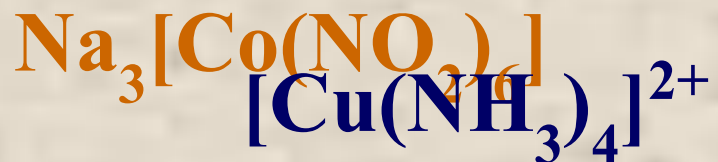
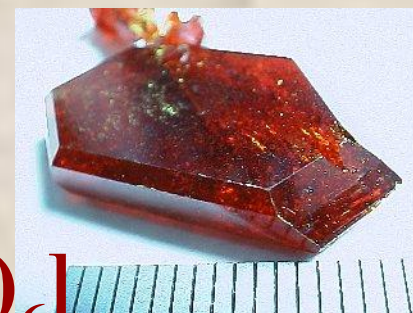


Комплексные соединения



Содержание

- Проблемный подход к изучению комплексных соединений
- Исторические предпосылки возникновения координационной теории
- Координационная теория А.Вернера
- Основы номенклатуры комплексных соединений
- Строение комплексных соединений
- Растворы комплексных соединений
- Хелатные комплексы
- Альфред Вернер



Проблема «дополнительных валентностей»

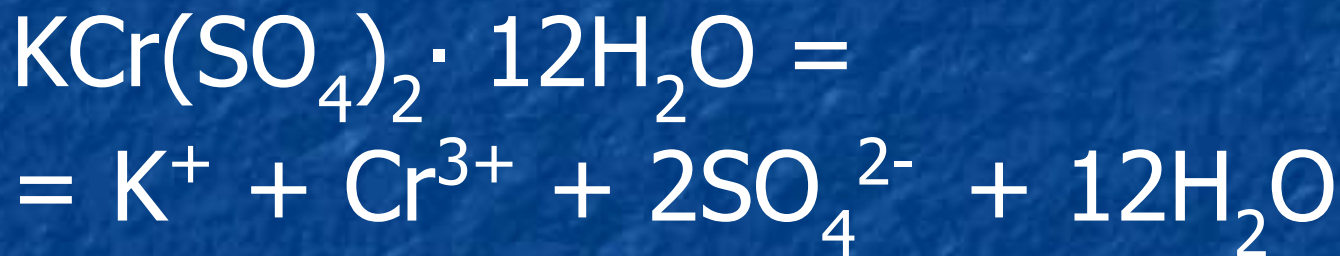
- $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ – Андрей Либавий, 1597 г.
- $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ – И. Глаубер, 1648 г.
- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ – Тассер, 1798 г.

- 1704 г. Дисбах – получил берлинскую лазурь $\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$
- 1749-1753 гг. Пьер Жозеф Макер получил красную кровяную соль.



Двойная соль или комплексное соединение?

$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – хромокалиевые квасцы



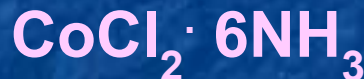
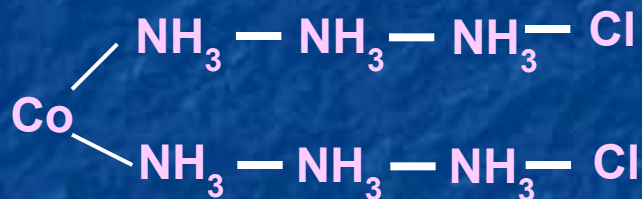
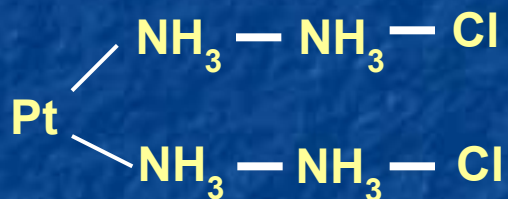
Красная кровяная соль

не определяются в растворе

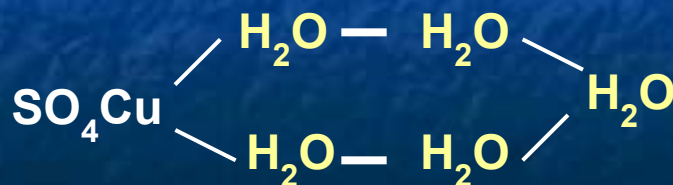
Теория Бломстранда - Иёргенсона

К. В. Бломстранд (1826-1897),
профессор университета в Лунде,
1869 г. «Современная химия»

Софус Иёргенсон (1837-1914),
профессор Копенгагенского ун-та,
основатель датской школы химиков,
1902 г. «Основы химии»



1879 г., Вюрц



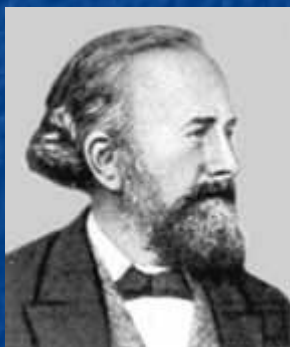
Валентность постоянная или переменная?

«Соединительная сила»
«Атомность»

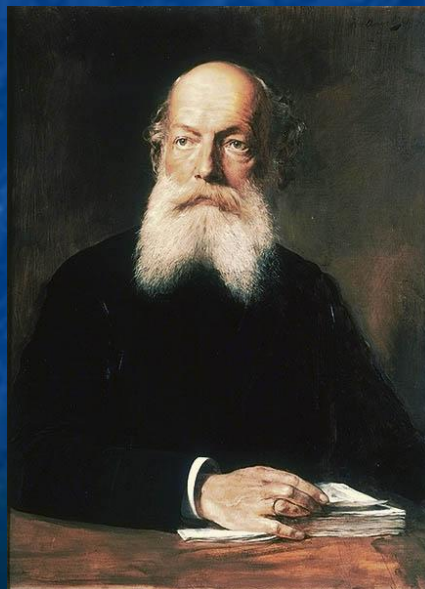
Эдуард Франкланд, 1852 г.

«Валентность» Г. Вихельгауз, 1868 г.

Valencia - сила



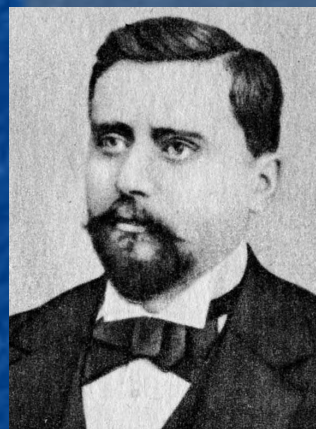
Эдуард Франкланд
(1825-1899)



Фридрих
Август Кекуле
(1829 – 1896)

Рождение координационной теории

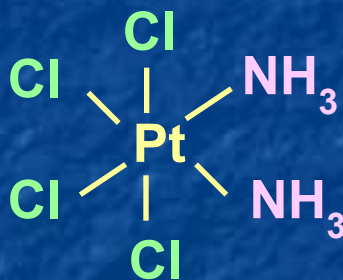
Альфред Вернер
«К вопросу о строении неорганических соединений». 1893 г.



1. **Главная и побочная валентности**
2. **Принцип координации**
3. **Внутренняя и внешняя сферы**
4. **Пространственное строение комплексных ионов**

1905 г.
«Новые воззрения в области неорганической химии»

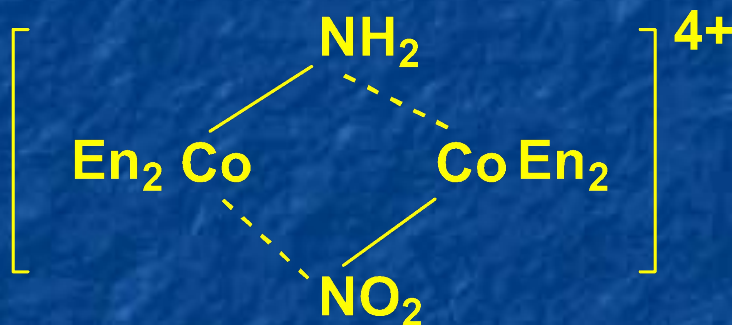
Главная и побочная валентности



Главная валентность соответствует обычной валентности элемента, закономерности которой находят отражение в ПСХЭ

Побочная валентность – дополнительная, остаточная валентность, которую атомы проявляют после насыщения главной

Миф о «главной» и «побочной» валентностях



Строение комплексного соединения

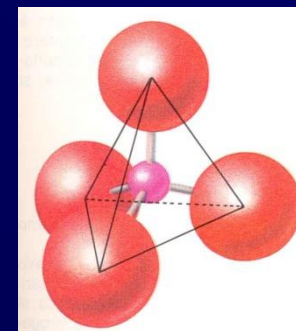
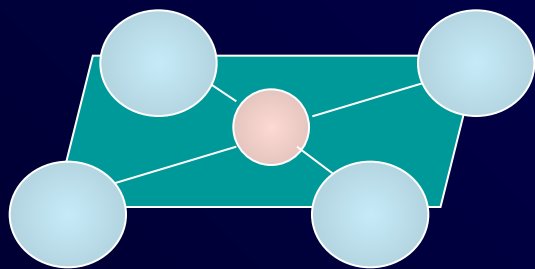
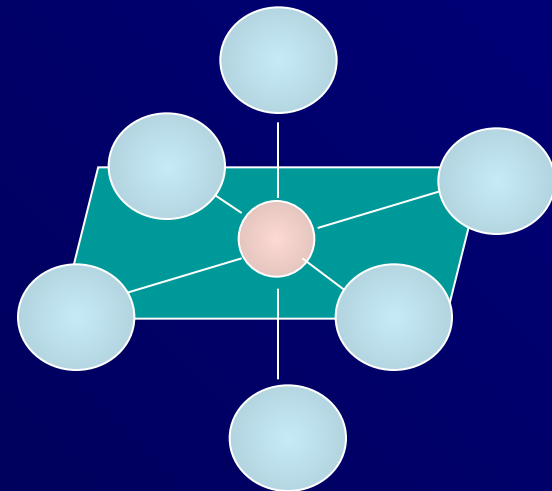
Внешняя сфера Внутренняя сфера



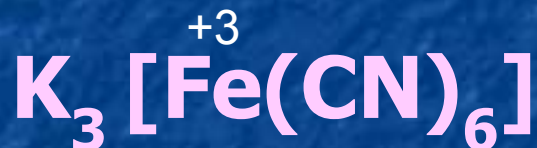
Ион-Комплексообразователь Лиганды Координационное число



Внутренняя сфера Внешняя сфера



Номенклатура комплексных соединений



- Гексацианоферрат(III) калия

1 – моно
2 – ди
3 – три
4 – тетра
5 – пента
6 – гекса



- Хлорид тетраамминмеди(II)

H_2O – аква
 NH_3 – аммин
 Cl^- – хлоро-
 NO_2^- – нитро-
 CN^- – циано-
 SCN^- – родано-

Порядок перечисления лиганд:

1. Анионные: H^- , O^{2-} , OH^- , простые анионы, многоатомные анионы, органические в алфавитном порядке
1. Нейтральные: NH_3 , H_2O и т.д.
2. Катионные: N_2H_5^+ и т.д.

- -о
+ -иум

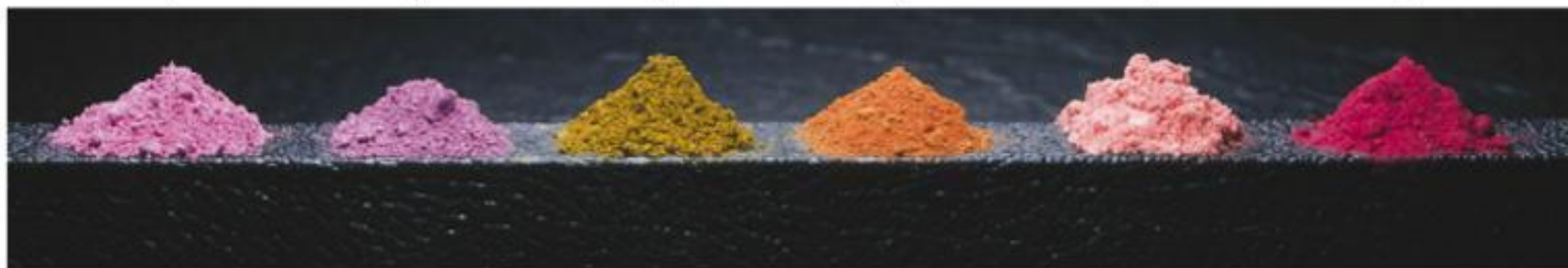
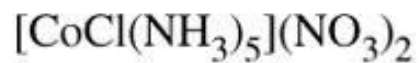
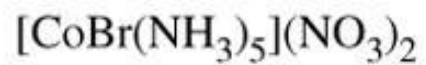
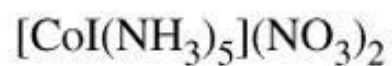
Упражнение 1

- Первое основание Рейзе $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$
- Соль Чугаева $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$
- Соль Цейзе $\text{K}[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]$
- Пурпуреосоль $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$
- Кроцеосоль $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$
- Соль Рейнеке $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$
- Соль Магнуса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$

Упражнение 2

- Гексанитрокобальтат(III) натрия
 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
- Гидроксид диамминсеребра(I)
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ реактив Толленса
- Тетраиодомеркурат(II) калия
 $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ реактив Несслера
- Тетрароданомеркурат(II) аммония
 $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$





Вернер подтверждает Вернера

1893-4 гг. не были периодом утверждения теории.

Вернер 20 лет не оставлял лаборатории

Для установления состава соединений Вернер использовал:

1. Химический метод
2. Измерение электропроводности

Химический метод

При действии AgNO_3

на 1 моль $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ → осаждается 3 моль Cl^-
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

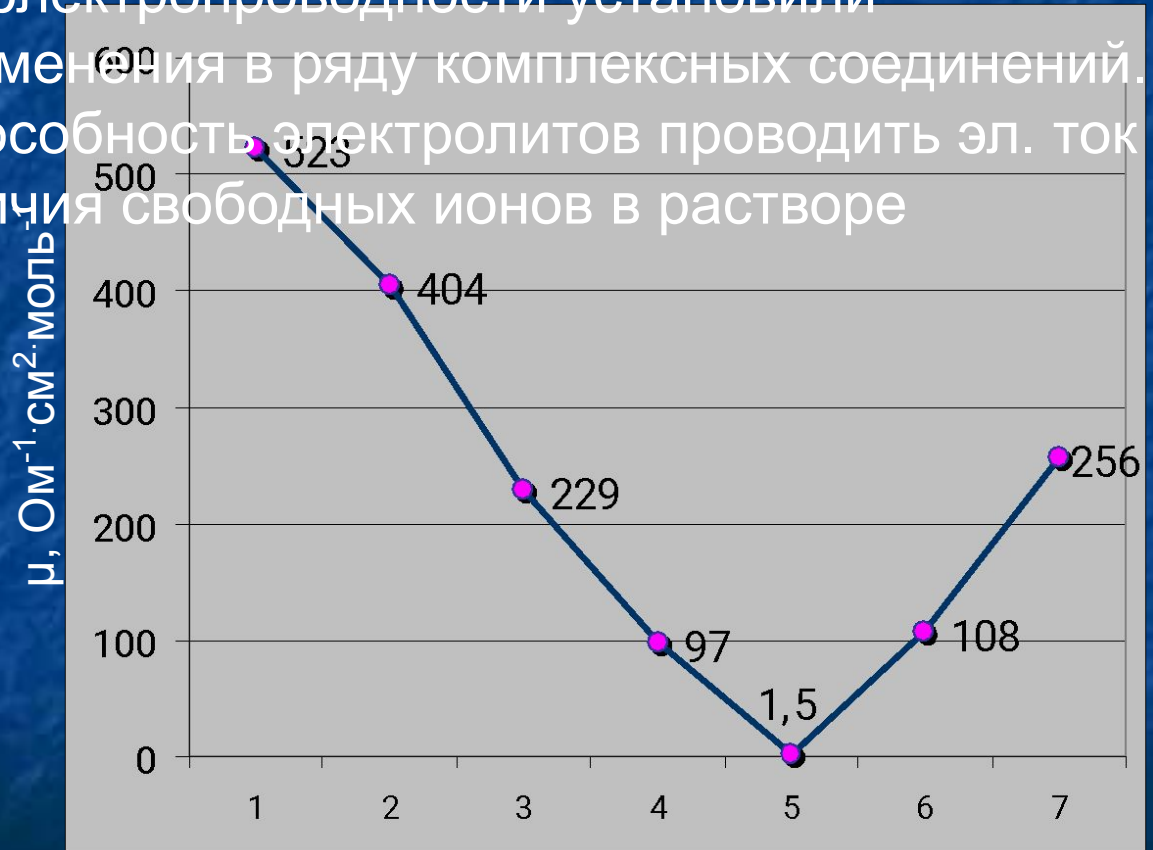
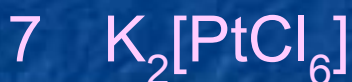
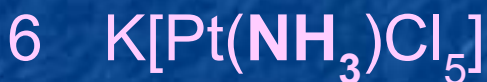
на 1 моль $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ → осаждается 2 моль Cl^-
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

на 1 моль $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ → осаждается 1 моль Cl^-
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

Ряды Вернера - Миолати

В 1893 г. А. Вернер совместно с А. Миолати проводя в методиче-
измерения молярной электропроводности установили

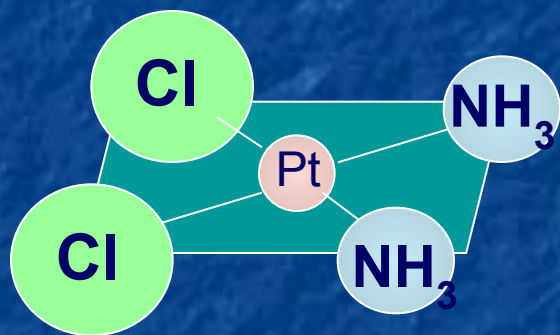
1 закономерности ее изменения в ряду комплексных соединений.
В основе метода – способность электролитов проводить эл. ток
2 в зависимости от наличия свободных ионов в растворе



Изомерия комплексов



Цис-изомер



Соль Пейроне

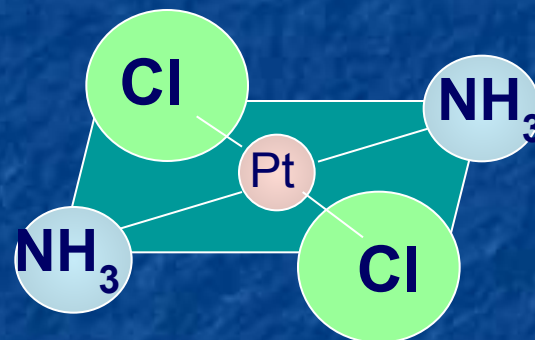
1844 г. М. Пейроне

Оранжево-желтый

Противоопухолевая активность!

Мичиганский ун-т, д-р Барнетт Розенберг

Транс-изомер



Хлорид второго основания Рейзе

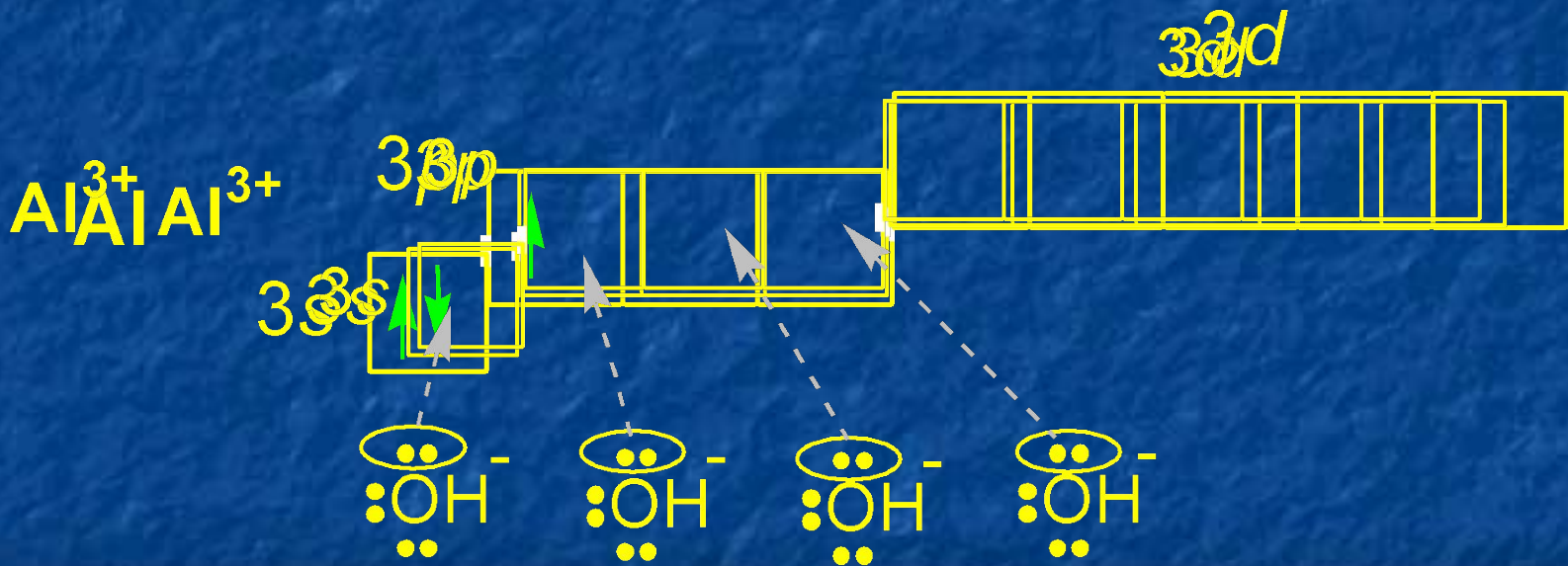
Светло-желтый



Сольватная изомерия

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

Механизм образования КОМПЛЕКСНОГО ИОНА



Комплексные соединения в растворах



Первичная диссоциация комплексных соединений



Вторичная диссоциация комплексов



$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 9,3 \cdot 10^{-8}$$

Диссоциация комплексов (или реакции обмена лигандов на молекулы растворителя) количественно характеризуется **константами нестойкости комплексов K_{H}** .

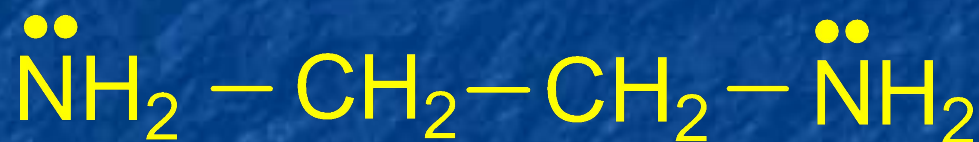
Константы нестойкости некоторых комплексов

Комплексный ион	Константа нестойкости
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-36}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,75 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9,31 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,14 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$

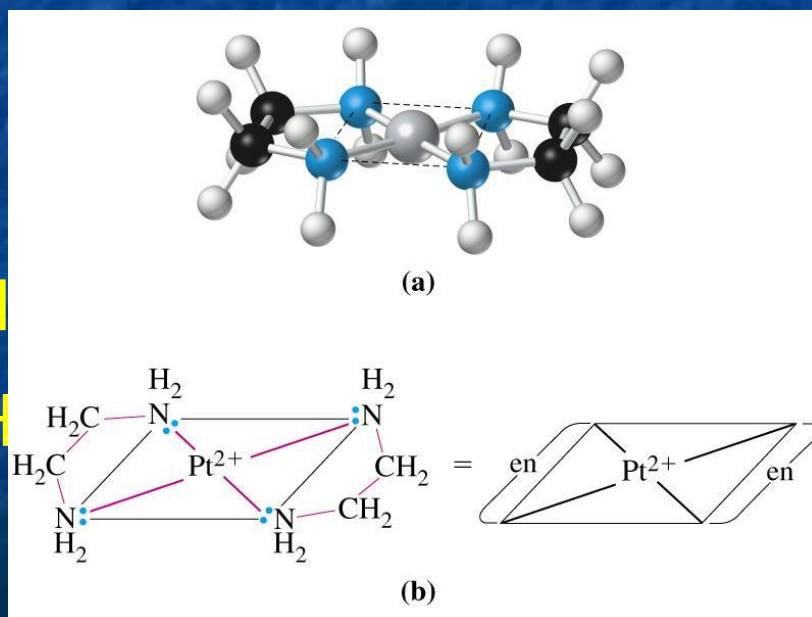
Что же такое комплексы?

- **Комплексные соединения** – вещества, существующие как в кристаллическом состоянии, так и в растворе, особенностью которых является наличие центрального атома (акцептора электронов), окруженного лигандами (донорами электронов).
- В растворе лиганды способны ступенчато и обратимо отщепляться от центрального атома по гетеролитическому типу.

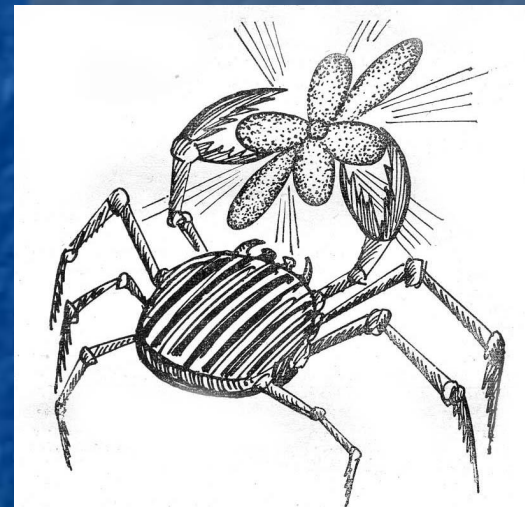
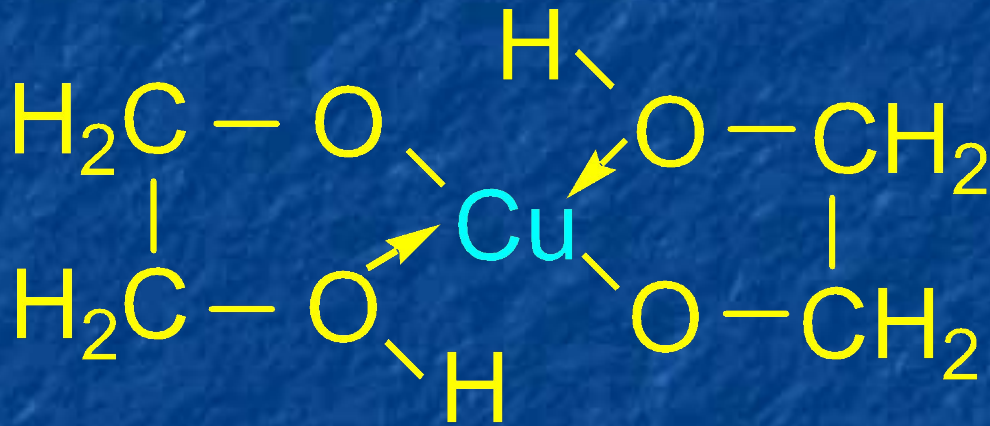
Полидентатные лиганды



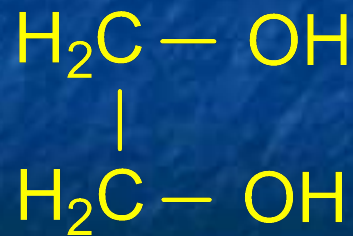
Этилендиамин
En



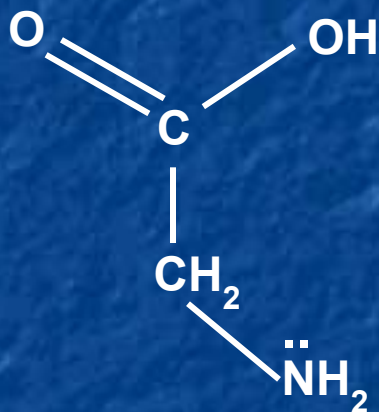
Хелатные комплексные соединения



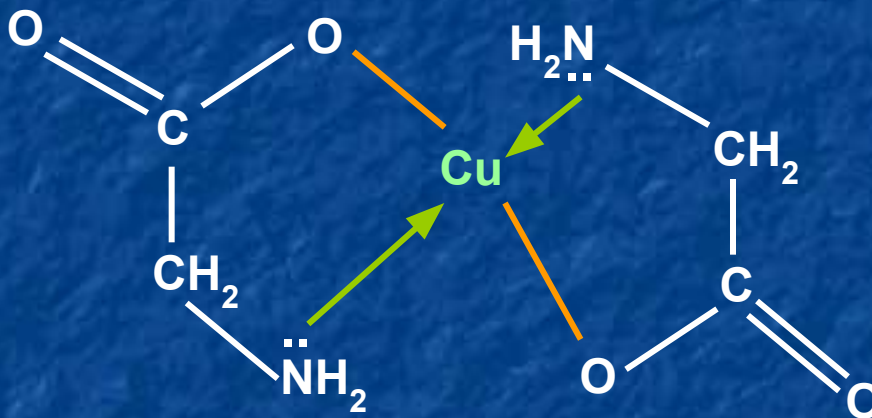
Термин «хелат»
1920 г. Морган и Дрю



Внутрикомплексные соединения (ВКС)



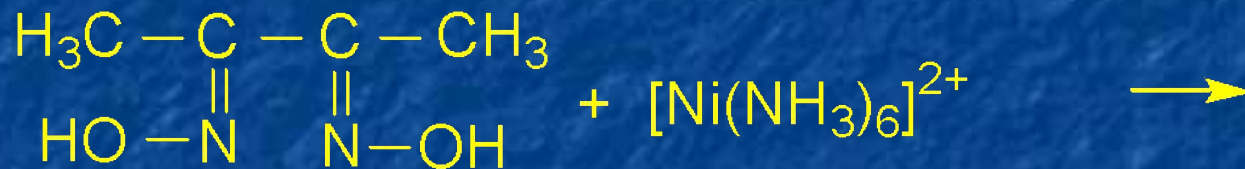
Глицин



Внутрикомплексные соединения с полидентатными лигандами получают в тех случаях, когда ионы металла-комплексообразователя **замещают атомы водорода** функциональных групп органического соединения и, кроме того, взаимодействуют с какими-либо группами **за счет координационной связи**

Не содержат внешнесферных ионов, комплексы - неэлектролиты

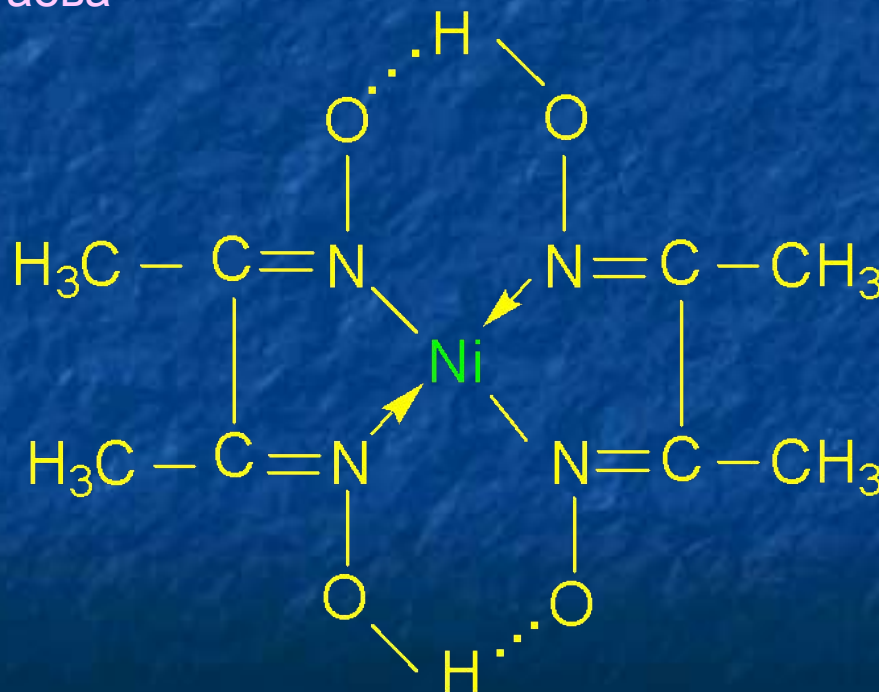
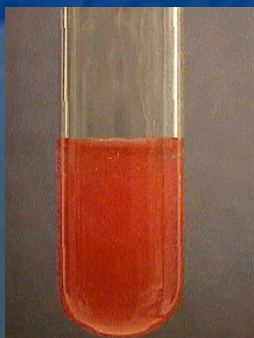
Качественная реакция на Ni^{2+} с ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ



Реактив Чугаева



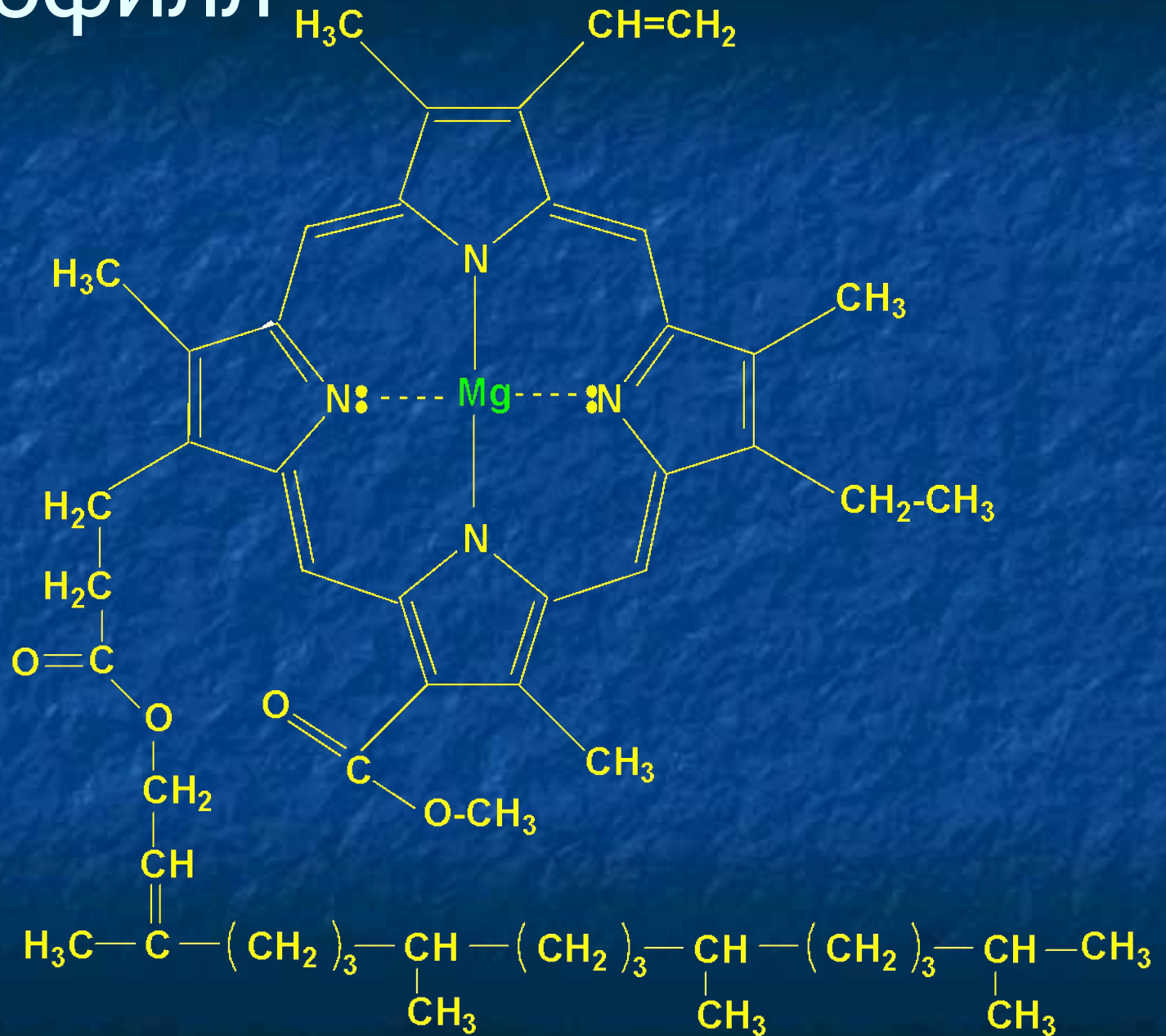
Лев Александрович
Чугаев
(1873-1922)



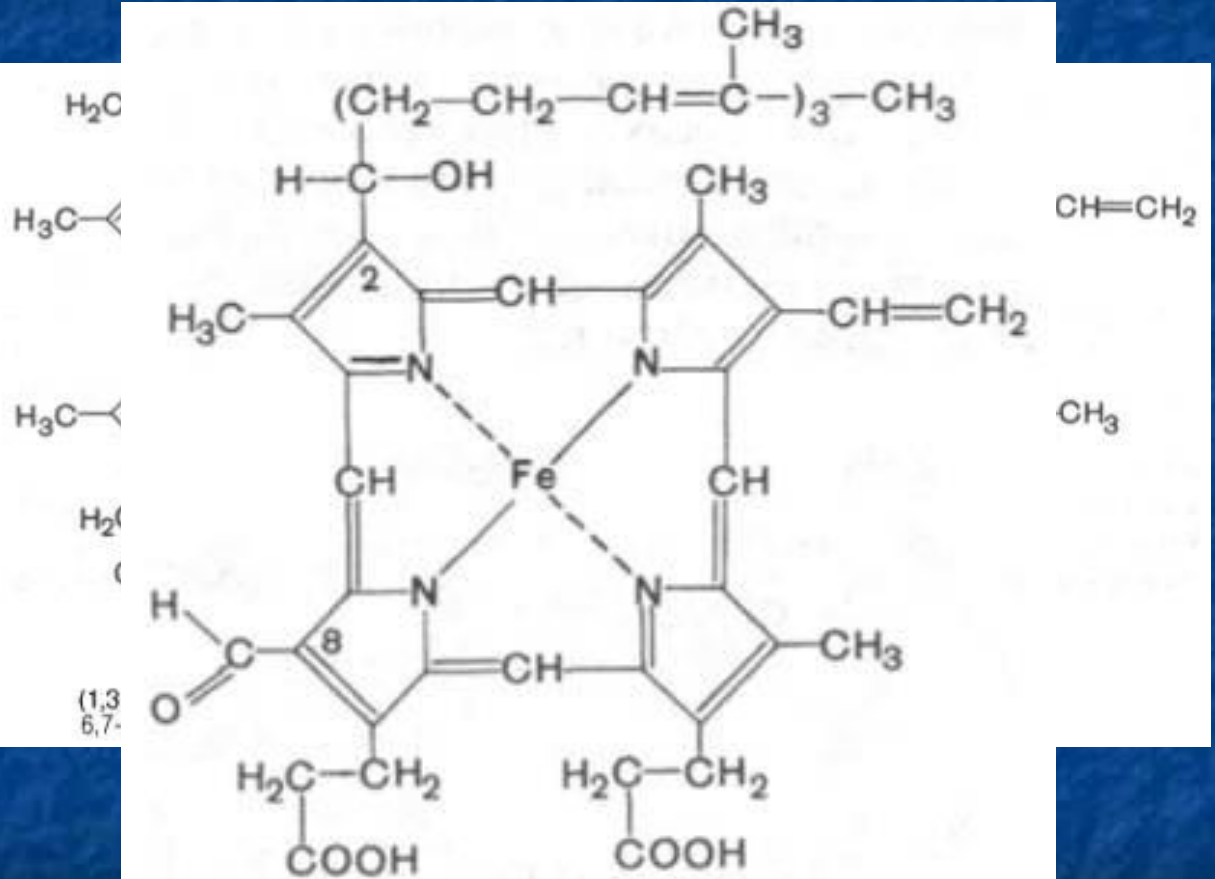
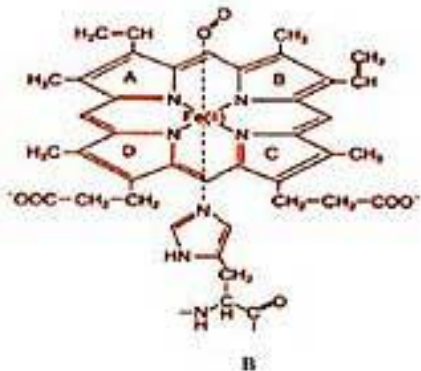
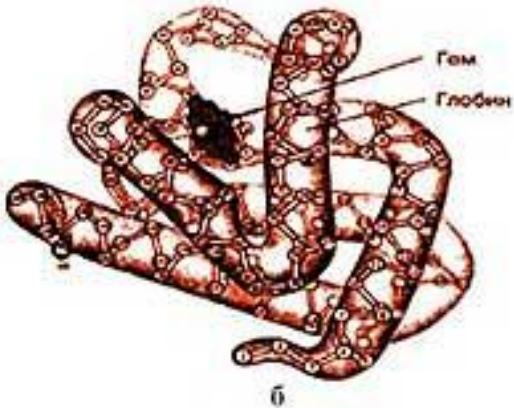
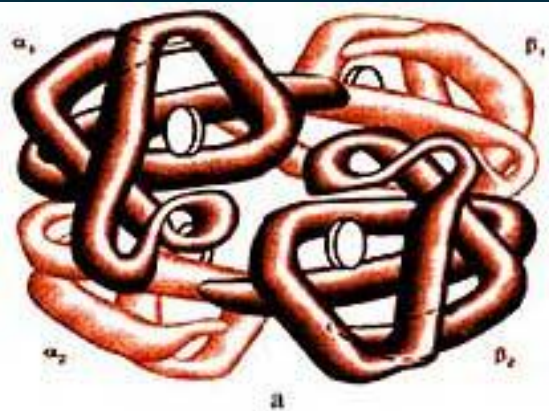
Порфирин



Хлорофилл

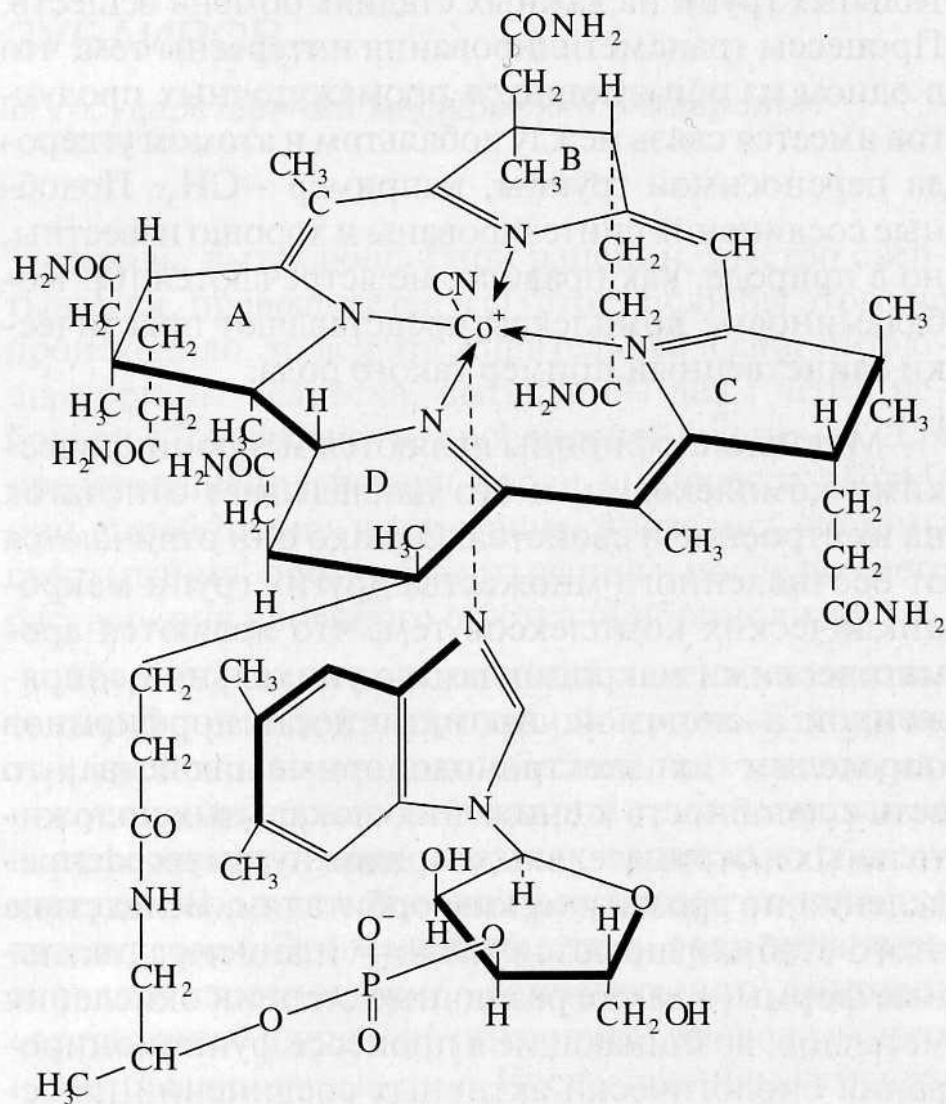


Гемоглобин



Гем а (формилпорфирин)

B₁₂



1964 г. – Дороти Ходжкин



Альфред Вернер

1866-1919

1866 г. – родился в Мюлузе (Эльзас)



1885 г. – служба в армии в Карлсруэ

С 1886 г. – Цюрих.

1886 г. – 1889 г. Цюрихский политехникум.

Профессор Артур Ганч

1890 г. «О пространственном расположении атомов в азотсодержащих молекулах»

1891 г. – конкурсная работа на звание приват-доцента
«К теории сродства и валентности»

1891 г – стажировка в лаборатории Марселена Бертло



1892 г.-1893 г. – статья «О строении неорганических соединений»





Альфред Вернер

1866-1919

В 1913 г. шведский король Густав V вручил Альфреду Вернеру золотую медаль лауреата Нобелевской премии и диплом,

"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".

"Меня часто охватывает экстаз пред красотой моей науки. Чем дальше я погружаюсь в ее тайны, тем более она кажется мне огромной, величественной, слишком красивой для простого смертного"

Спасибо за внимание!



Литература

- Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений.
М.: Высшая школа, 1985.
- Кукушкин Ю.Н. Соединения высшего порядка. Л.: Химия, 1991.
- Макашев Ю.А., Замяткина В.М. Соединения в квадратных скобках.
Л.: Химия, 1976.
- Степин Б.Д., Аликберова Л.Ю. Книга по химии для домашнего чтения.
М.: Химия, 1994.
- Беликова М.Ю. Чудесные секреты Мастера Турнбуля
// Химия в школе. – №4. – 1998. – С.27-37
- Федоренко Н.В. Вернер: изучение сочетаний атомов в молекуле
// Химия в школе. – №4. – 1998. – С.79-83

http://www.alhimik.ru/compl_soed/content.htm

<http://www.chem.msu.su/rus/school/zhukov/welcome.html>