

# Первая лекция

Модули и лабораторные  
работы выложены в  
электронную библиотеку НГУ  
[http://www.nsu.ru/xmlui/handle/  
nsu/5869](http://www.nsu.ru/xmlui/handle/nsu/5869)

*лабораторные работы*  
[http://lib.nsu.ru:8081/xmlui/hand  
le/nsu/13503](http://lib.nsu.ru:8081/xmlui/handle/nsu/13503)  
*модули*

## Система контроля знаний студента

**Текущий контроль.** Оценки самостоятельной работы (СР) *по модулям* выставляются преподавателем после устной беседы со студентом.

Общая сумма баллов за СР – 1000 (5 × 200).

Оценки 3-х *контрольных работ* (КР):

I КР (1 и 2 модуль) – 500 баллов;

II КР (3 модуль) – 500 баллов;

III КР – итоговая по всему материалу – 1000 баллов.

Общая сумма баллов за КР – 2000 баллов.

Сроки написания контрольных работ отражены в учебном плане. Вопросы и задачи, помогающие студенту усвоить основные понятия каждого раздела курса, включены в соответствующие модули.

Получение оценки «автоматом»:

Сумма баллов за СР	Сумма баллов за КР	Оценка
1000–800	2000–1700	отлично
799–700	1699–1400	хорошо

**Итоговый контроль.** Для контроля усвоения дисциплины учебным планом предусмотрен экзамен.

Оценки письменной **экзаменационной работы** – 1000 баллов.

Если студента не устраивает оценка, полученная за работу в семестре, то он имеет право сдавать экзамен. Окончательная оценка выставляется по сумме баллов за КР и экзамен:

Сумма баллов за КР и экзамен	Оценка
3000–2250	отлично
2249–1900	хорошо
1899–1500	удовлетворительно

Также предусмотрен зачет по результатам выполнения практикума. Каждая лабораторная работа оценивается в 100 баллов; курсовой синтез – в 200 баллов.

**Зачет выставляется при получении студентом 80 % от общей суммы баллов за лабораторные работы.**



**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 - это физика внешней электронной оболочки атома. *(точка зрения физиков)***

**Химики лучше других понимают, как устроен мир.**

*(Лайнус Полинг, Нобелевский лауреат)*

**Неорганическая химия** — раздел химии, связанный с изучением строения, реакционной способности и свойств всех **химических** элементов и их **неорганических** соединений.

# Координационные (комплексные) соединения (КС)



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



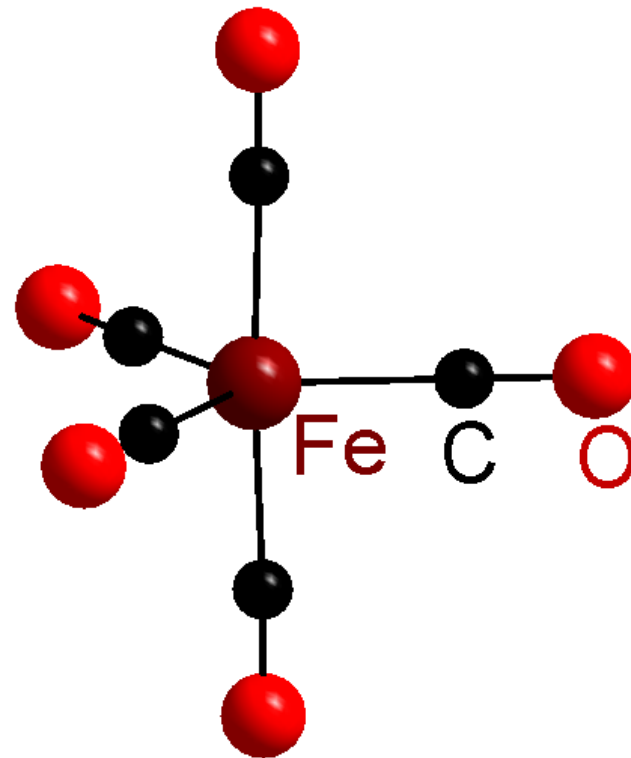
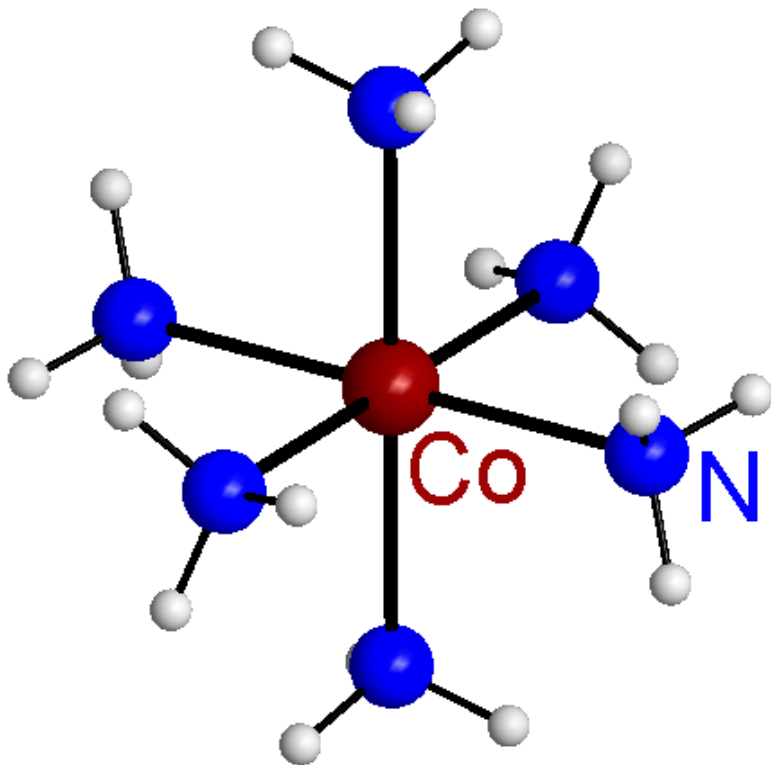
**Швейцарский химик Альфред  
Вернер (1866-1919)**

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.

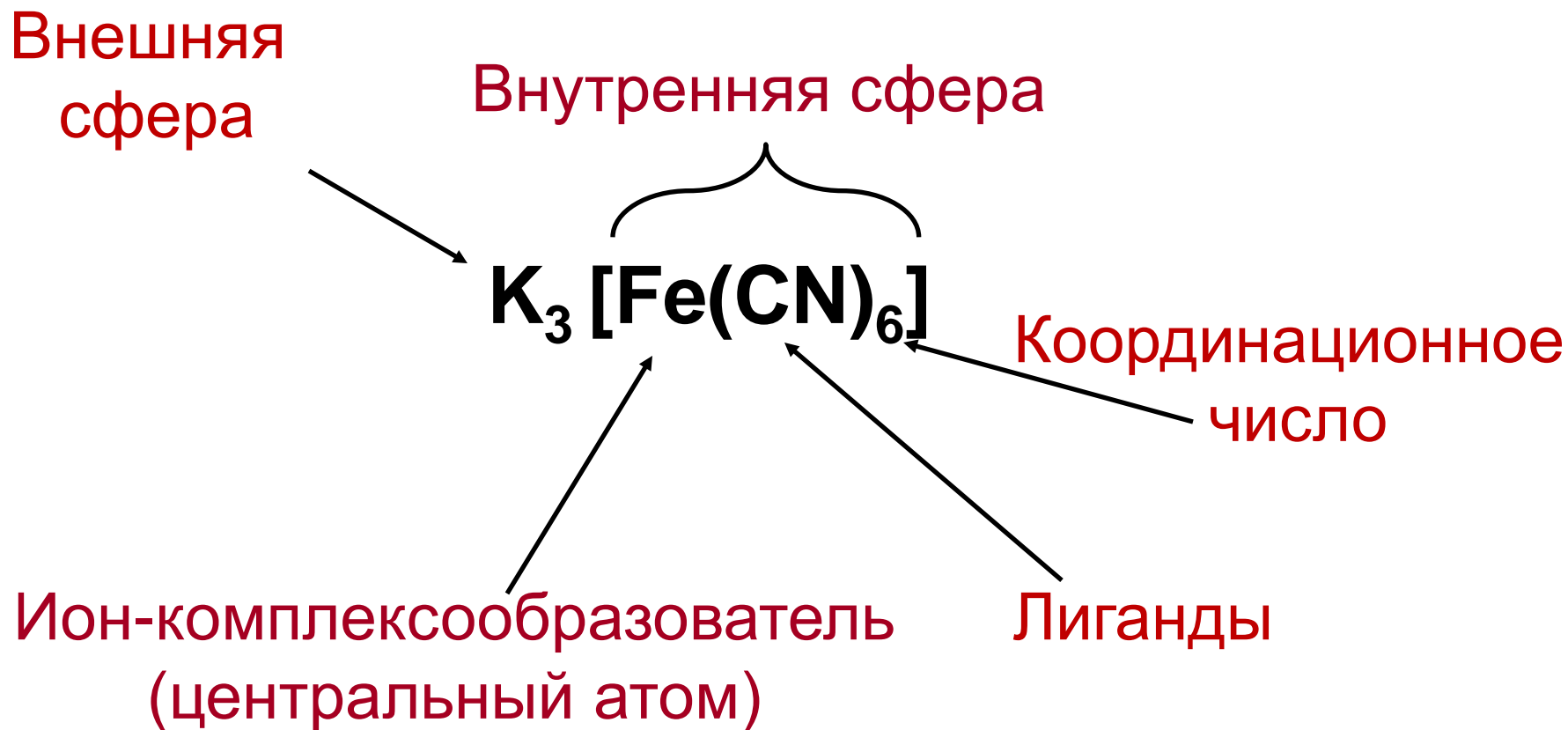


$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  - комплекс

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

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

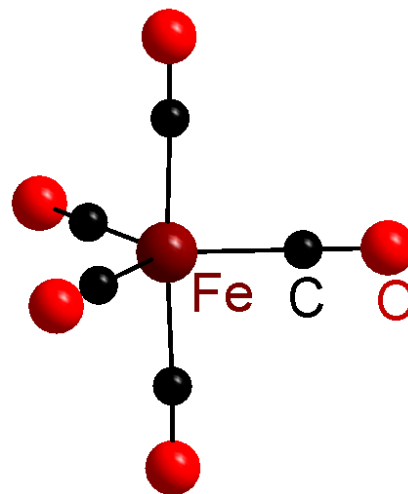
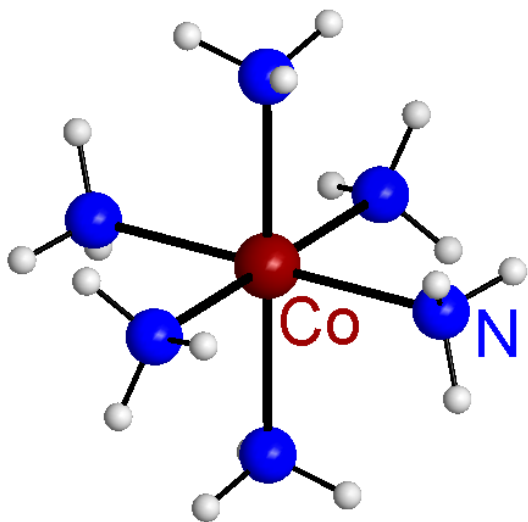
# Строение комплексного соединения



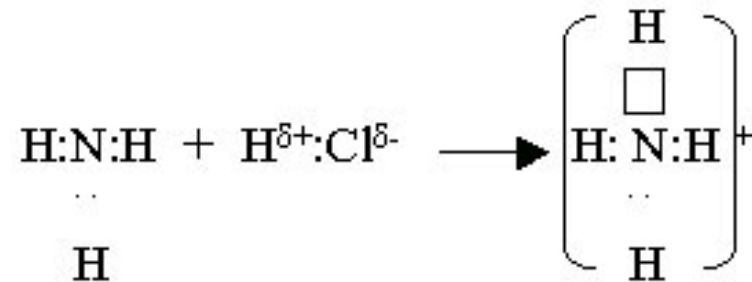
**Лиганд** – ион или нейтральная молекула, которые связаны с центральным атомом и могут существовать независимо от комплекса.

**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

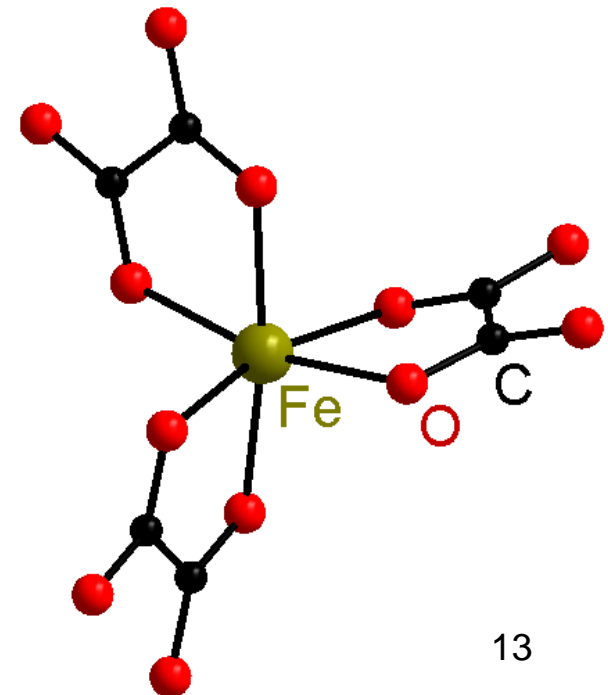
$CO_3^{2-}$  - карбонато-лиганд

$C_2O_4^{2-}$  - оксалато-лиганд

$SO_4^{2-}$  - сульфато-лиганд

Пример:  $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$  –

*триоксалатоферрат(III)* калия



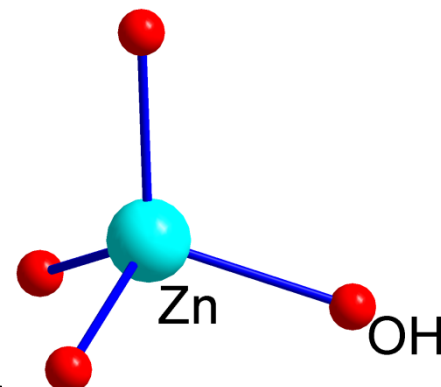
## Донорный атом O

$\text{OH}^-$  - гидроксо-лиганд

$\text{O}^{2-}$  - оксо-лиганд

$\text{O}_2^{2-}$  - пероксо-лиганд

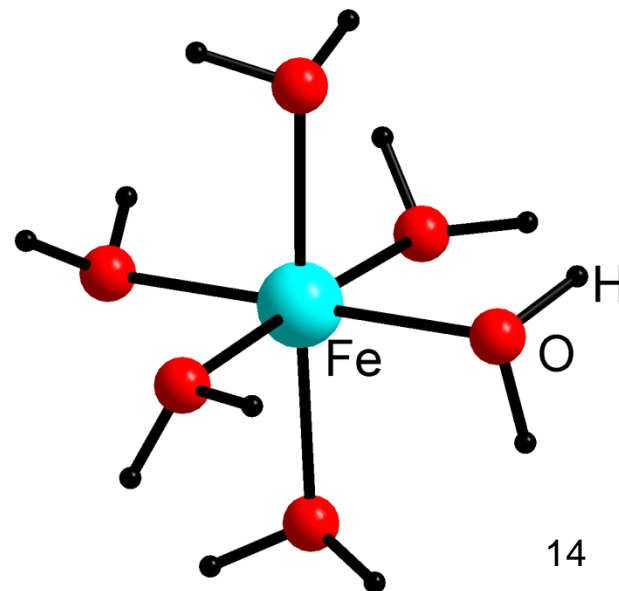
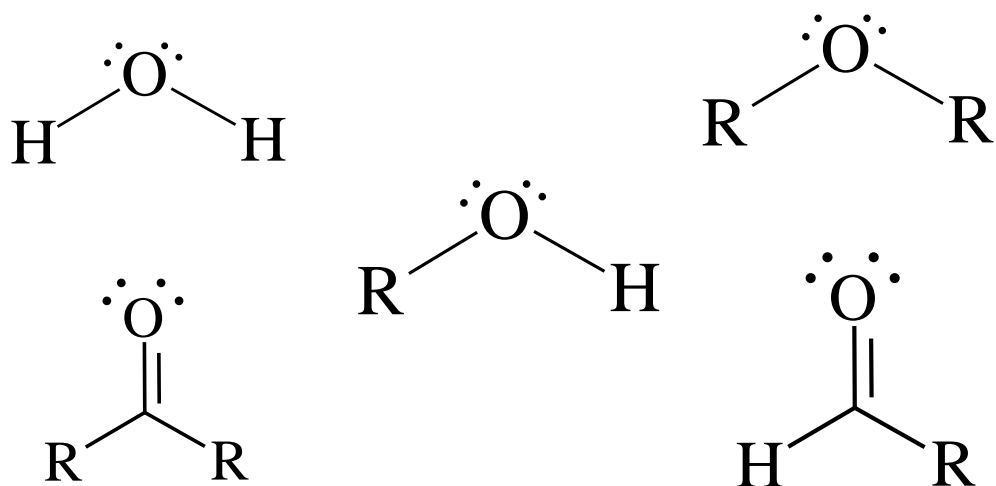
$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  – *тетрагидроксоцинкат(II) калия*



## 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)*

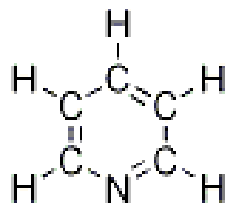


## Электронейтральные молекулы с донорными атомами N

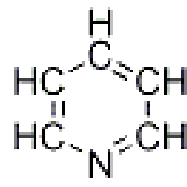
$\text{NH}_3$  – аммин (лиганд)

$\text{R-NH}_2$  – амин (лиганд)

Пиридин (Py)



тип 1

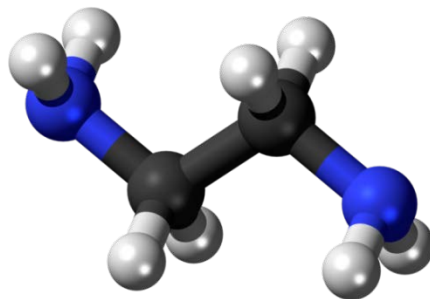


тип 2



тип 3

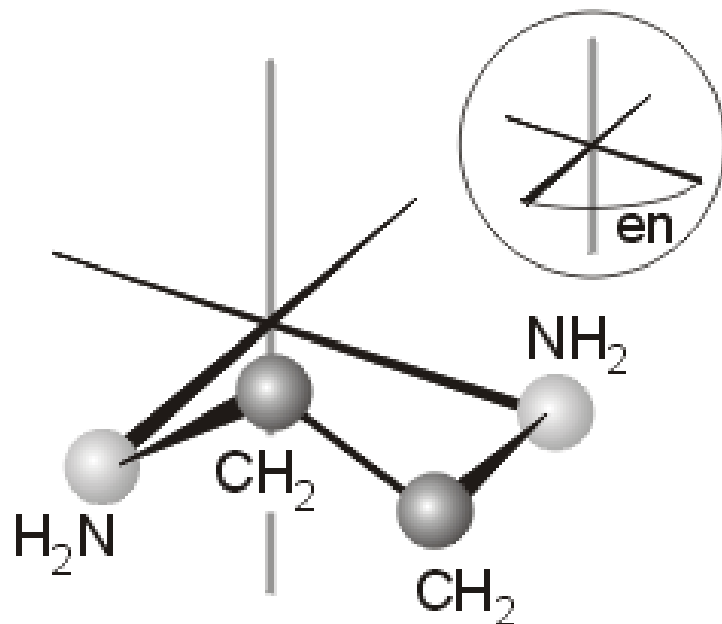
Этилендиамин (En)



$[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$  – 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.

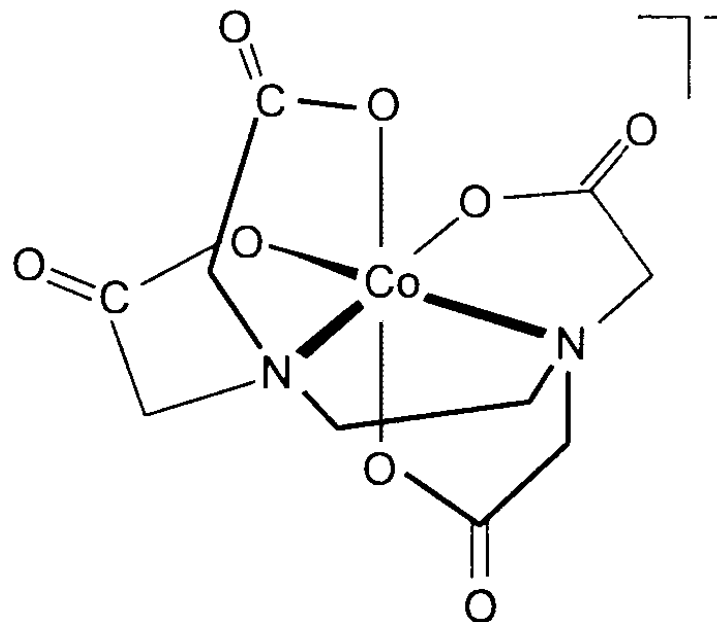
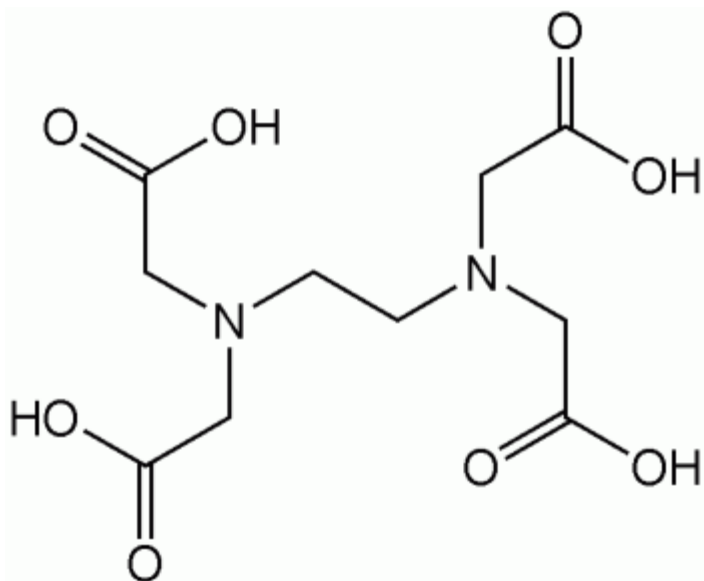


Этилендиамин ( $C_2H_4(NH_2)_2$ )

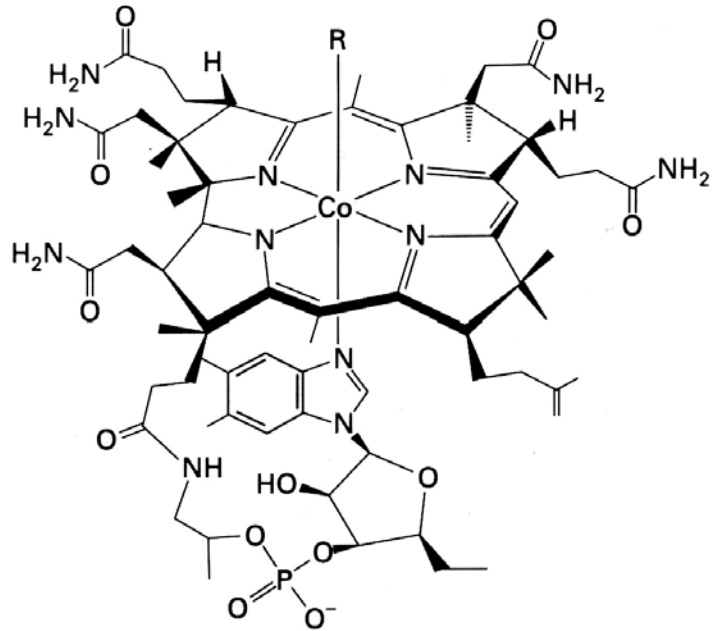


**Этилендиаминтетрауксусная кислота.  
Этилендиаминтераацетато (edta)-лиганд.**

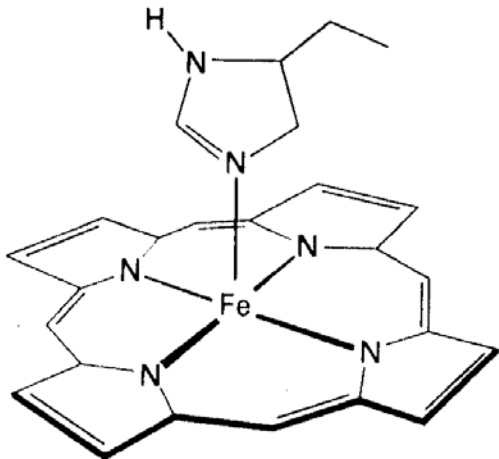
**6 донорных атомов!**



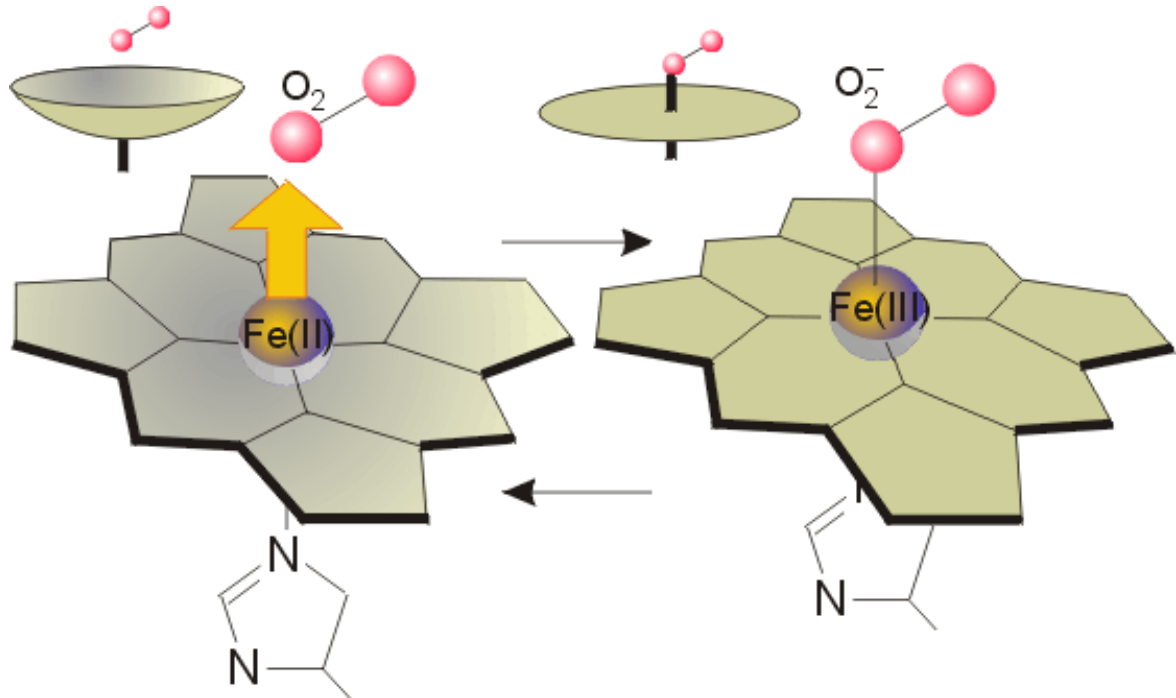
# Кофермент – витамин В12



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



# Гемоглобин



**Порфириновый цикл, гемовое железо**

# Изомерия комплексных соединений

## ИЗОМЕРИЯ

(от др.-греч. ἴσος — «равный», и μέρος — «доля, часть»)

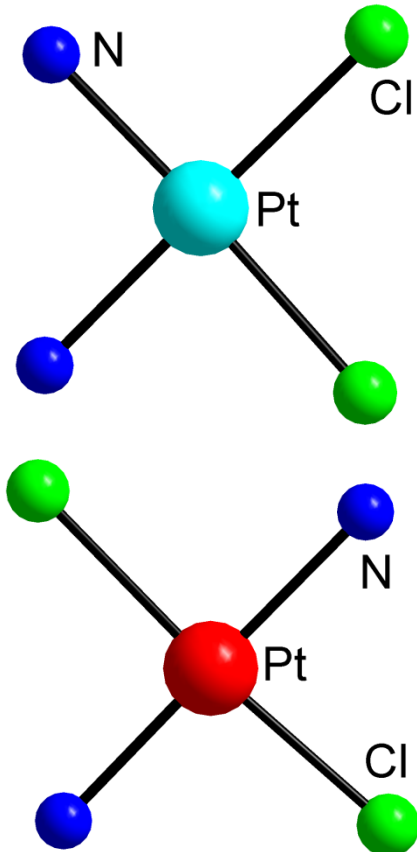
Явление, заключающееся в существовании химических соединений (изомеров),

одинаковых по составу и молекулярной массе,  
но различающихся по строению или расположению  
атомов в пространстве

и, вследствие этого, по свойствам.

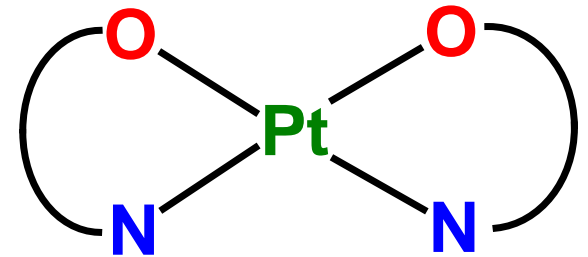
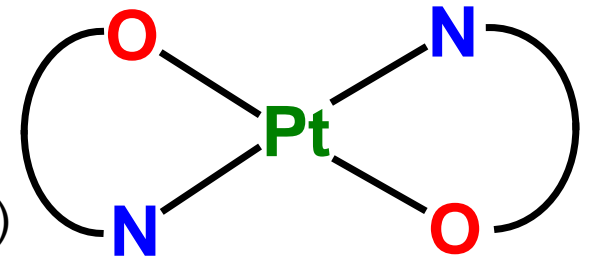
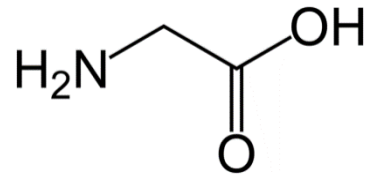


# Геометрическая изомерия



Цис-и транс- изомеры, для  
квадратных частиц.

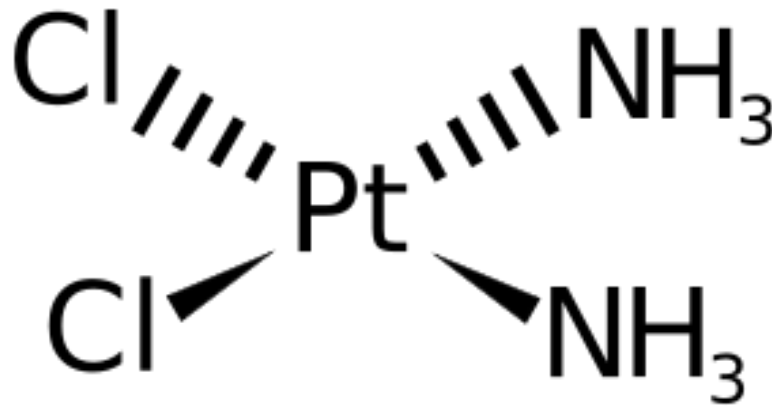
Глицин  
(аминоуксусная кислота)



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

## ЦИСПЛАТИН

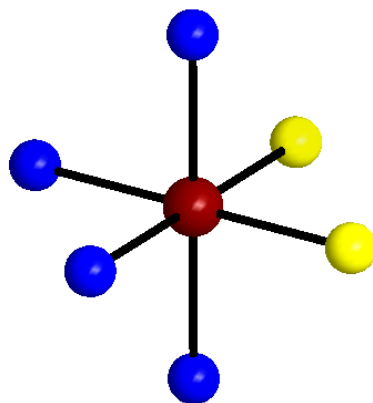
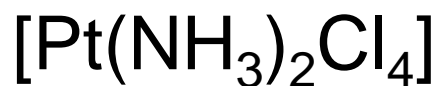
Обладает выраженными цитотоксическими, бактерицидными и мутагенными свойствами. В основе биологических свойств, по общепризнанному мнению, лежит способность соединения образовывать прочные специфические связи с ДНК.



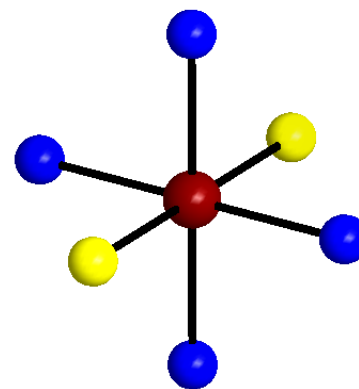
Этот комплекс платины в настоящее время широко применяется в медицине как противораковое средство. Противораковая активность цисплатина была обнаружена в 1969 году.

# Геометрическая изомерия

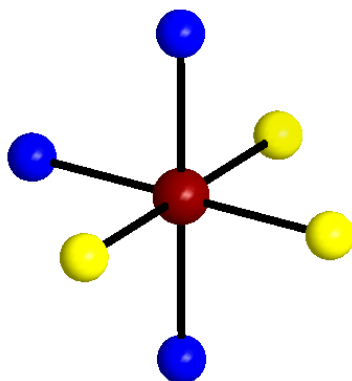
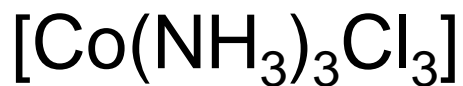
Для октаэдрических частиц



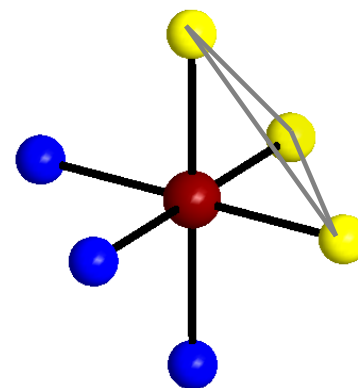
цис- (cis-)



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 **амбидентными** лигандами.

**Амбидентный 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**

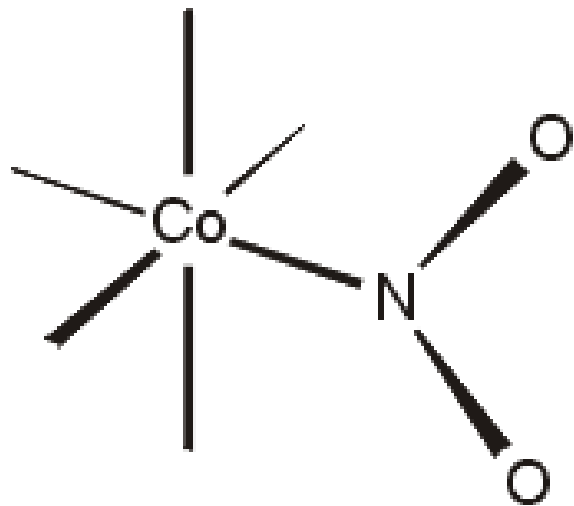


## Связевая изомерия

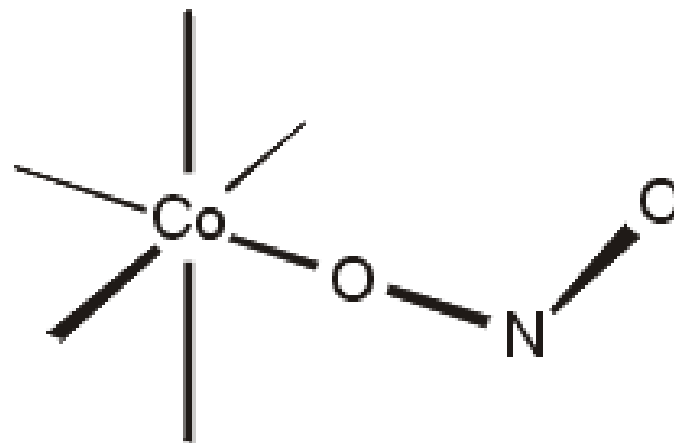
Остаток азотистой кислоты – нитрит ион



Нитро-



Нитрито-



## Координационная изомерия

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

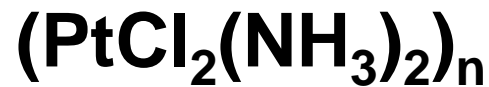


$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  – фиолетовый цвет  
*тетрахлороплатинат тетрааммина меди(II)*

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

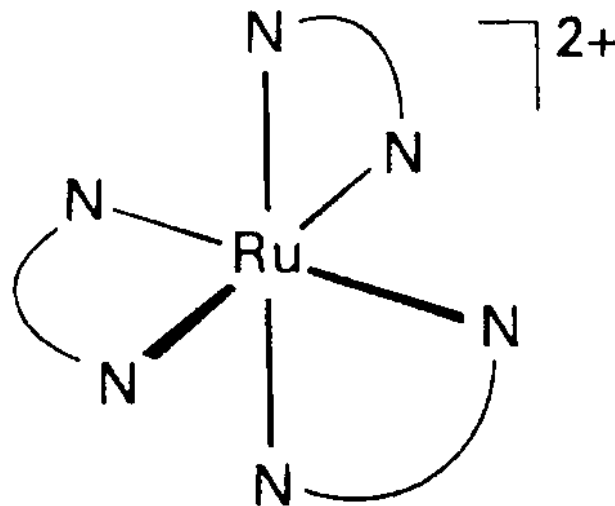
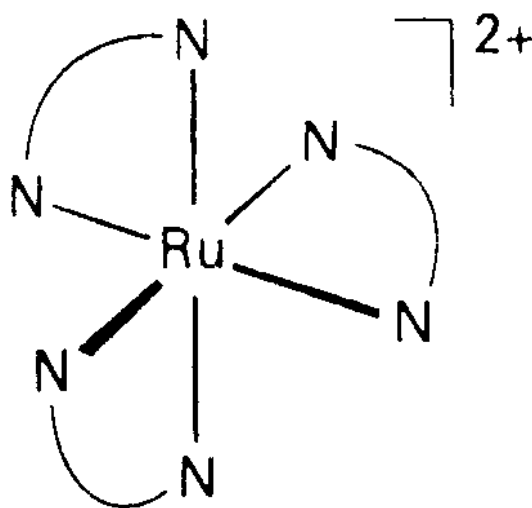
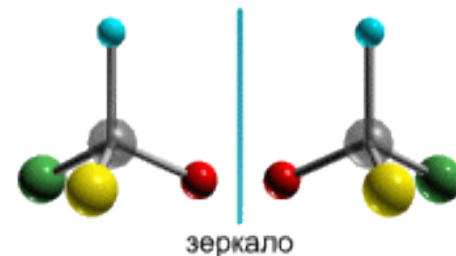
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$  – три атома платины,

**ЗОЛОТИСТЫЙ ЦВЕТ**

# Хиральность и оптическая изомерия

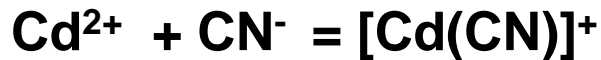
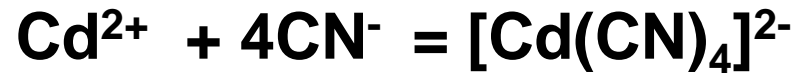
**Хиральный комплекс** - изображение в зеркале не совпадает с оригиналом (как правая и левая рука).

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

$$\beta_1 = K_1; \beta_2 = K_1K_2; \beta_3 = K_1K_2K_3; \beta_4 = K_1K_2K_3K_4 = [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]/[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]^4$$

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

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

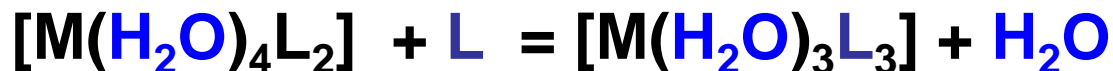
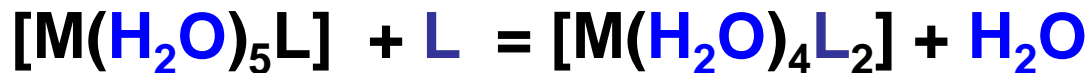
# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ

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

Более строгая (более полная) форма записи:

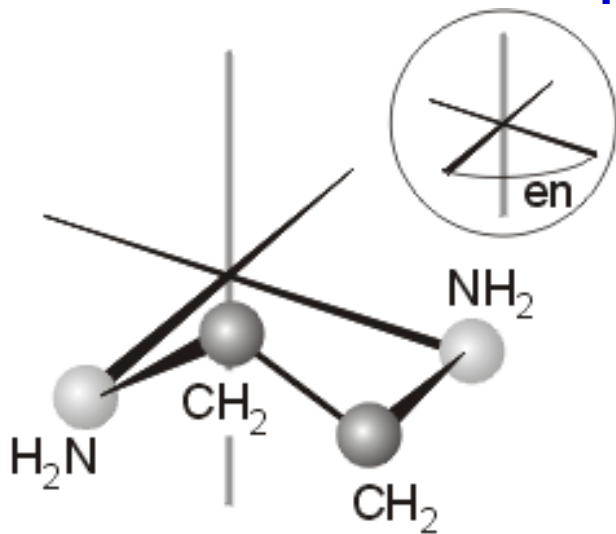


# ХЕЛАТНЫЙ ЭФФЕКТ

Большая устойчивость хелатных комплексов по сравнению с их нехелатными аналогами.



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



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

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

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

# Кинетическая устойчивость комплексов

**Термодинамика** отражает только тот факт, что комплекс может получиться.

**Кинетика** показывает быстро или медленно может получиться комплекс.

**Лабильные комплексы** – подвергаются превращениям с большой скоростью.

**Инертные комплексы** – подвергаются превращениям с малой скоростью.



# Инертные и лабильные комплексы

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  имеют близкие значения константы образования и, значит, приблизительно одинаковую термодинамическую стабильность

«изотопный обмен»



$t_{1/2}$  – время полупревращения реакции

Для  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $t_{1/2} = 1$  сек – лабильный комплекс

Для  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $t_{1/2} = 10000$  сек – инертный комплекс

# Инертные и лабильные

## КОМПЛЕКСЫ

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$   $\beta_4 = 10^{22}$ , термодинамически очень стабилен:

$C_{[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}} = C_{\text{CN}^-} = 1$  моль/литр  $\longrightarrow$   $C_{\text{Ni}^{2+}} = 10^{-22}$  моль/литр



Очень быстрая реакция, кинетически лабильный комплекс



$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$   $\beta_6 = 10^{25}(\!!!)$ , но аммиачный комплекс кинетически очень устойчив и может быть выделен из водных растворов добавлением концентрированной (!!!)  $\text{HCl}$ .

