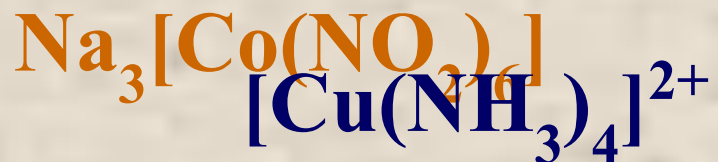
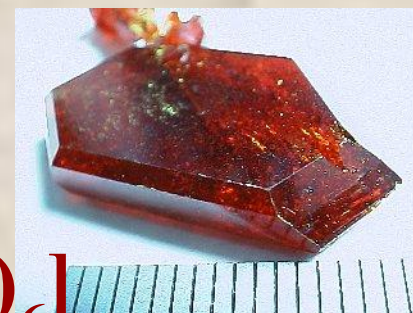


# Комплексные соединения



## 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



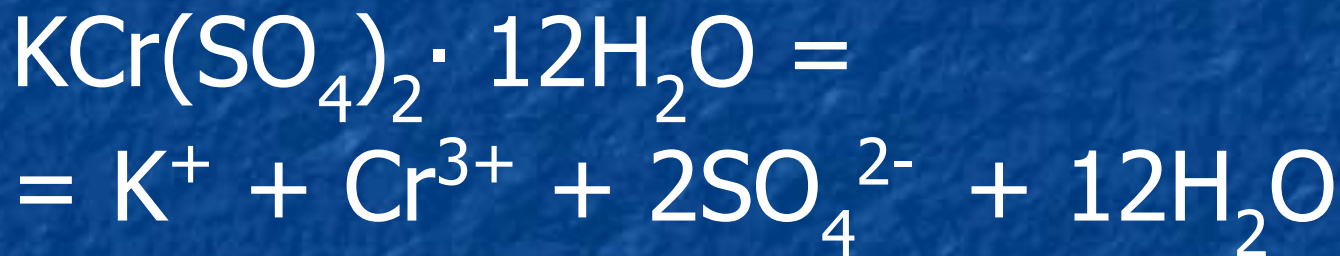
# Проблема «дополнительных валентностей»

- $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  – 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



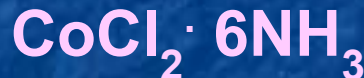
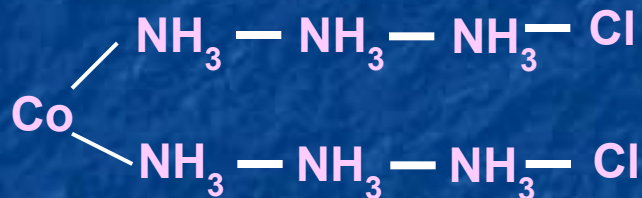
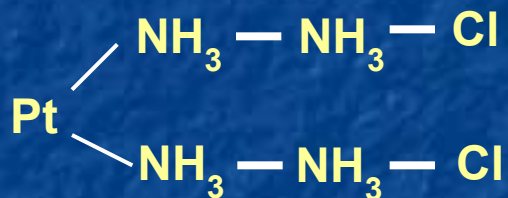
Красная кровяная соль

не определяются в растворе

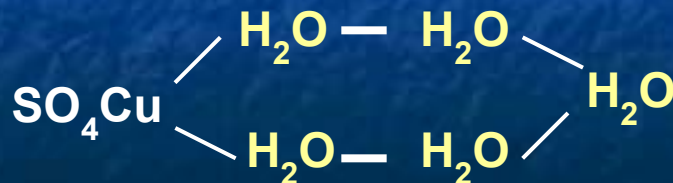
# Теория Бломстранда - Иёргенсона

**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

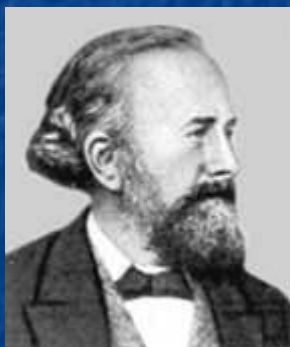


# Валентность постоянная или переменная?

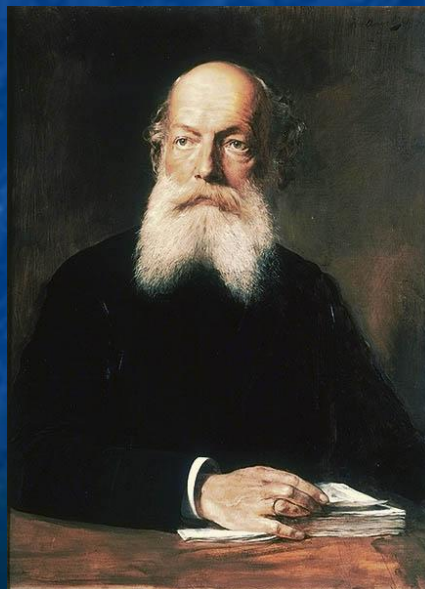
«Соединительная сила»  
«Атомность»

Эдуард Франкланд, 1852 г.

«Валентность» Г. Вихельгауз, 1868 г. Valencia - сила



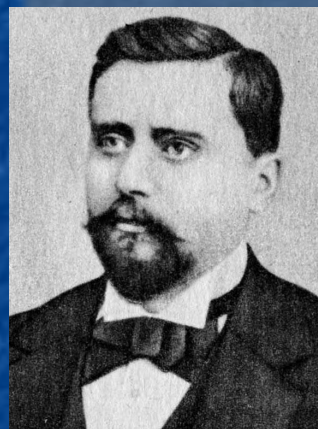
Эдуард Франкланд  
(1825-1899)



Фридрих  
Август Кекуле  
(1829 – 1896)

# Рождение координационной теории

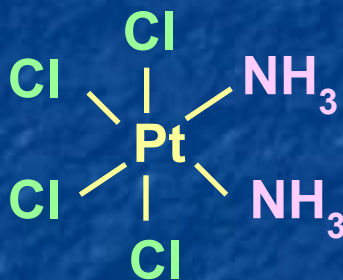
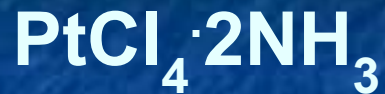
Альфред Вернер  
«К вопросу о строении неорганических соединений». 1893 г.



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»

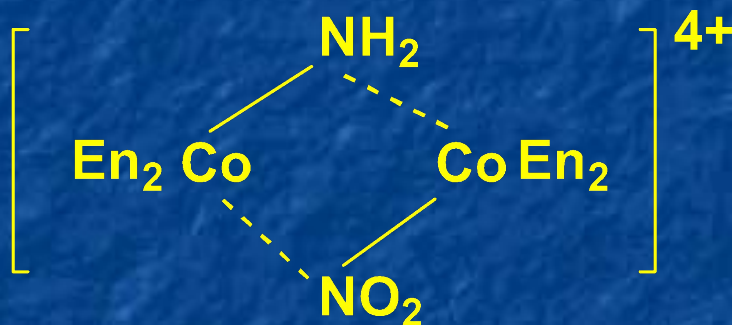
# Главная и побочная валентности



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

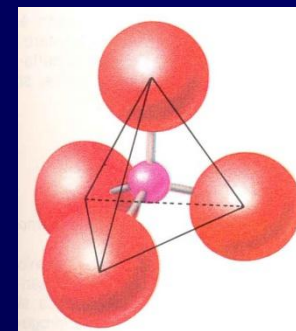
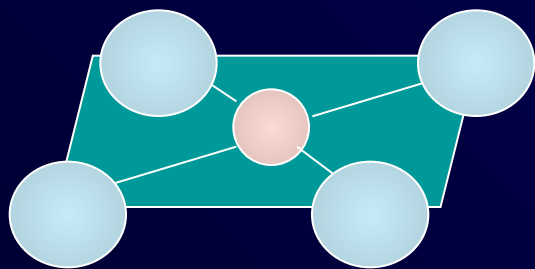
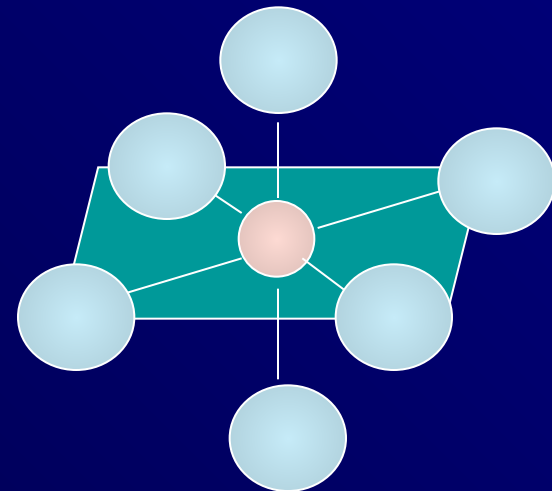
Внешняя сфера      Внутренняя сфера



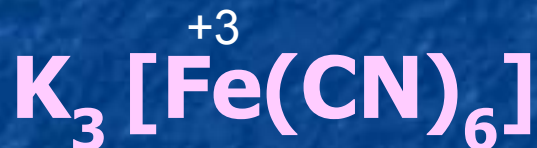
Ион-Комплексообразователь      Лиганды      Координационное число



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)

$\text{H}_2\text{O}$  – аква  
 $\text{NH}_3$  – аммин  
 $\text{Cl}^-$  – хлоро-  
 $\text{NO}_2^-$  – нитро-  
 $\text{CN}^-$  – циано-  
 $\text{SCN}^-$  – родано-

Порядок перечисления лиганд:

1. Анионные:  $\text{H}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ , простые анионы, многоатомные анионы, органические в алфавитном порядке
1. Нейтральные:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и т.д.
2. Катионные:  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  и т.д.

- -о  
+ -иум

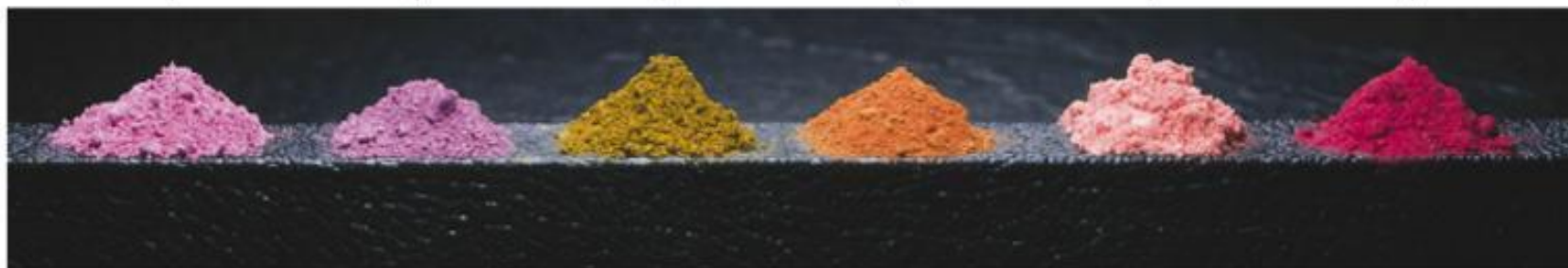
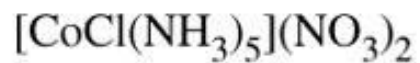
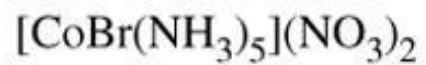
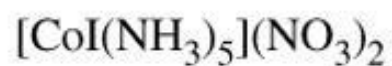
# Упражнение 1

- 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  $\text{AgNO}_3$

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

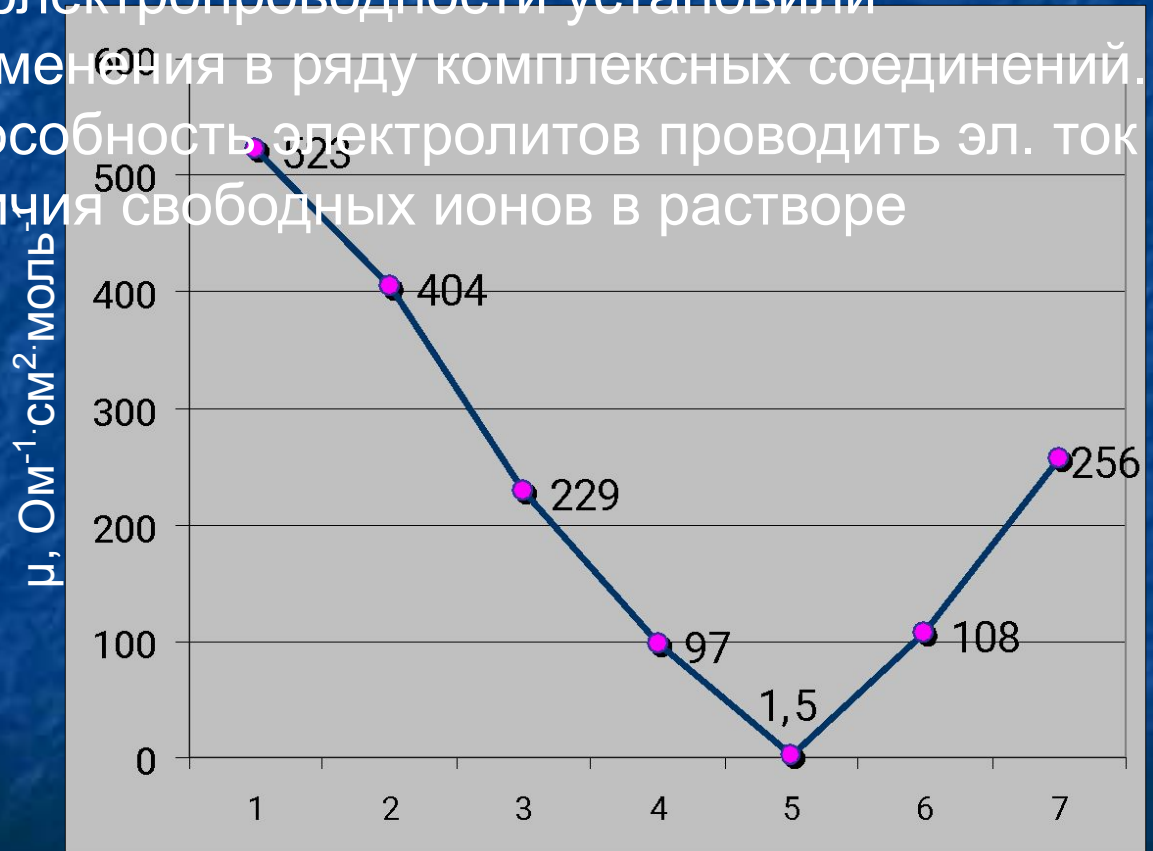
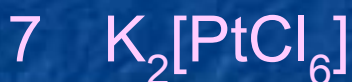
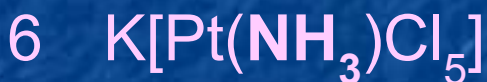
на 1 моль  $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  → осаждается 2 моль  $\text{Cl}^-$   
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

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

# Ряды Вернера - Миолати

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

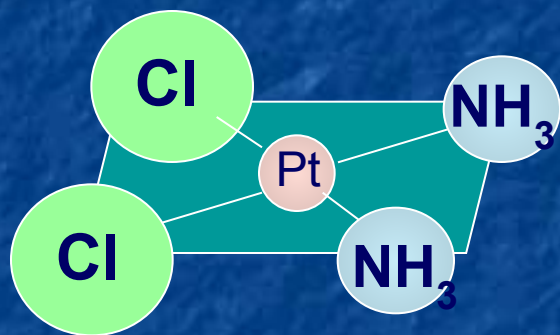
1 закономерности ее изменения в ряду комплексных соединений.  
В основе метода – способность электролитов проводить эл. ток  
2 в зависимости от наличия свободных ионов в растворе



# Изомерия комплексов



Цис-изомер



Соль Пейроне

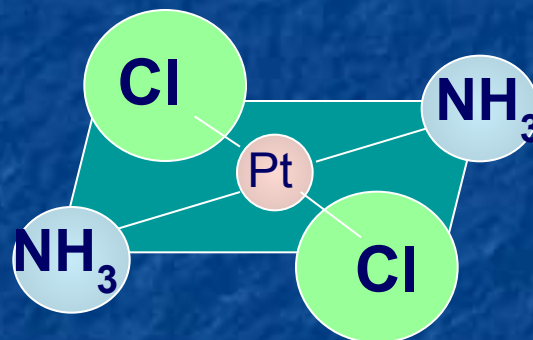
1844 г. М. Пейроне

Оранжево-желтый

Противоопухолевая активность!

Мичиганский ун-т, д-р Барнетт Розенберг

Транс-изомер



Хлорид второго основания Рейзе

Светло-желтый

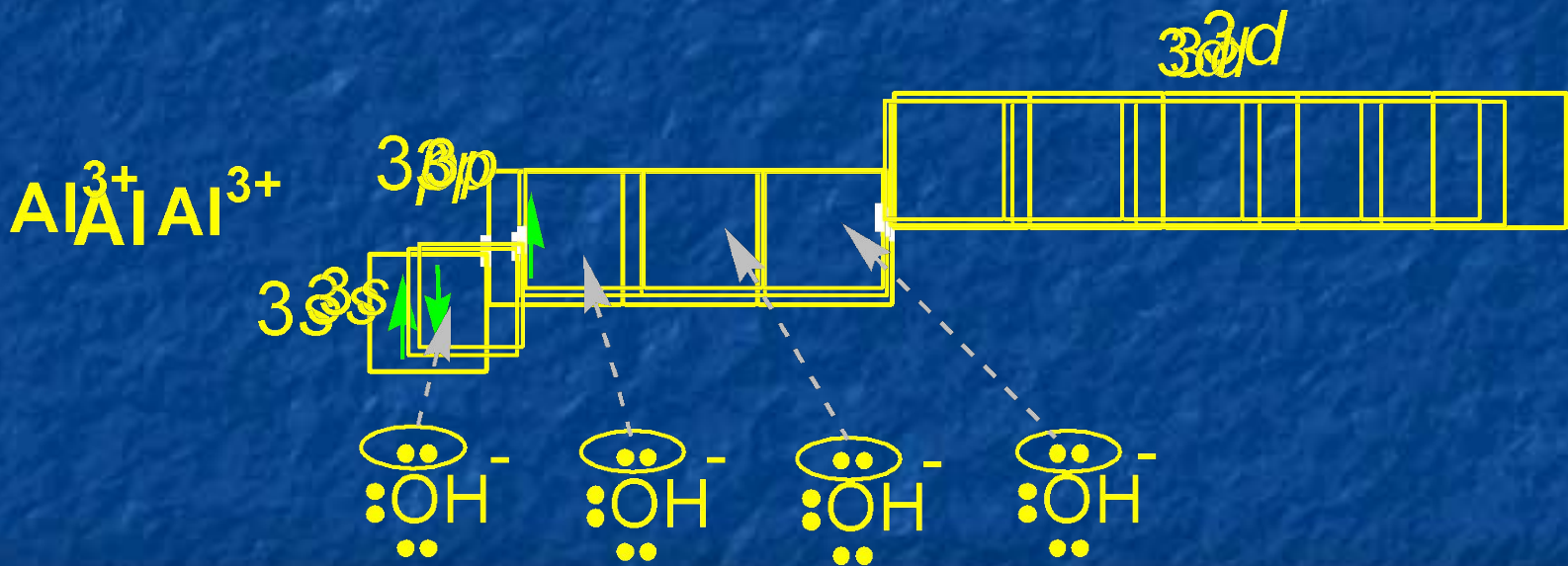




# Сольватная изомерия

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	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  $K_{\text{H}}$** .

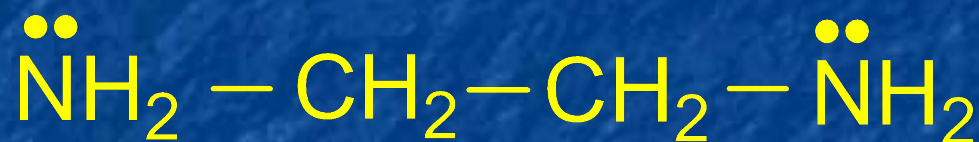
# Константы нестойкости некоторых комплексов

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

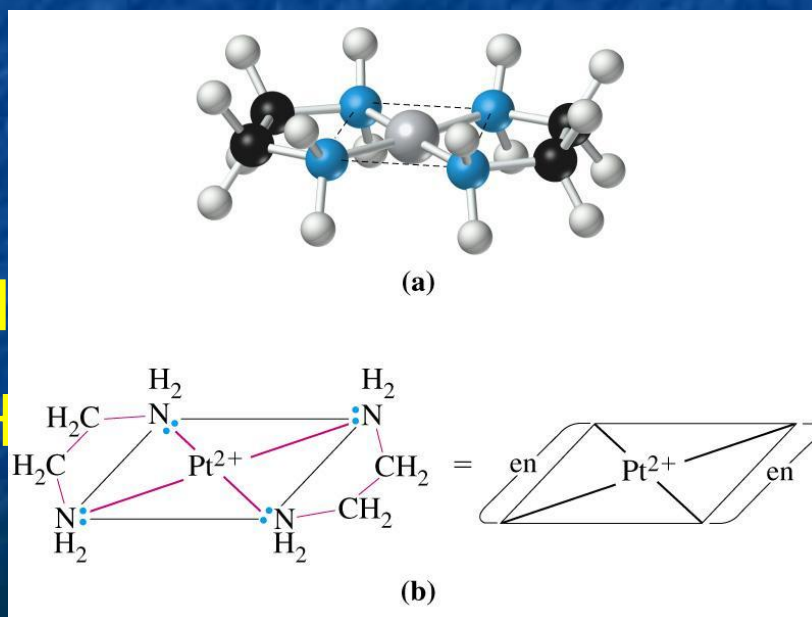
# Что же такое комплексы?

- **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.

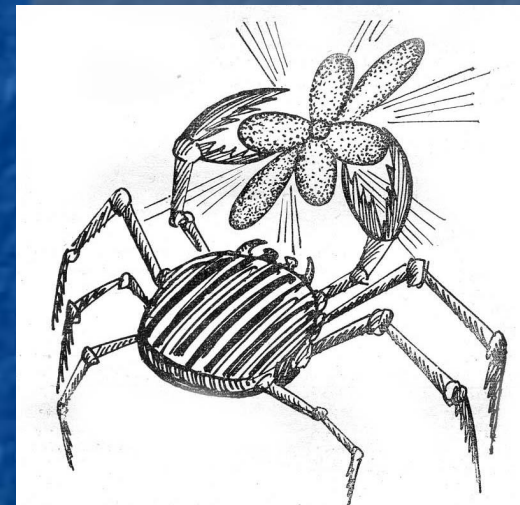
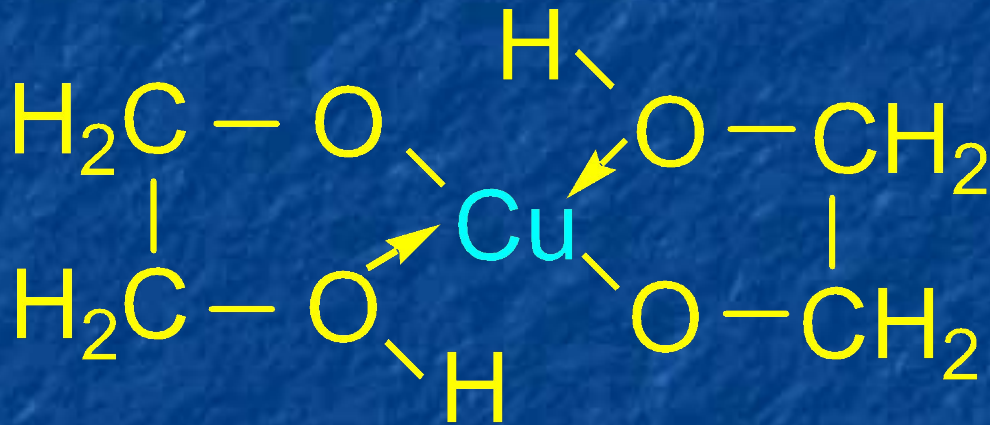
# Полидентатные лиганды



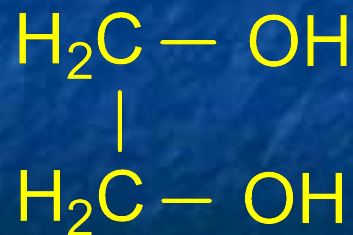
Этилендиамин  
En



# Хелатные комплексные соединения

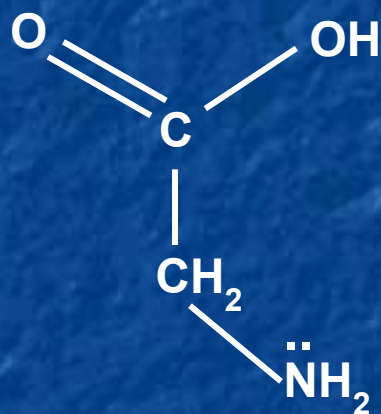


Термин «хелат»  
1920 г. Морган и Дрю

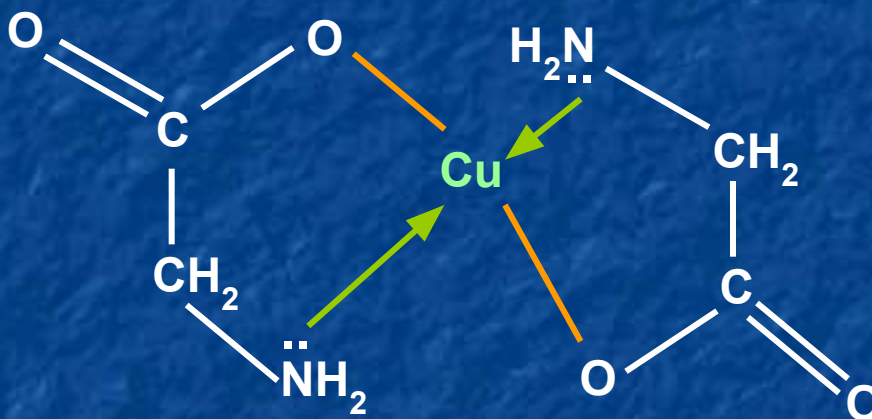




# Внутрикомплексные соединения (ВКС)



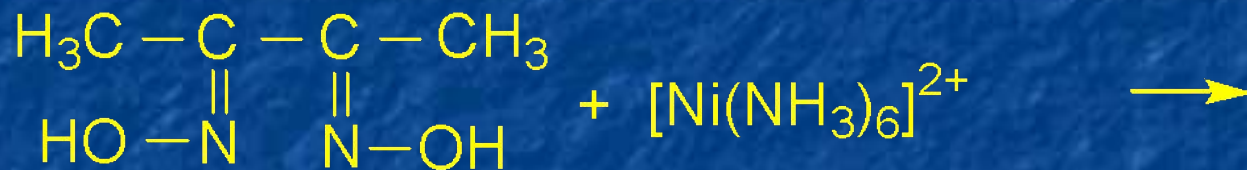
Глицин



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

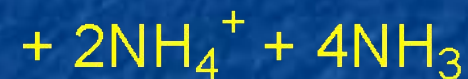
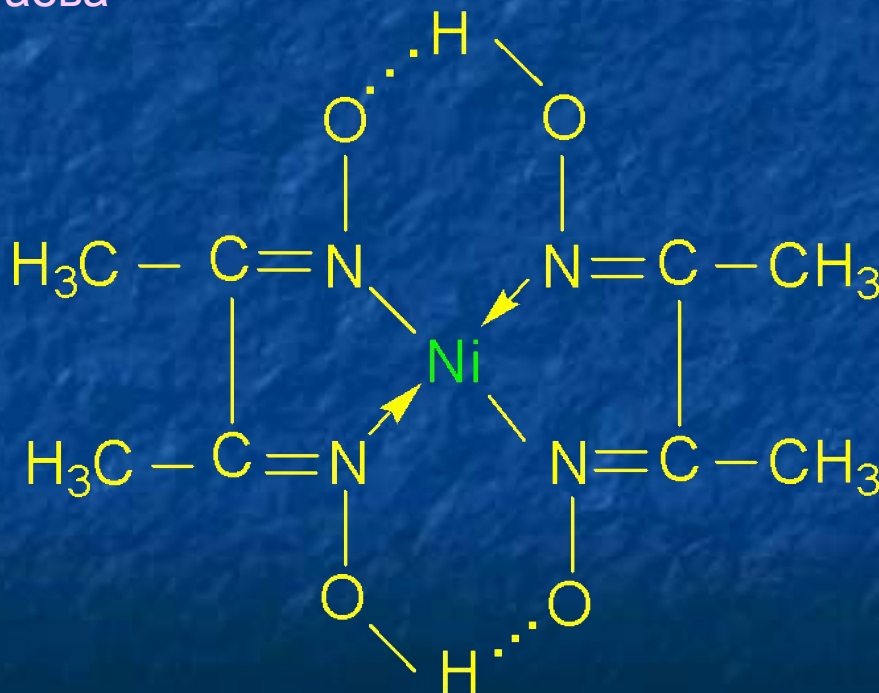
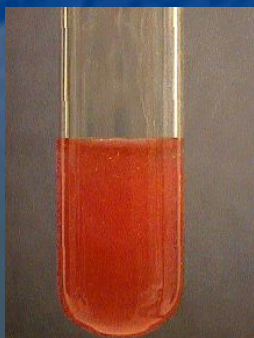
# Качественная реакция на $\text{Ni}^{2+}$ с ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ



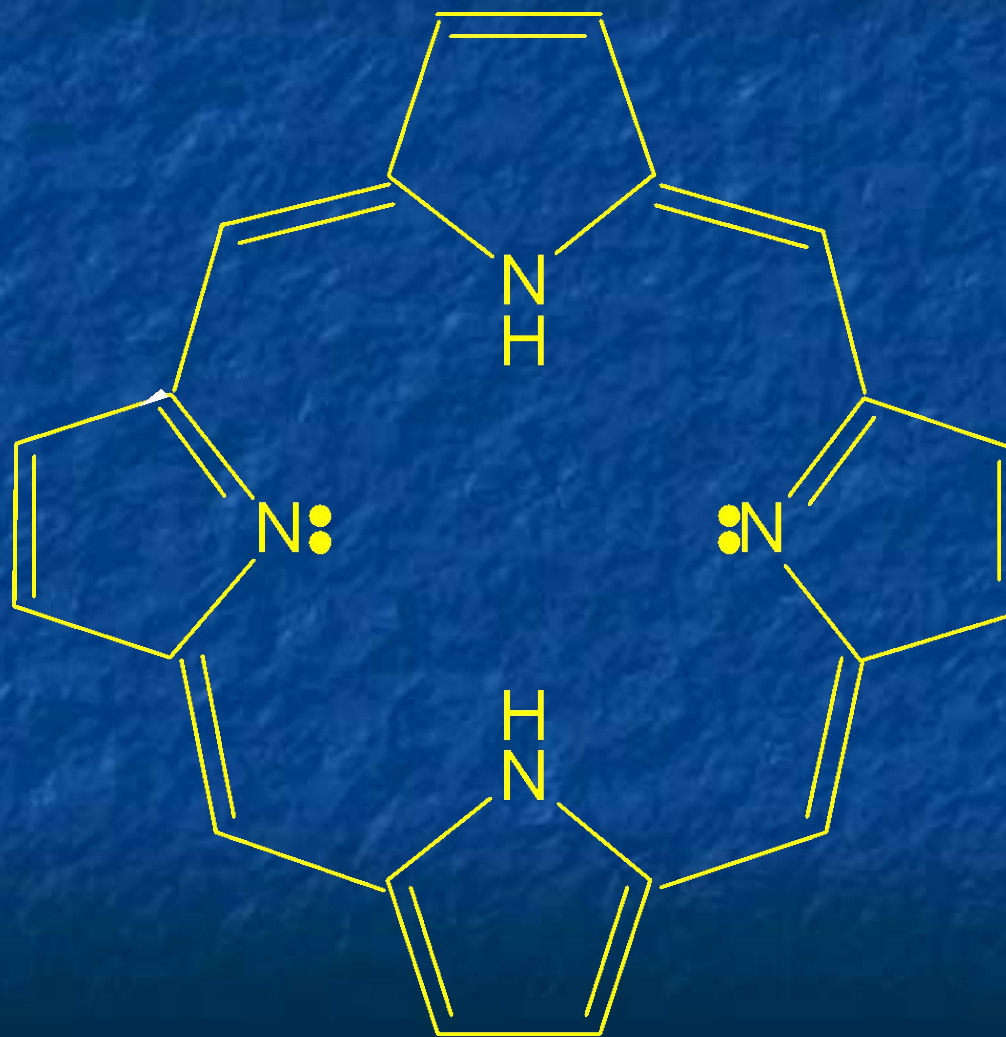
Реактив Чугаева



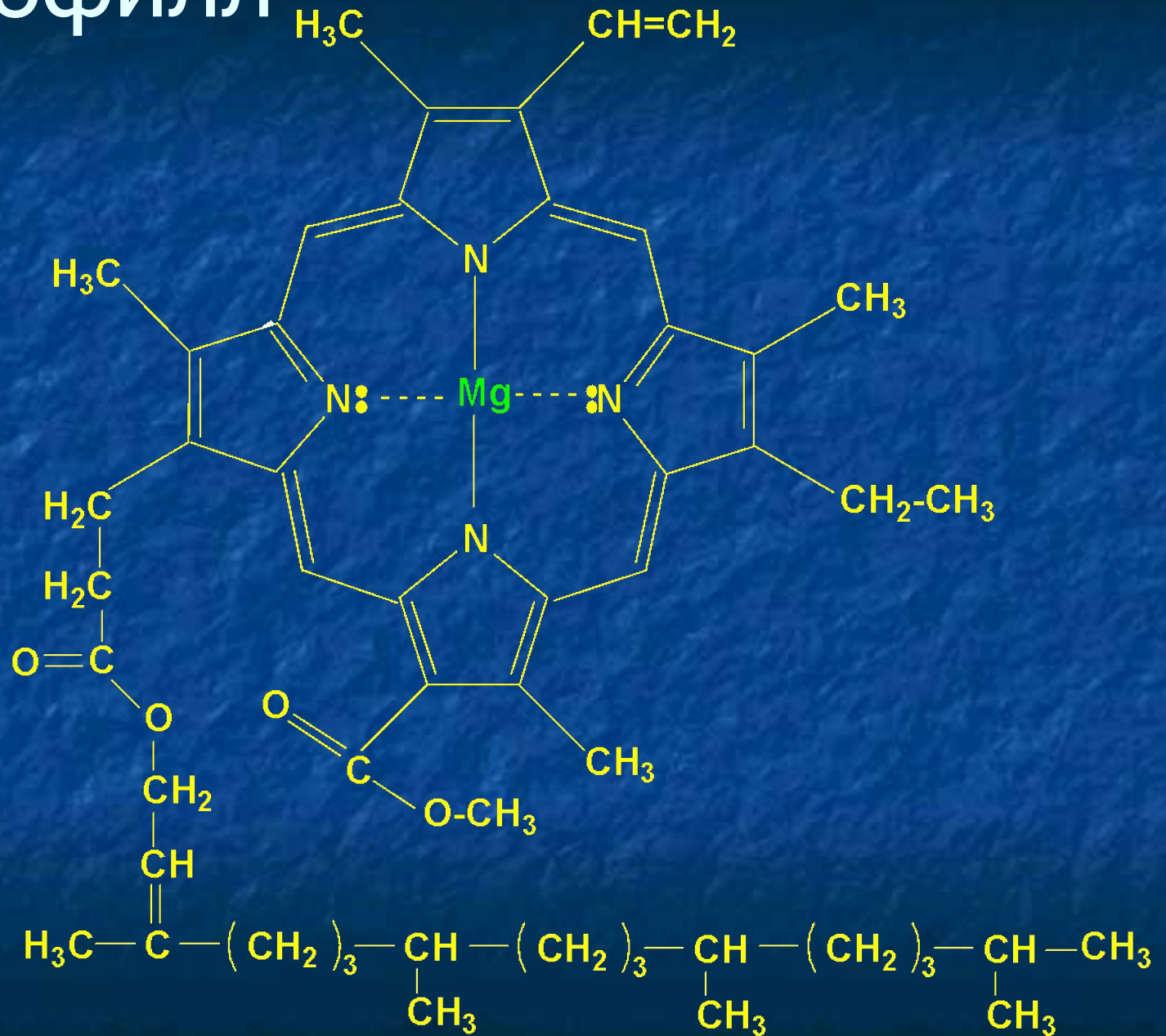
Лев Александрович  
Чугаев  
(1873-1922)



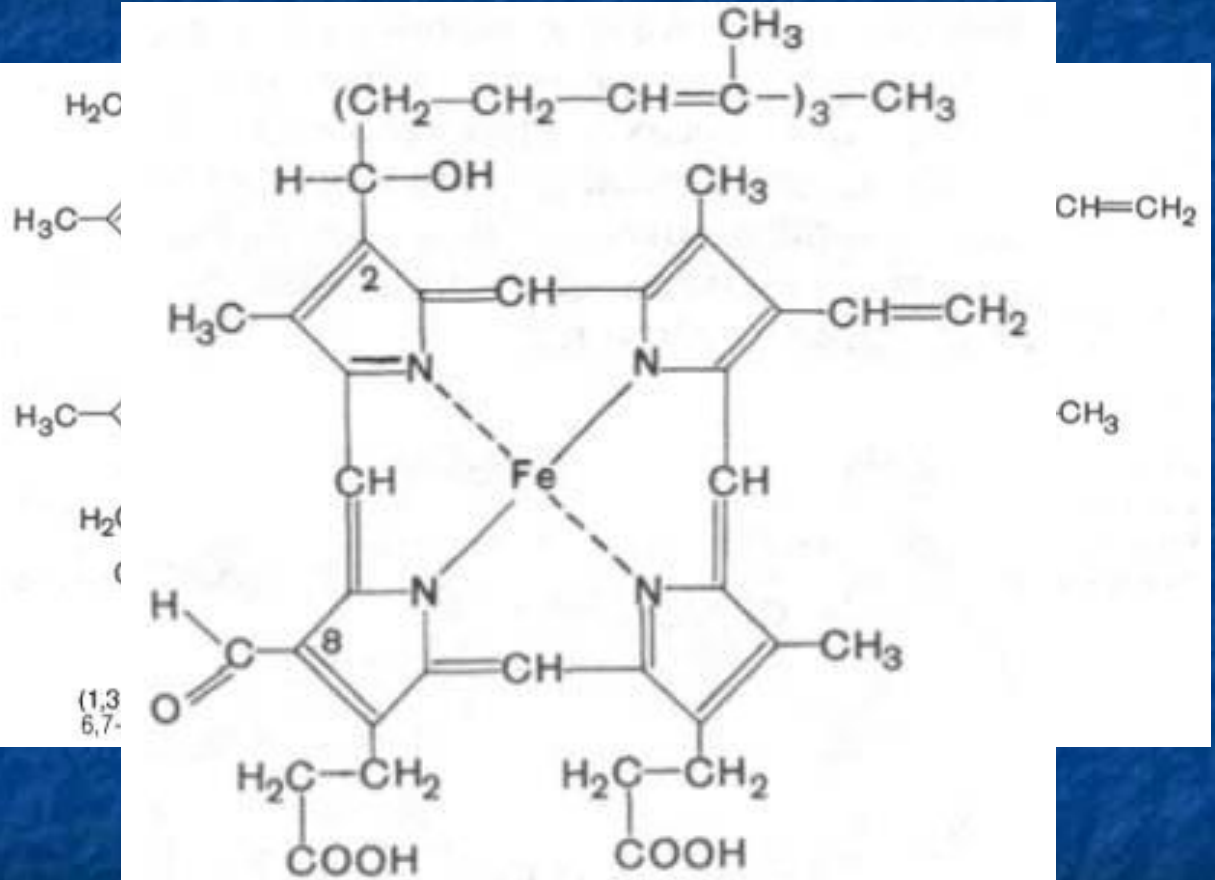
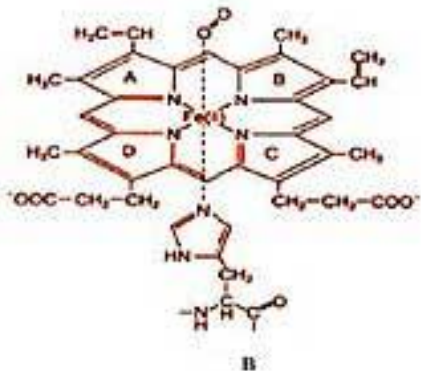
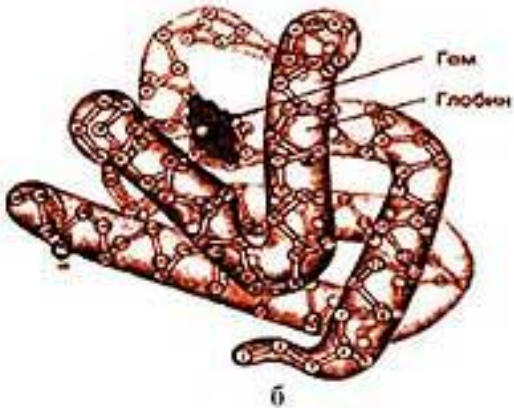
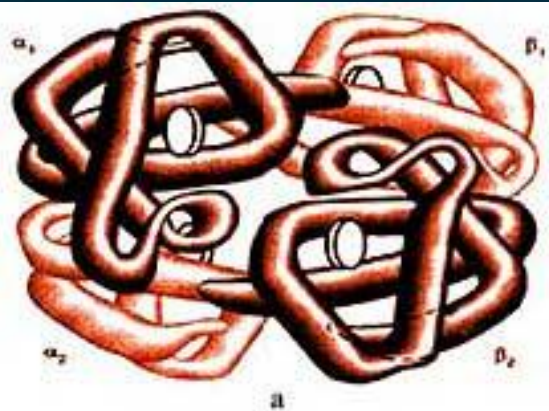
# Порфирин



# Хлорофилл

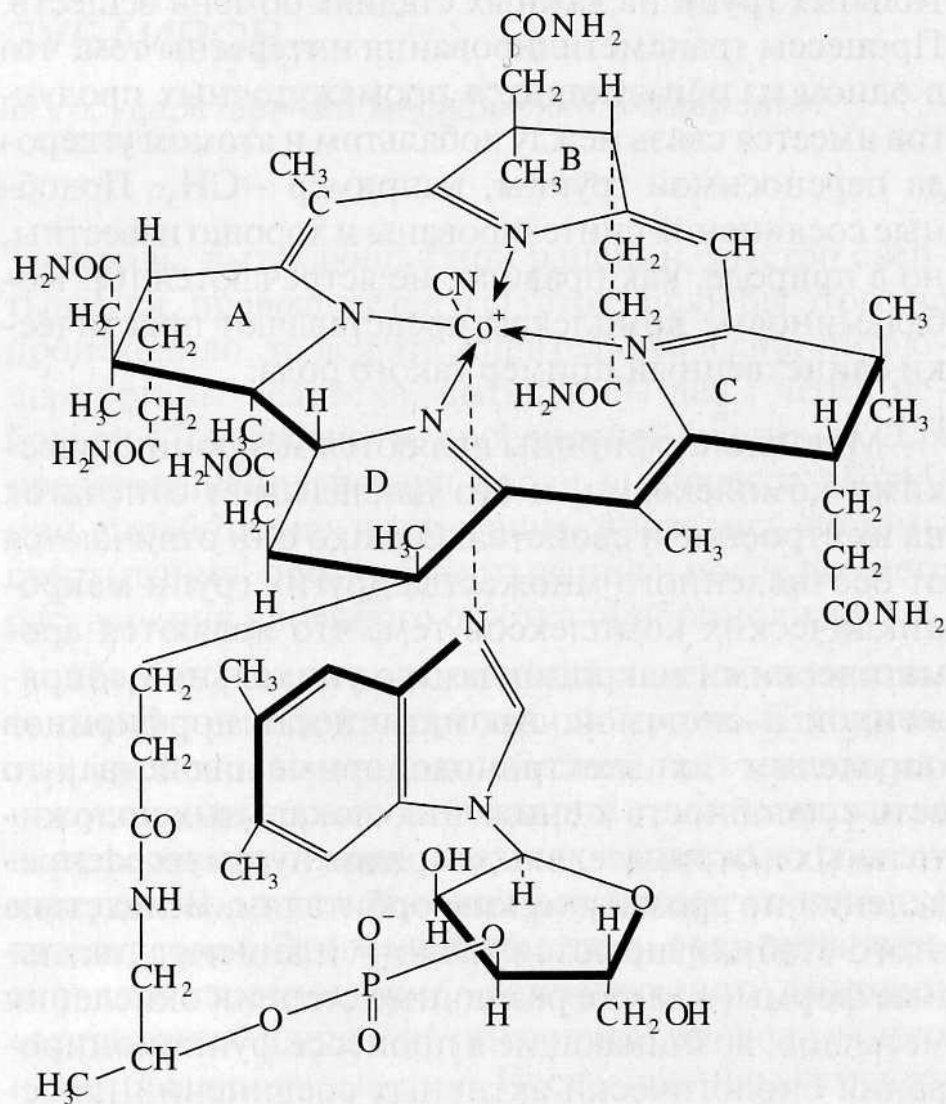


# Гемоглобин



Гем а (формилпорфирин)

**B<sub>12</sub>**



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.alhimik.ru/compl_soed/content.htm)

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