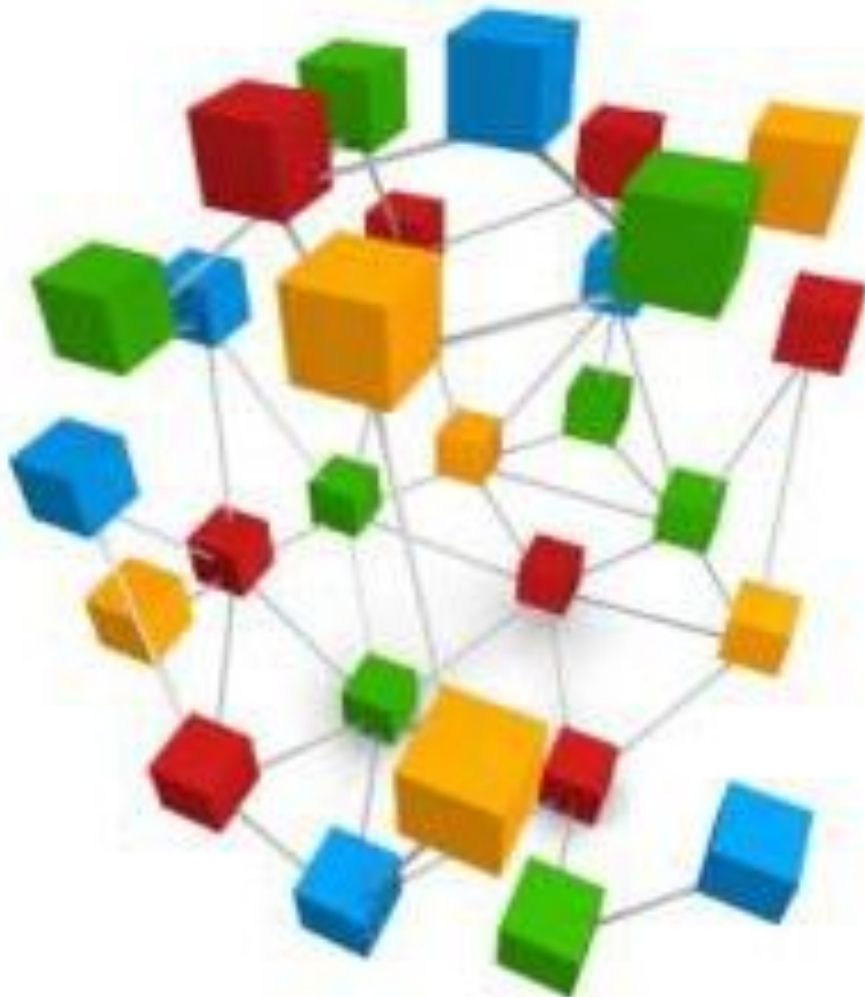


Лигандообменные равновесия и процессы



Координационная теория,
предложенная в 1893 году А. Вернером и
дополненная Л.А.Чугаевым.



*Альфред
Вернер
(1866-1919)*



*Лев Александрович
Чугаев
(1873-1922)*



Образование комплексной соли
 $3\text{KCN} + \text{Fe}(\text{CN})_3 = \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

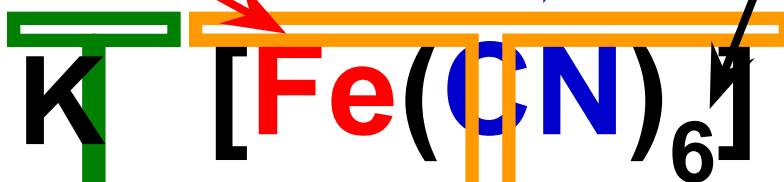
Комплексные соединения – устойчивые хим. соединения сложного состава, в которых хотя бы одна связь, образована по донорно-акцепторному механизму.



КОМПЛЕКСНЫЙ катион
координационное число

внутренняя сфера лиганды
внешняя сфера

комплексобразователь

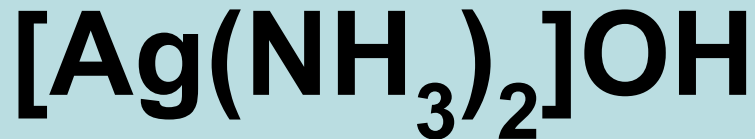


КОМПЛЕКСНЫЙ анион

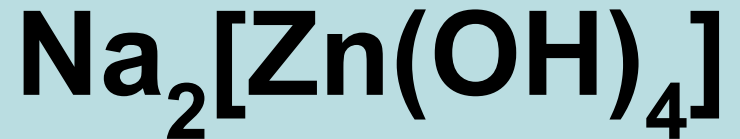
КЛАССИФИКАЦИЯ

по составу:

Основания



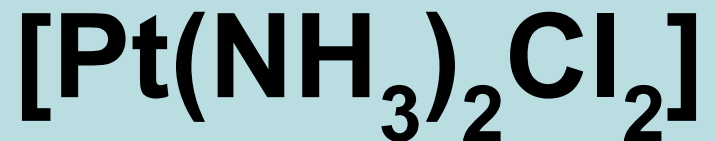
Соли



Кислоты

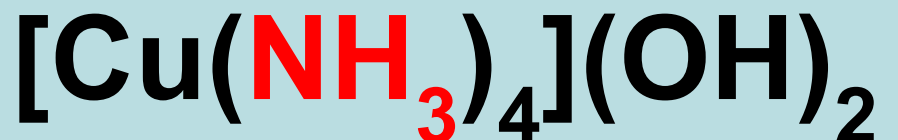


Неэлектролиты

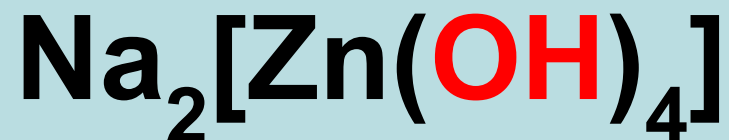


по виду лигандов:

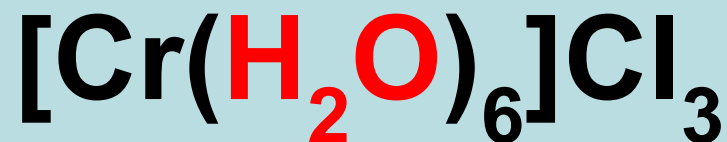
Амино-



Гидроксо-



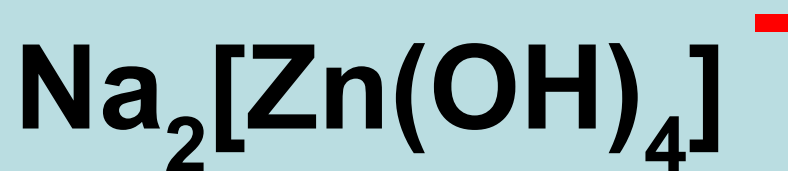
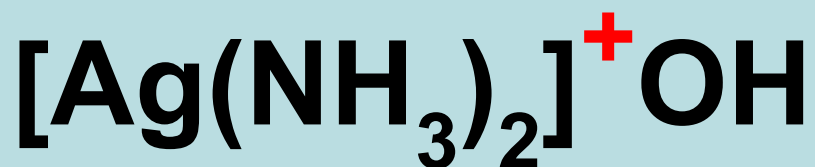
Аква-



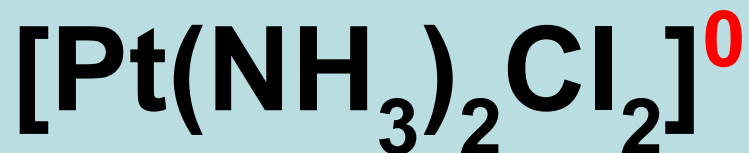
по заряду внутренней сферы:

Катионные

Анионные



Нейтральные



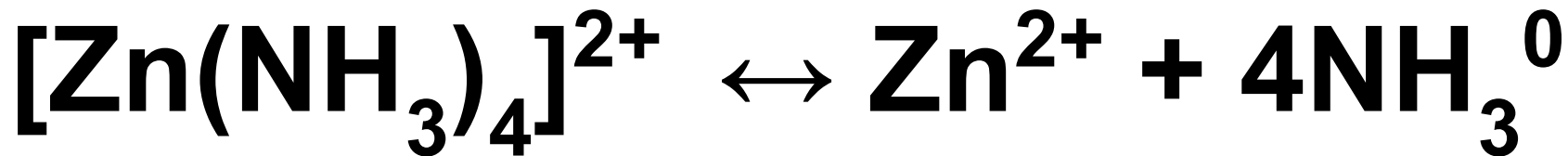
Диссоциация комплексных соединений

Первичная диссоциация –

распад КС в растворе на ионы внешней и внутренней сфер подобно сильным электролитам, т.к. они связаны ионными (электростатическими) силами.



Вторичная диссоциация – распад внутренней сферы на составляющие ее компоненты. Процесс протекает по типу слабых электролитов, т.к. частицы внутренней сферы связаны ковалентной связью.



Устойчивость комплексных соединений

Для качественной характеристики устойчивости КС используют:

**Константа нестойкости
комплекса ($K_{\text{нест}}$)**

$$K_{\text{нест}} = \frac{[Zn^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{[Zn(NH_3)_4]^{2+}}$$

Чем меньше значение $K_{\text{нест}}$, тем более устойчиво КС.

Константа устойчивости (K_{уст}) -
величина, обратная K_{нест}

$$K_{уст} = \frac{1}{K_{нест}}$$

$$K_{уст.} = \frac{[Zn(NH_3)_4]^{2+}}{[Zn^{2+}] [NH_3]^4}$$

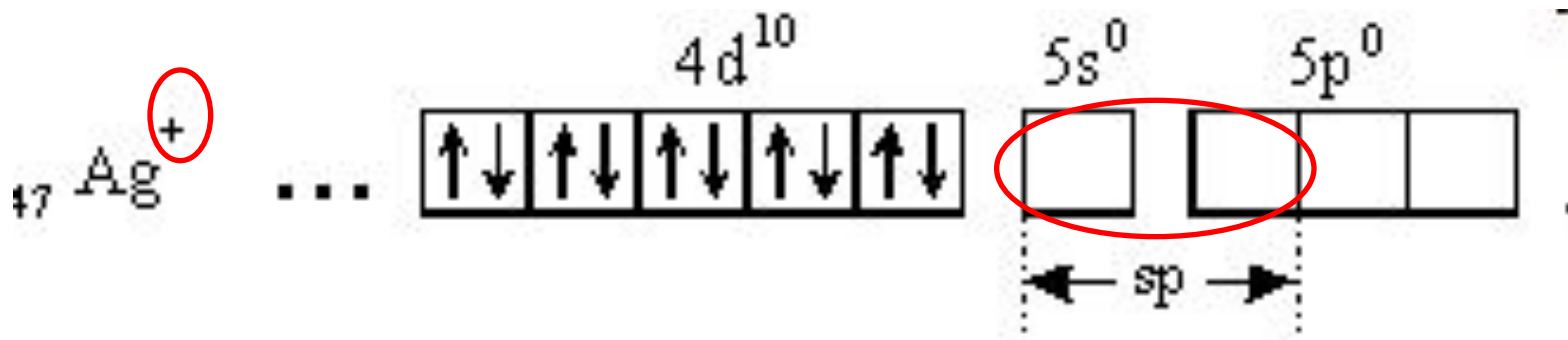
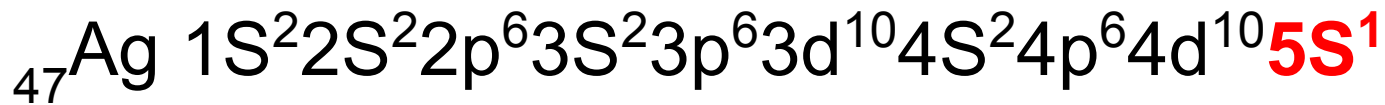
Чем больше значение K_{уст}, тем более устойчиво КС

Константы нестойкости некоторых КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ

Ион	$K_{\text{нест}}$	Ион	$K_{\text{нест}}$
$[\text{AgCl}_2]^+$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,1 \cdot 10^{-12}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-21}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{-42}$

Комплексообразователь (центральный атом (M)) – атом или ион, который является **акцептором** электронных пар, предоставляя свободные атомные орбитали, и занимает центральное положение в КС.

Являются d- и f – металлы



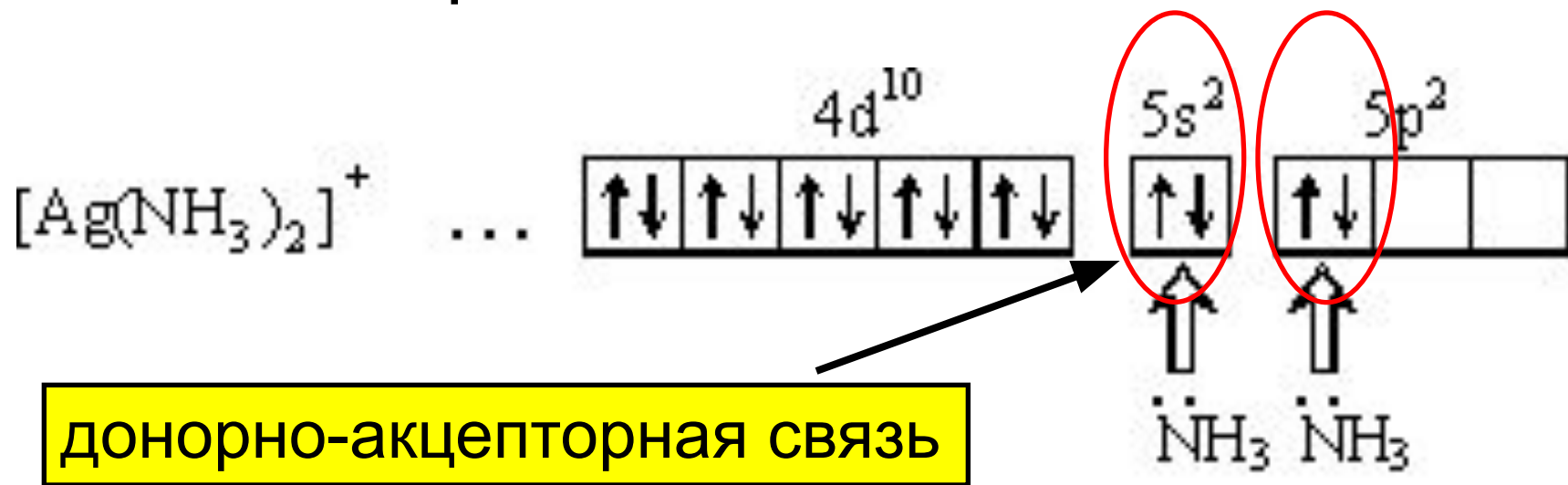
Число свободных орбиталей M, определяет его координационное число. **Обычно оно равно удвоенному заряду иона комплексообразователя и определяет структуру внутренней сферы КС.**

Комплексообразователи	Характерное координационное число	Пример
Ag^+ , Au^+	2	$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}	4	$\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
Ni^{2+} , Co^{3+}	4 и 6	$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$
Fe^{2+} , Fe^{3+}	6	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Координационные числа

к.ч.	Расположение донорных атомов	
	типичное	редкое
2	линейное	угловое
3	треугольное	пирамидальное
4	тетраэдрическое, квадратное	—
5	квадратно- пирамидальное	тригонально- бипирамидальное
6	октаэдрическое	тригонально- призматическое

Лиганды (L) – молекулы или ионы, которые являются **донорами** электронных пар и связаны непосредственно с комплексообразователем.

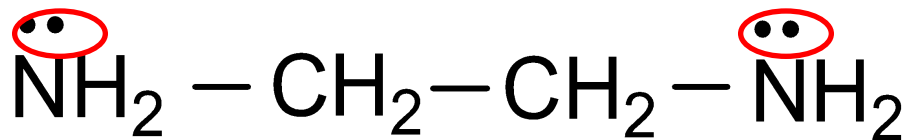


По числу связей, образуемых лигандом с комплексообразователем, лиганды делятся на **моно-, би- и полидентатные**.

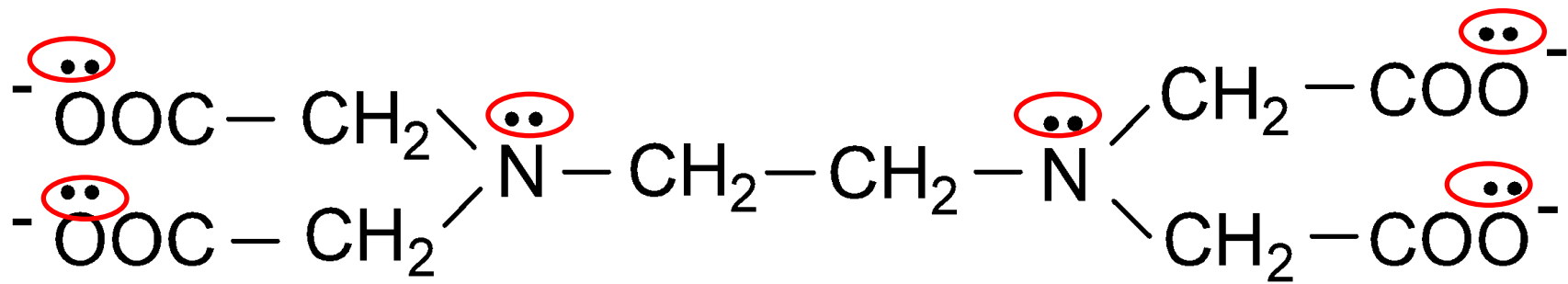
Если в состав лиганда входит атом имеющий **одну неподеленную пару электронов** – **монодентатный L**:



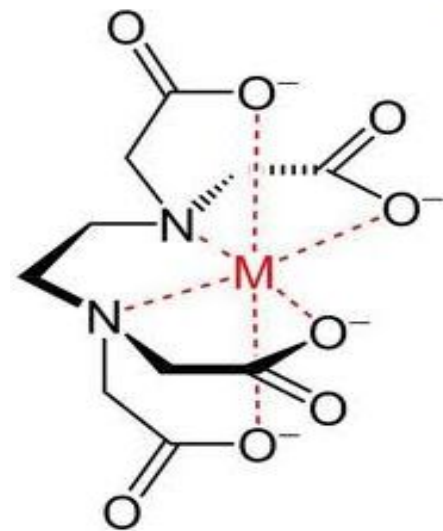
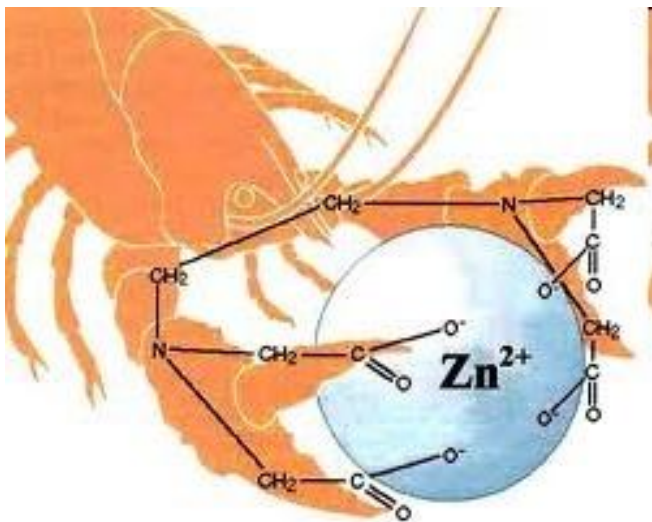
две пары – **бидентатный L**:



и более – **полидентатные L**:



Би- и полидентатные лиганды часто образуют **хелаты** (от греч. «клешня») – комплексы, в которых лиганд и центральный атом образуют цикл.

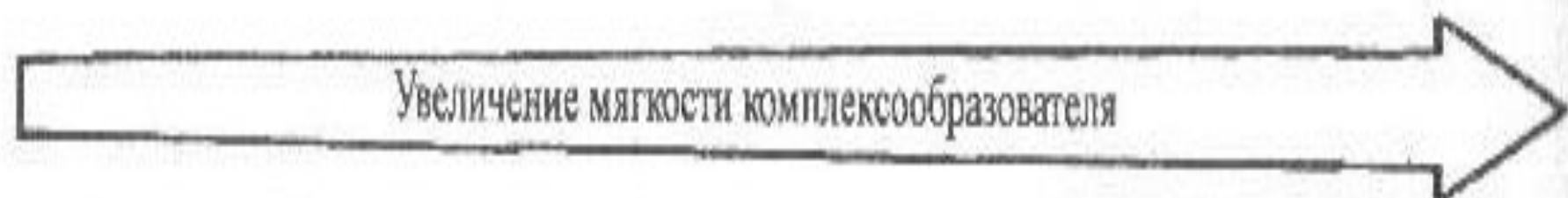


Увеличение прочности комплексов с полидентатными лигандами по сравнению с монодентатными, называется **хелатным эффектом.**

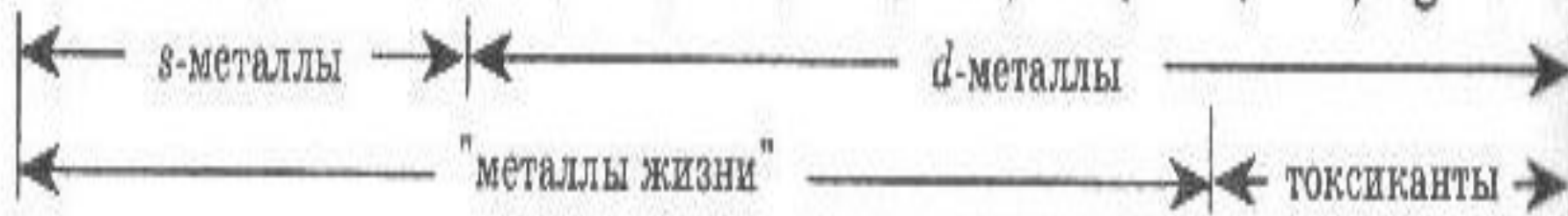
Эффективность донорно-акцепторного взаимодействия L и M (прочность связи) определяется их поляризуемостью.

Чем меньше радиус и число электронов у частицы, тем менее поляризуема («жесткие»), наоборот – «мягкие».

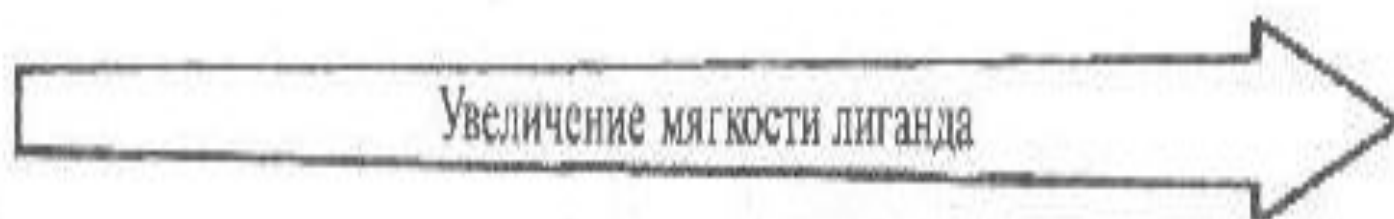
Комплексообразователи:



Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+}



Лиганды:



F^- , OH^- , H_2O , Cl^- , Br^- , I^- , RCOO^- , NR_3 , RSH , CN^-

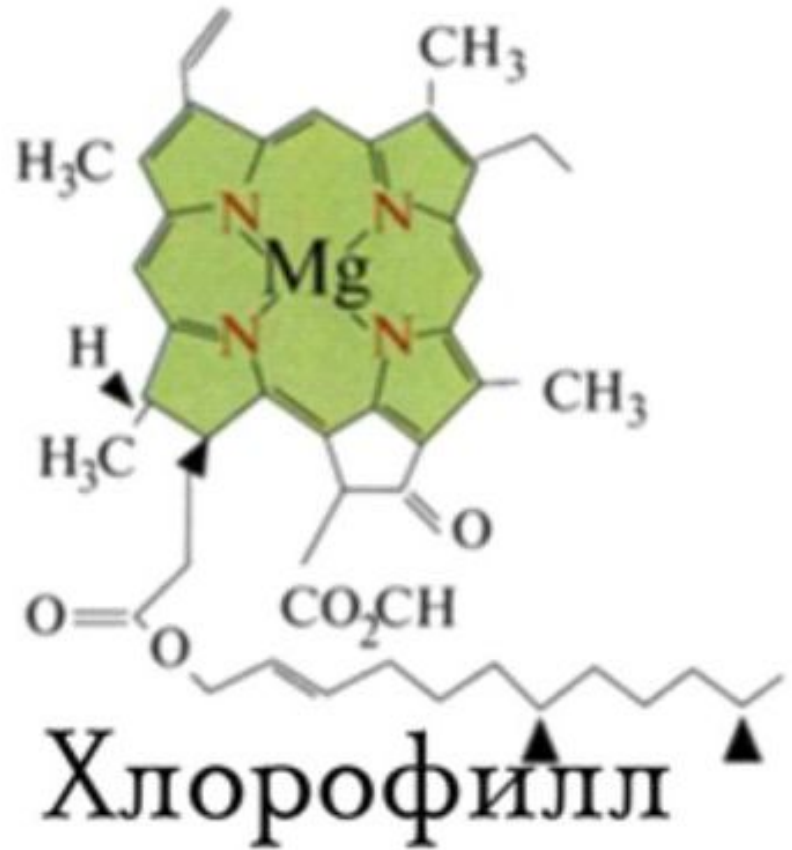
Наиболее прочная связь возникает между «мягкими» L и M.

Белки содержат «мягкие» группы – $-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_2$ и $-\text{SH}$. Поэтому «металлы жизни» в организме встречаются только в виде комплексов, а Na^+ и K^+ («жесткие») – в виде ионов.

Биокомплексы: ферменты, витамины, гормоны.

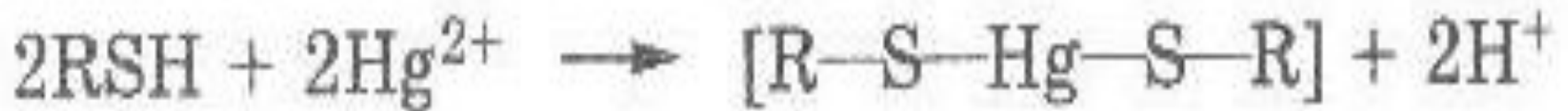


Гемоглобин



Хлорофилл

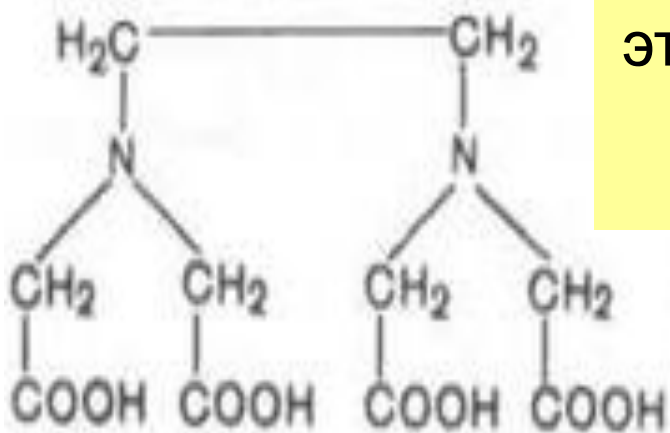
Очень «мягкие»: Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} ,
сильно токсичны, т.к. образуют прочные
комплексы с белком (особенно
содержащие группу – SH), нарушая
обмен веществ, вызывая появление
опухолей, мутагenez.



Тиоловые яды

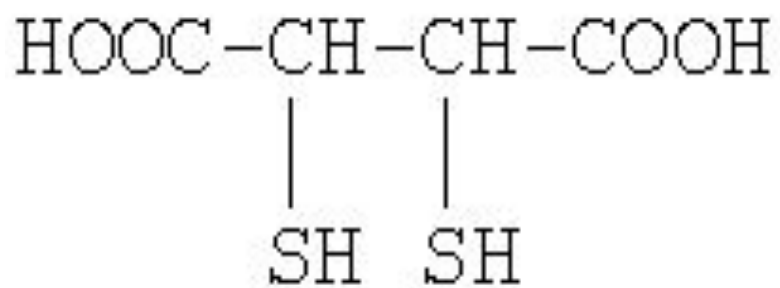
Детоксикацию организма от металлов токсикантов проводят при помощи лиганд-препаратов на основе полидентатных L – хелатотератия.

Эффективными препаратами для хелатотерапии являются:

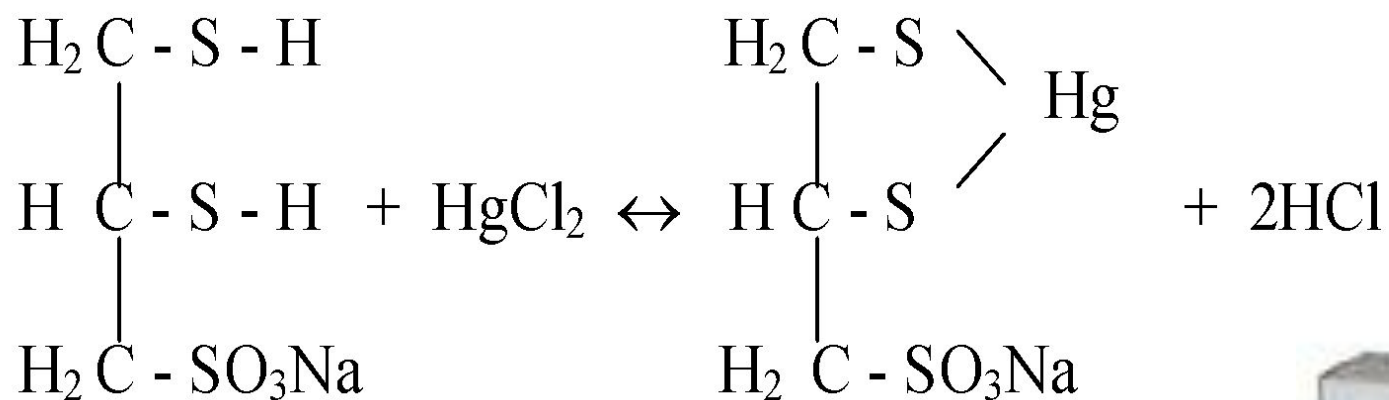


этилендиаминтетрауксусная
кислота





сукцимер



УНИТИОЛ



тетацин (кальцийдинатриевая соль ЭДТА)

