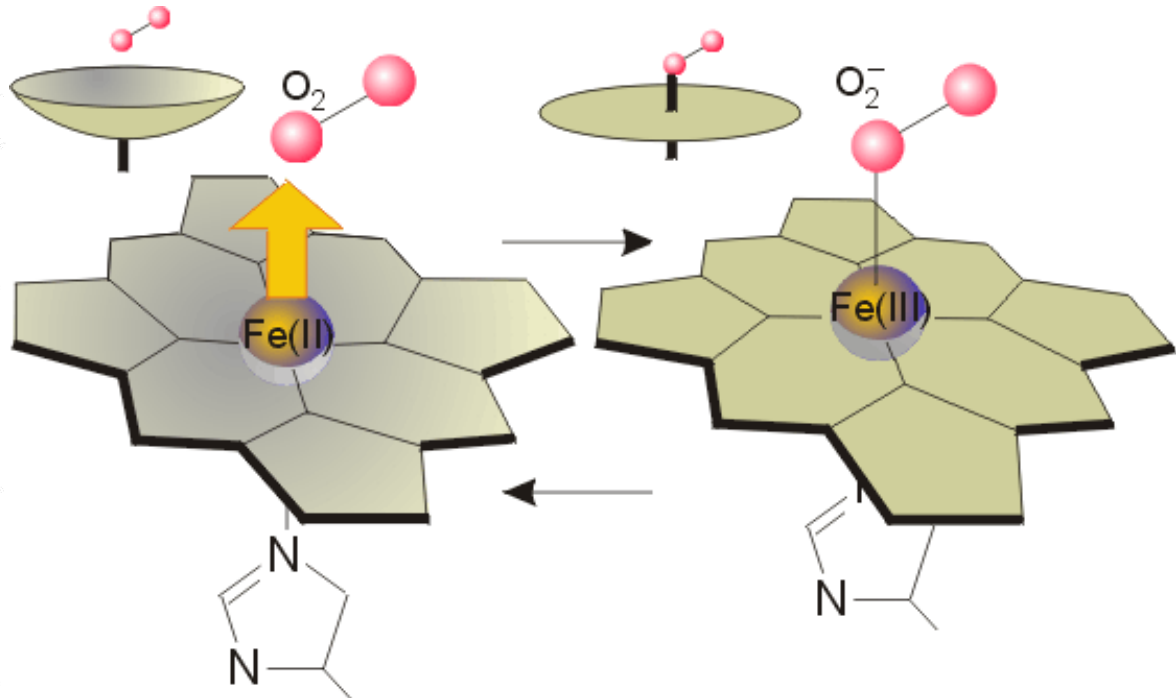
Кофермент – витамин В12



16 Coenzyme B₁₂ (R = adenosyl)



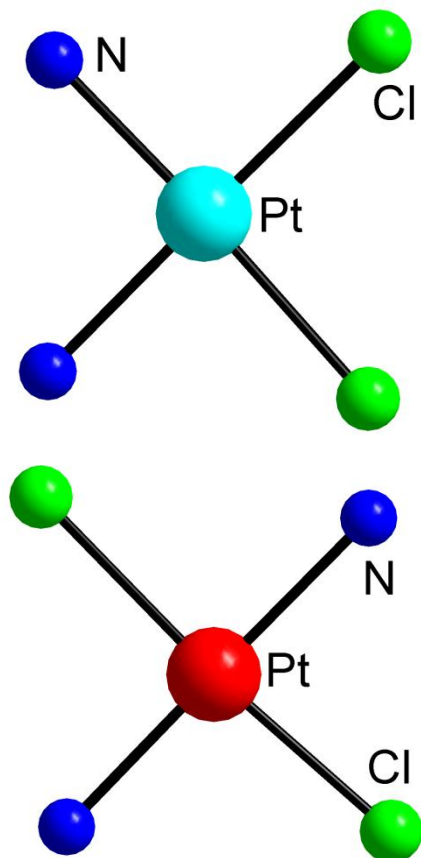
Гемоглобин



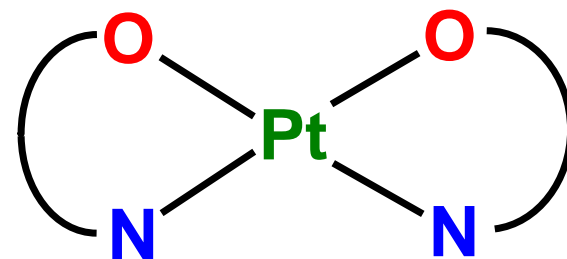
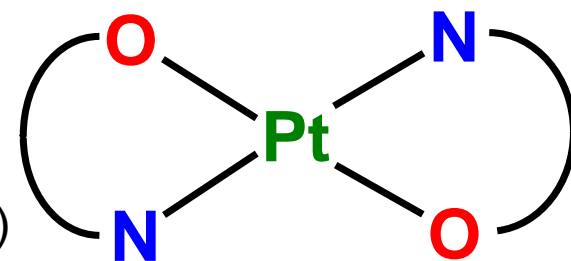
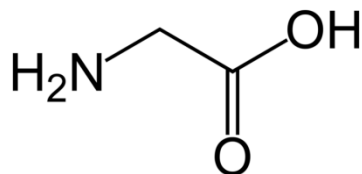
Порфириновый цикл, гемовое железо

Изомерия КС

Геометрическая изомерия



Глицин
(аминоуксусная кислота)

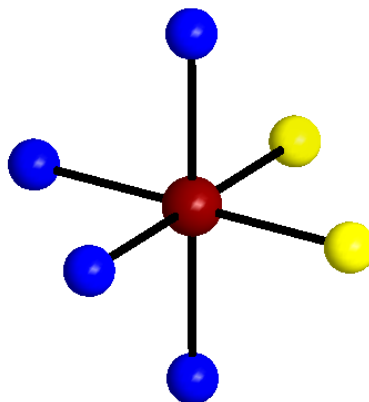
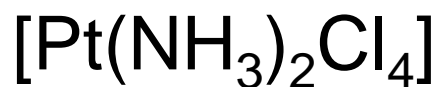


Цис-и транс- изомеры, для
квадратных частиц.

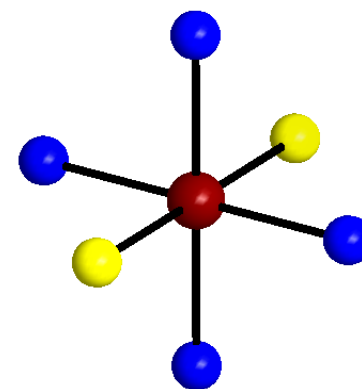
$[Pt(Gly)_2]$ – *диглициноплатина (II)*
Транс – менее растворим в воде,
чем цис – изомер

Геометрическая изомерия

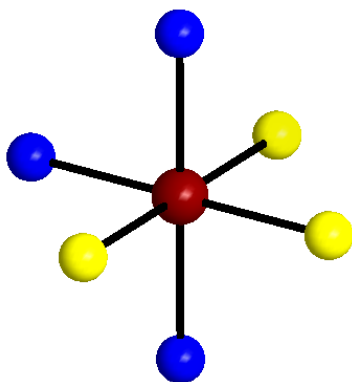
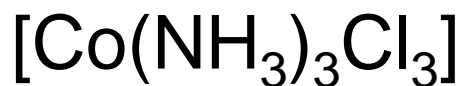
Для октаэдрических частиц



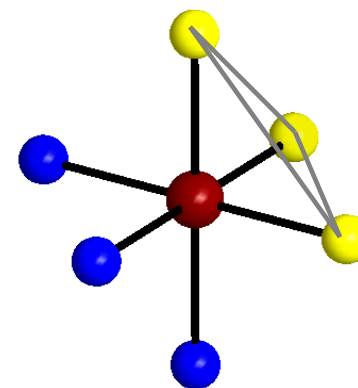
цис- (cis-)



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:

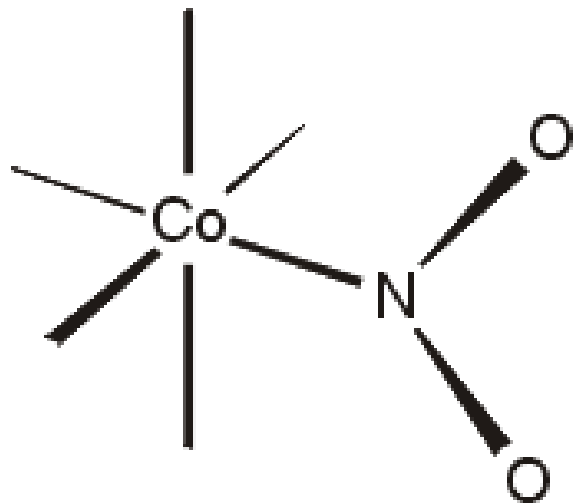
если донорный атом S – **тиоцианато-лиганд**,
если донорный атом N – **изотиоцианато-лиганд**

Связевая изомерия

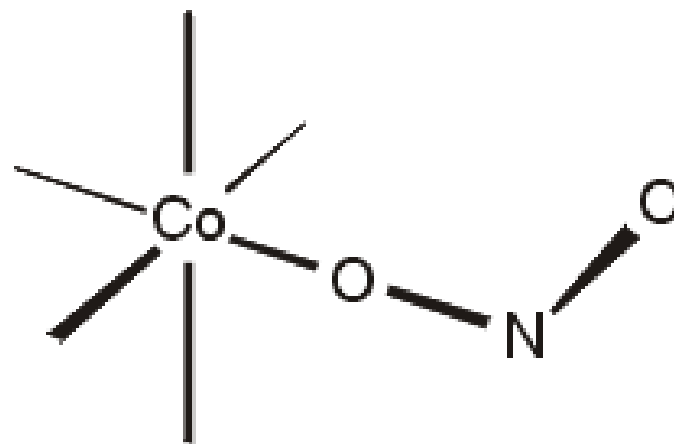
Остаток азотистой кислоты – нитрит ион



Нитро-



Нитрито-



Координационная изомерия

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

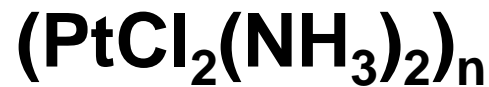


$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ – фиолетовый цвет
тетрахлороплатинат тетрааммина меди(II)

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

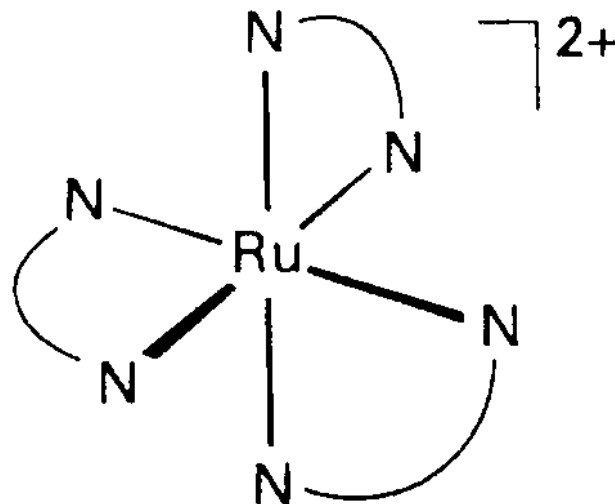
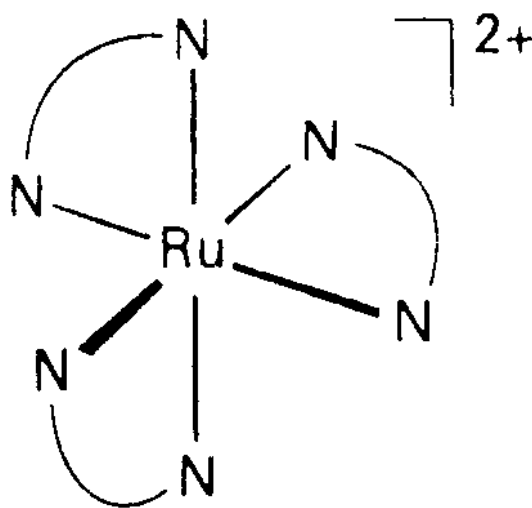
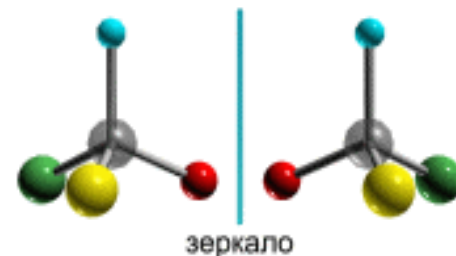
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$ – три атома платины,

ЗОЛОТИСТЫЙ ЦВЕТ

Хиральность и оптическая изомерия

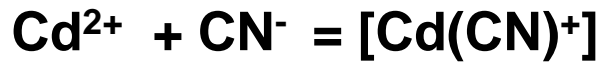
Хиральный комплекс - изображение в зеркале не совпадает с оригиналом (как правая и левая рука).

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

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

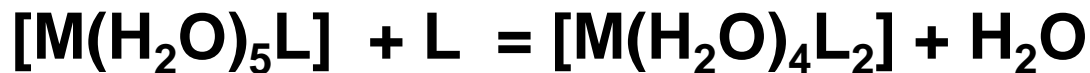
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$\Delta G < 0$ – 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

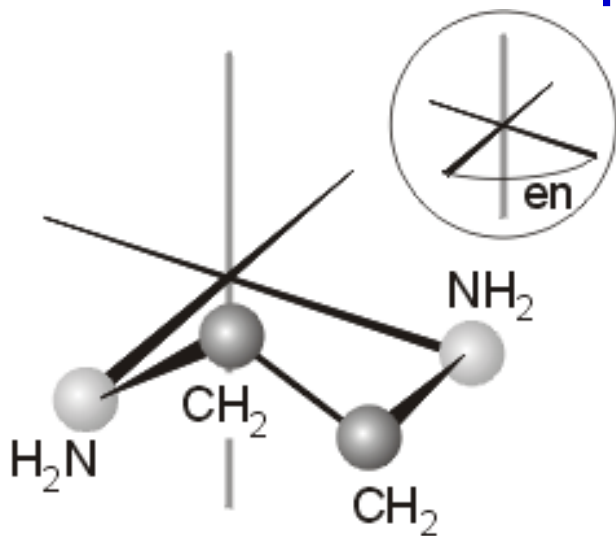


ХЕЛАТНЫЙ ЭФФЕКТ

Большая устойчивость хелатных комплексов по сравнению с их нехелатными аналогами.



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



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

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

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