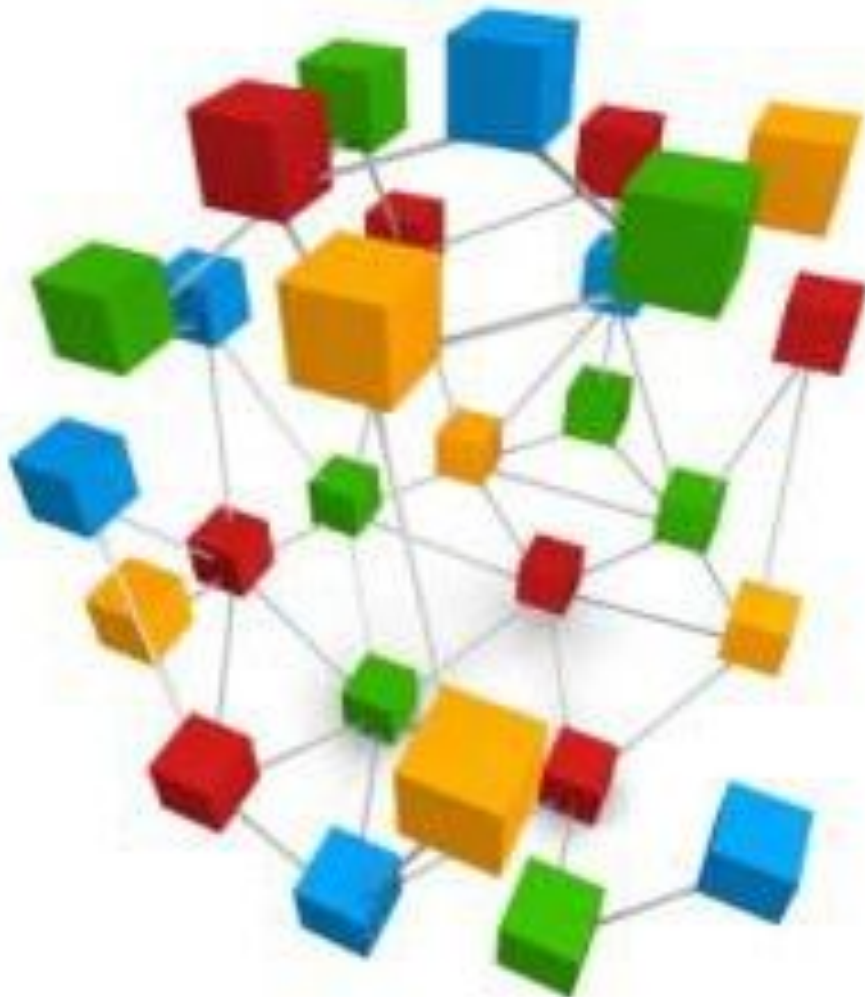


# Лигандообменные равновесия и процессы



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



**Альфред  
Вернер  
(1866-1919)**

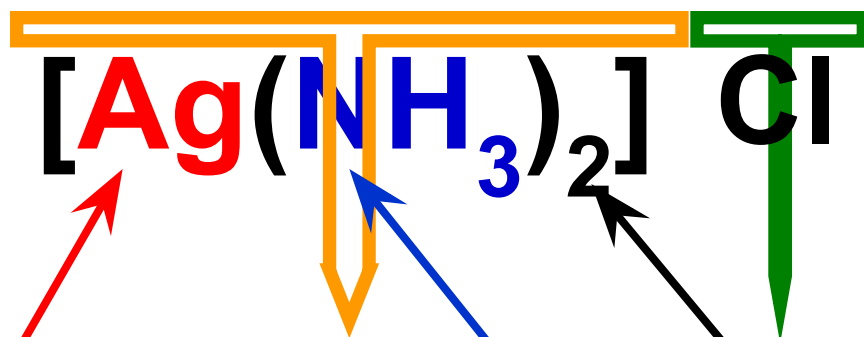


**Лев Александрович  
Чугаев  
(1873-1922)**



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.



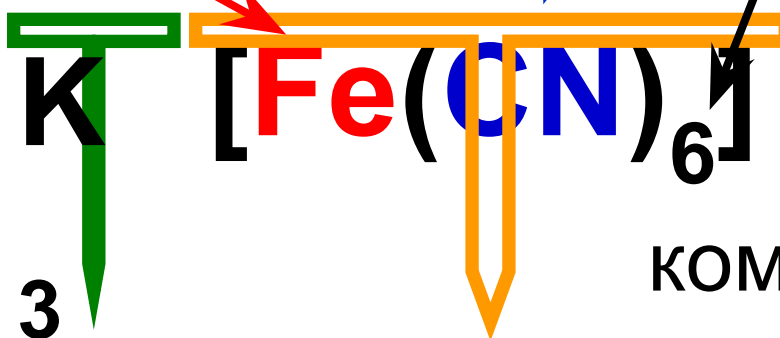
комплексный катион      координационное число

лиганды

внутренняя сфера

внешняя сфера

комплексообразователь



комплексный анион

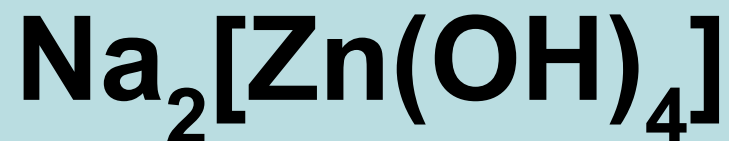
# КЛАССИФИКАЦИЯ

по составу:

**Основания**



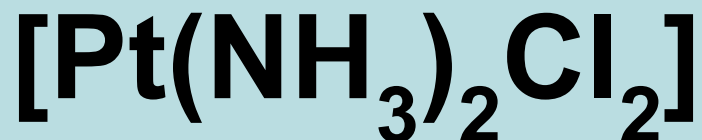
**Соли**



**Кислоты**

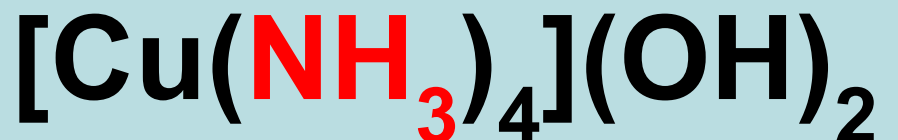


**Неэлектролиты**

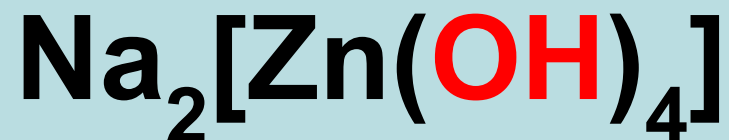


по виду лигандов:

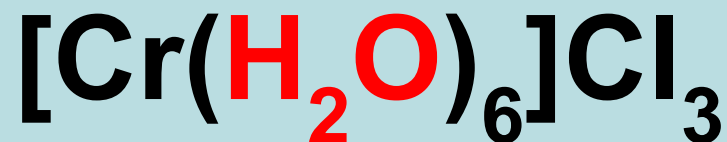
Амино-



Гидроксо-

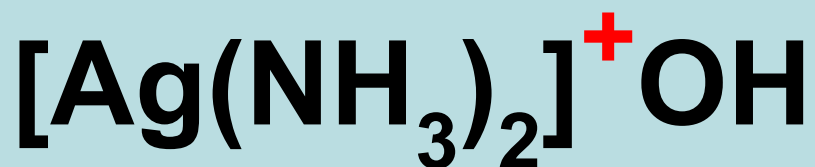


Аква-

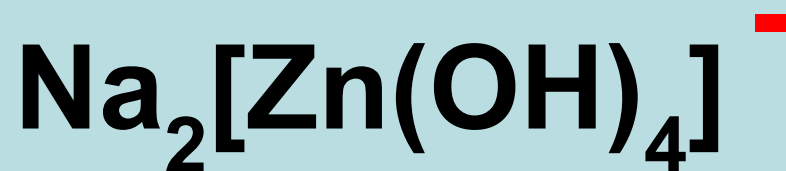


по заряду внутренней сферы:

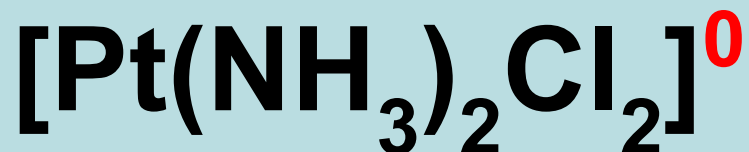
Катионные



Анионные



Нейтральные



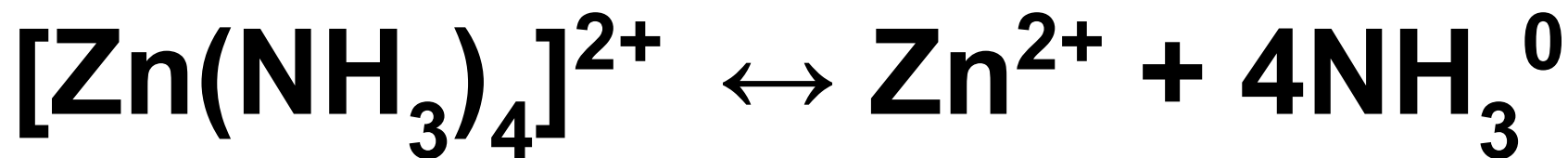
# Диссоциация комплексных соединений

**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  $K_{нест}$

$$K_{уст} = \frac{1}{K_{нест}}$$

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

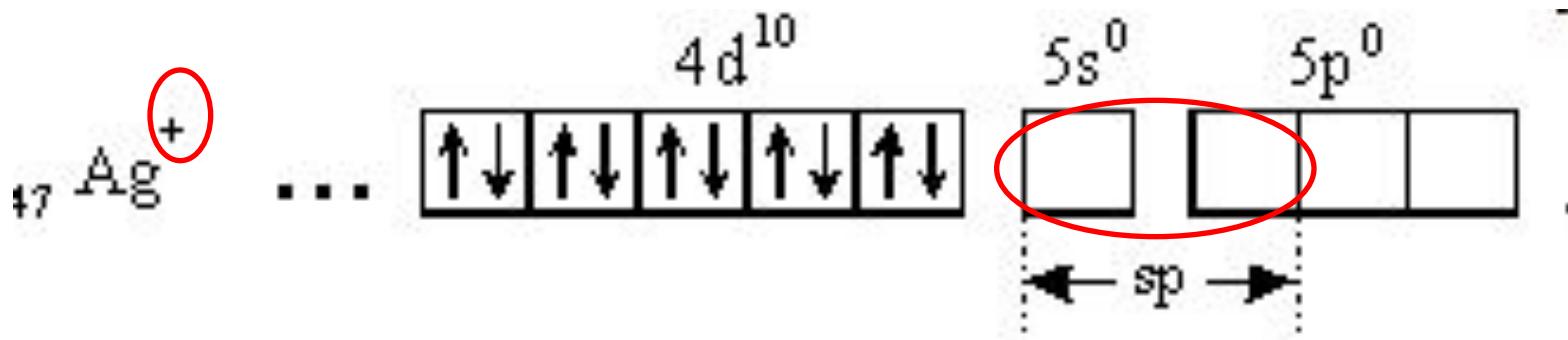
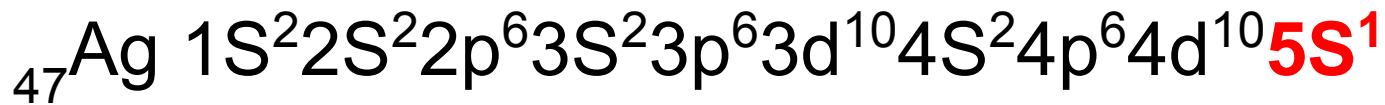
Чем больше значение  $K_{уст}$ , тем более устойчиво КС

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

**Являются d- и f – металлы**



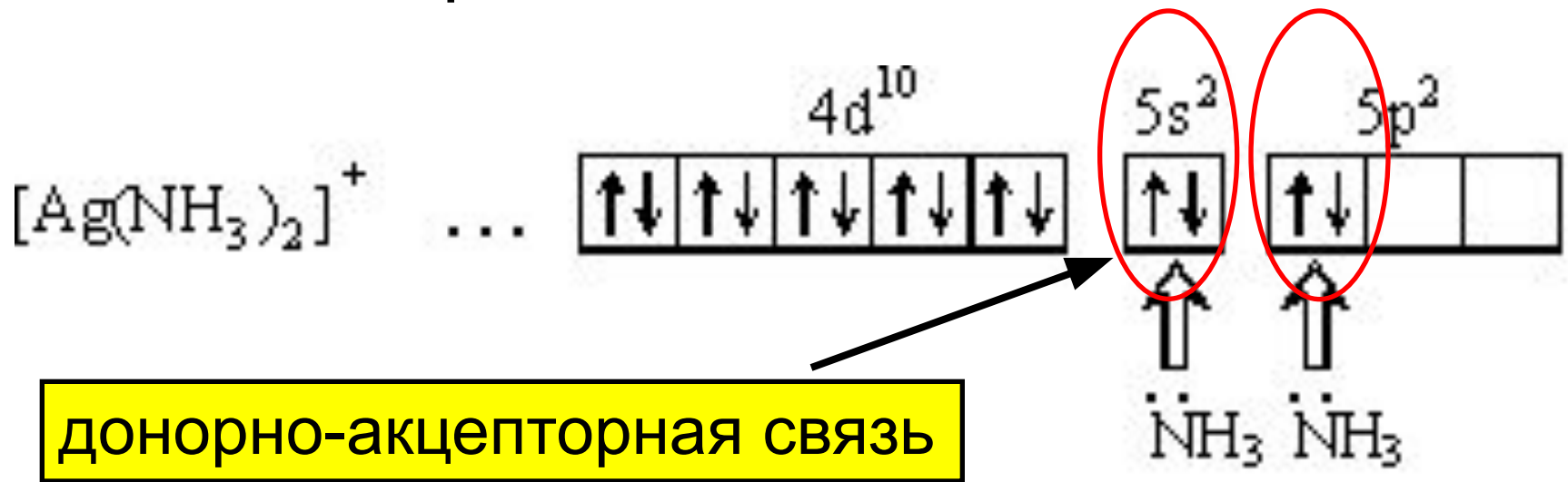
Число свободных орбиталей М, определяет его координационное число. **Обычно оно равно удвоенному заряду иона комплексообразователя и определяет структуру внутренней сферы КС.**

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

# Координационные числа

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

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

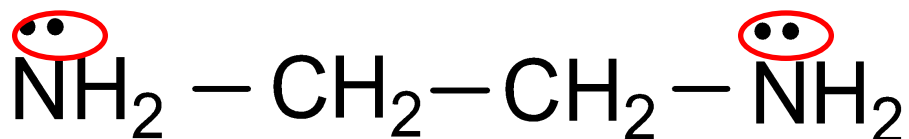


По числу связей, образуемых лигандом с комплексообразователем, лиганды делятся на **моно-**, **би-** и **полидентатные**.

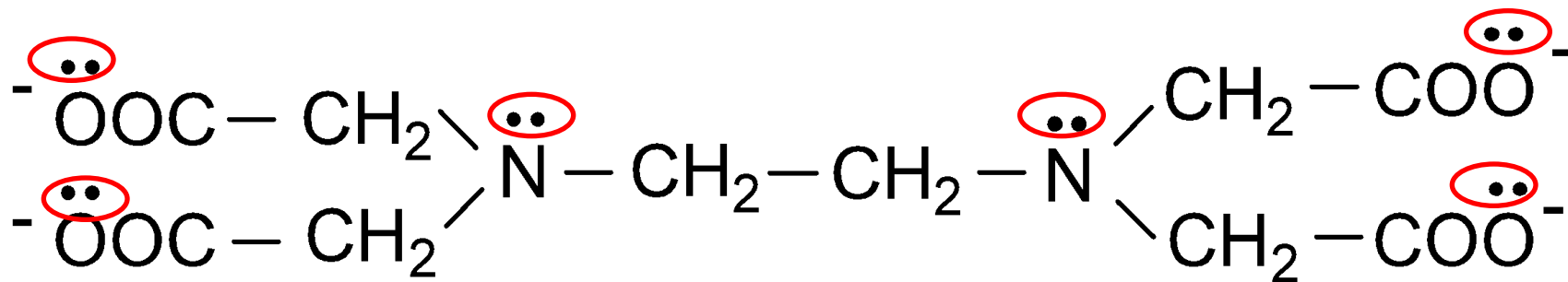
Если в состав лиганда входит атом имеющий **одну неподеленную пару электронов** – **монодентатный L**:



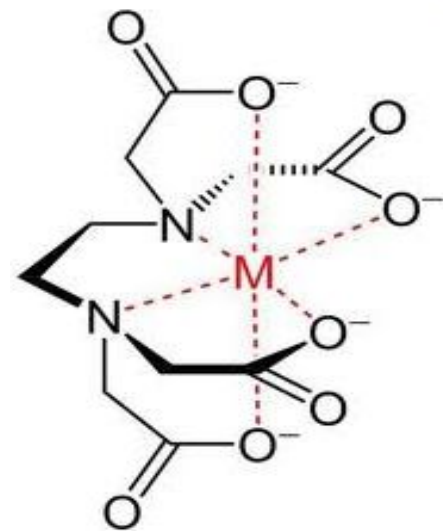
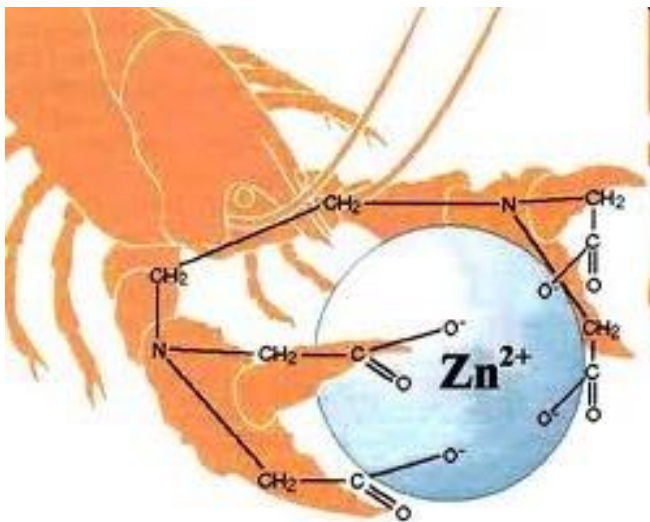
**две пары** – **бидентатный L**:



**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**.

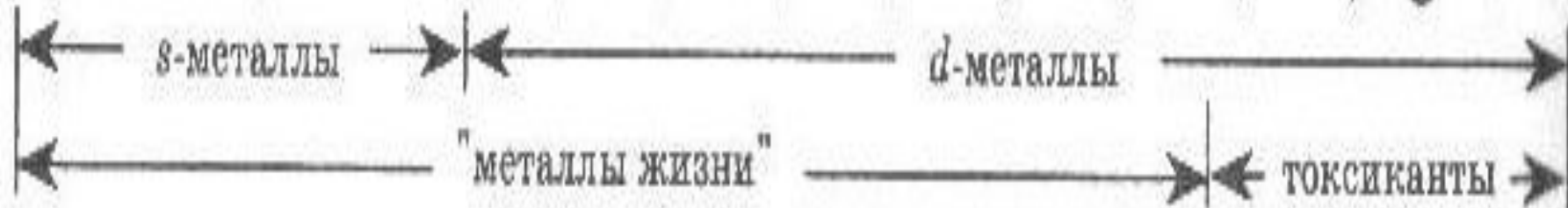
Эффективность донорно-акцепторного взаимодействия L и M (прочность связи) определяется их поляризуемостью.

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

## Комплексообразователи:

Увеличение мягкости комплексообразователя

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



## Лиганды:

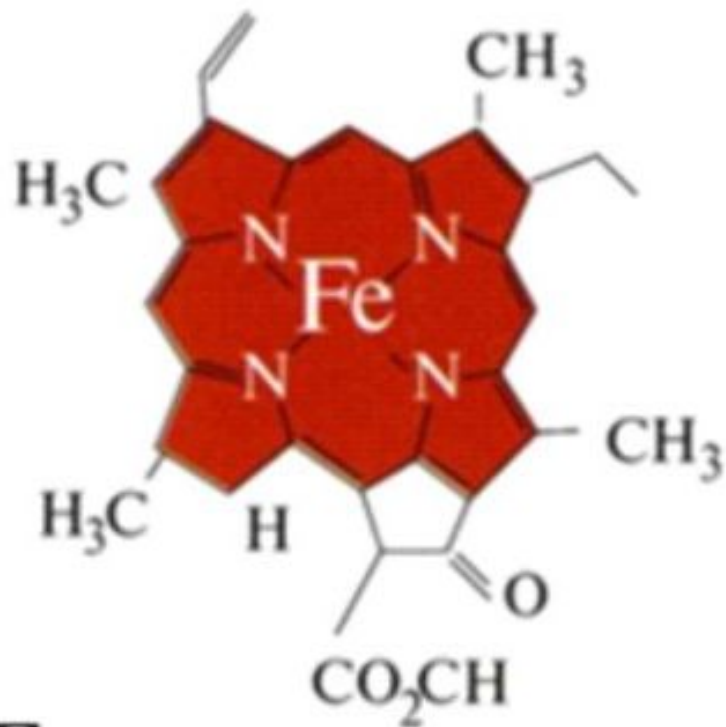
Увеличение мягкости лиганда

$\text{F}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{RCOO}^-, \text{NR}_3, \text{RSH}, \text{CN}^-$

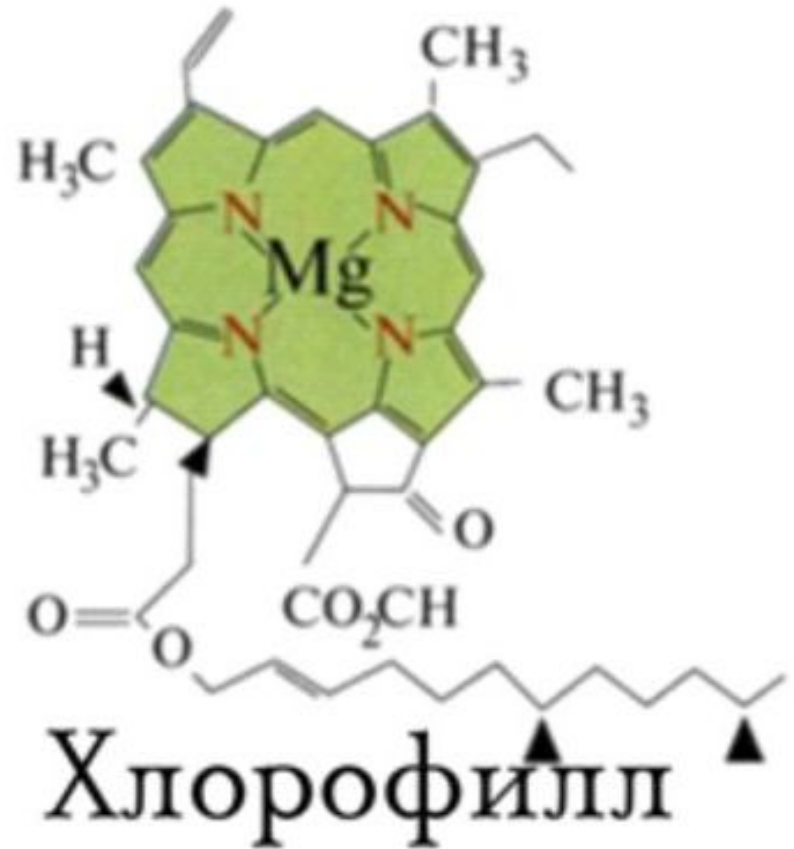
Наиболее прочная связь возникает между «мягкими» L и M.

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

Биокомплексы: ферменты, витамины, гармоны.

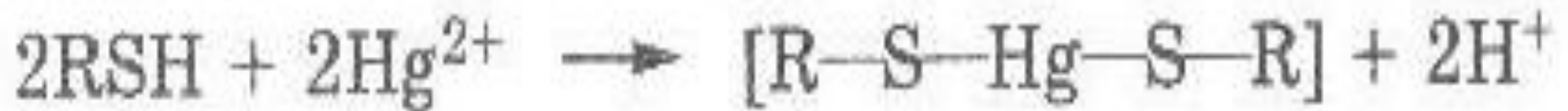


Гемоглобин



Хлорофилл

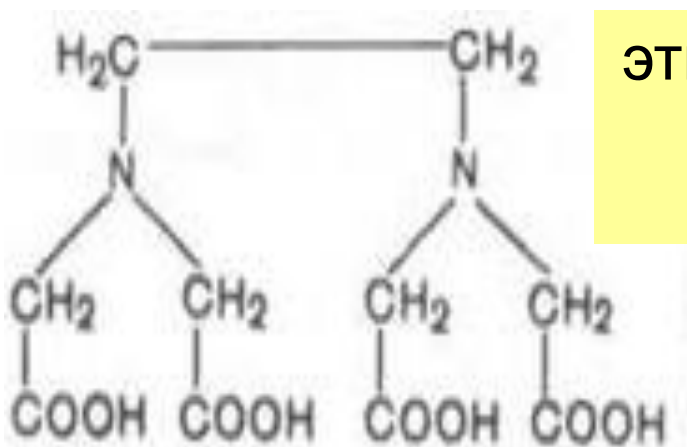
Очень «мягкие»:  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  
сильно токсичны, т.к. образуют прочные  
комплексы с белком (особенно  
содержащие группу – SH), нарушая  
обмен веществ, вызывая появление  
опухолей, мутагенез.



**Тиоловые яды**

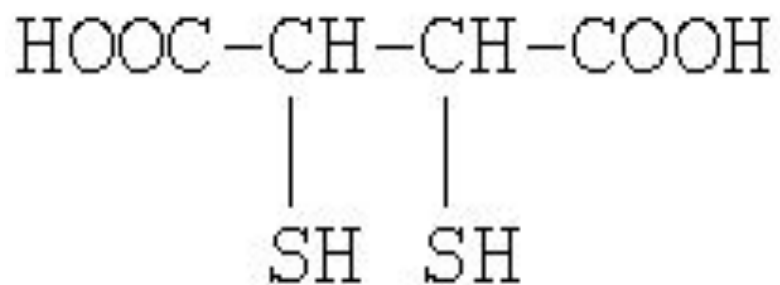
Детоксикацию организма от металлов токсикантов проводят при помощи лиганд-препаратов на основе полидентатных L – **хелатотератия.**

Эффективными препаратами для хелатотерапии являются:

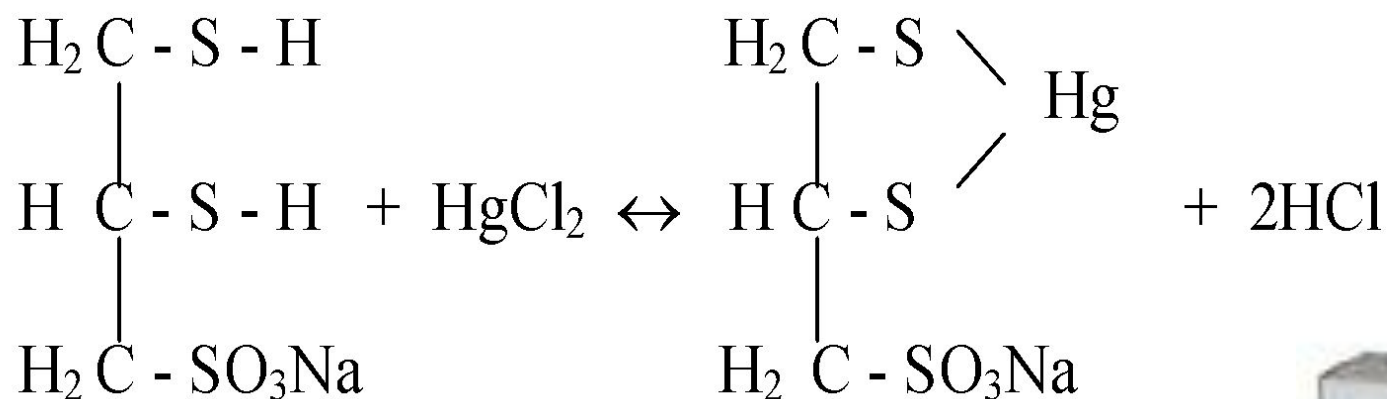


этилендиаминтетрауксусная  
кислота





сукцимер



унитиол



**тетацин**  
(кальцийдинатриевая соль ЭДТА)

