

Лекция по разделам

ГЕТЕРОГЕННЫЕ,

лигандообменные

РАВНОВЕСИЯ и процессы

Основные учебно-целевые вопросы:

Раздел 1. Гетерогенные процессы и равновесия

/Стр. 266-275 (Слесарев)/

1. Гетерогенные процессы и равновесия (определение, пример).
2. Растворимость, единица количественного выражения растворимости (массовая растворимость вещества C_m , молярная растворимость вещества S и др.).
3. Константа растворимости K_s . Растворы насыщенные, ненасыщенные, пересыщенные. Влияние одноименных и других факторов (концентрация растворов, количество осадителя, солевой эффект, температура) на растворимость электролитов.
4. Гетерогенные равновесия в живом организме, химизм образования костной, зубной ткани. Изоморфизм.
5. Понятие о химизме патологических гетерогенных процессов и их возможной коррекции.

Основные учебно-целевые вопросы:

Раздел 2.

Лигандообменные равновесия и процессы

/Стр. 243- 261 (Слесарев)/

1. Комплексные соединения - КС (определение, примеры).
2. Структура комплексных соединений (*координационная теория Вернера*):
 - центральный атом (или комплексообразователь);
 - лиганды (определение и классификация);
 - координационное число центрального атома (КЧ);
 - внешняя и внутренняя сфера комплексного соединения;
 - определение заряда (z) основных частиц КС;
 - природа химической связи в комплексных соединениях;
3. Классификация и номенклатура комплексных соединений.
4. Свойства КС: устойчивость комплексных соединений (константа нестойкости и константа устойчивости); инертные и лабильные комплексы.
5. Представления о строении металлоферментов и других биоконкомплексных соединений (гемоглобин, цитохромы, кобаламины).

В системе осадок- насыщенный раствор малорастворимого электролита

Основные понятия

Системы

Гомогенная-

это система, состоящая только из одной фазы (жидкой, твердой или газообразной).

Гетерогенная-

это система, состоящая из нескольких фаз (например, из двух несмешивающихся жидких фаз, из твердой и жидкой фаз и т. д.).

Закон действующих масс применим как к гомогенным равновесиям (например, к равновесиям в жидких растворах), так и к гетерогенным равновесиям, т. е. к равновесиям в гетерогенных системах.

- **Гетерогенные процессы** – это процессы на границе раздела фаз.
- **Гетерогенное равновесие** – это равновесие, устанавливающееся на границе раздела фаз.
- **Фазы** – отдельные однородные (гомогенные) части гетерогенной системы, отграниченные друг от друга поверхностью раздела.

Растворение малорастворимых электролитов в воде

Процесс растворения – обратимый процесс, он сопровождается процессом осаждения.

К гетерогенным относят прежде всего процессы, связанные с образованием и растворением малорастворимых сильных электролитов ($BaSO_4$, $AgCl$, CaC_2O_4 и т.д.) ионного типа (Ba^{2+} , SO_4^{2-} и т.д.).

При контакте таких веществ с водой часть ионов переходит в раствор и устанавливается динамическое равновесие между гидратированными ионами электролита в водном растворе и кристаллами твердой фазы (осадок)

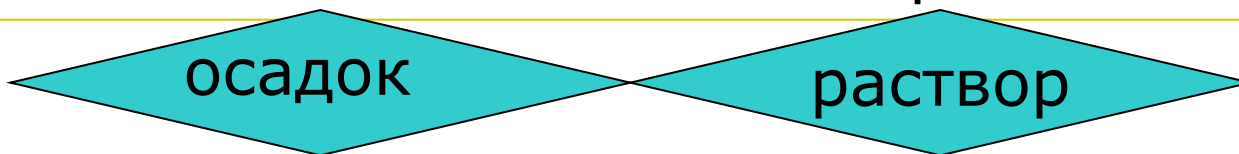


Характерной особенностью процессов, протекающих в гетерогенной системе, является то, что столкновения между ионами растворенного вещества и кристаллами осадка происходят лишь на поверхности фаз, а не по всей толще реагирующих веществ...

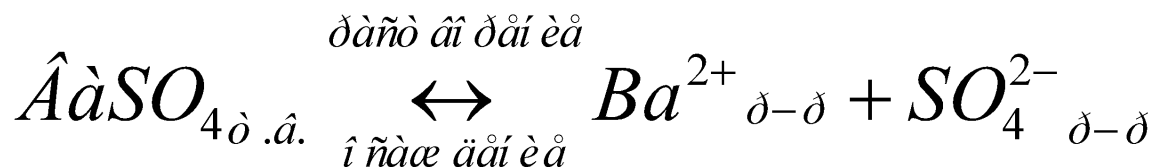
Растворение малорастворимых электролитов в воде

Раствор, находящийся в динамическом равновесии с твердой фазой (т.е. с осадком), называют *насыщенным*.

Т.о., насыщенные растворы относятся к сложным гетерогенным системам, т.к. состоят из нескольких фаз



Например,



- Термодинамическим условием наступления в системе равновесия является постоянство энергии Гиббса $\Delta G = 0$,
- а кинетическим условием – равенство скоростей процессов растворения и кристаллизации (образования осадка):

$$v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$$

Молярная растворимость - S (т.е. концентрация ионов в насыщенном растворе)

- Под *растворимостью* обычно подразумевают концентрацию насыщенного раствора данного вещества при определенной температуре.

Используют различные способы выражения растворимости, например, массовую растворимость вещества C_m , молярную растворимость вещества (S) и др.

- **Массовая растворимость вещества C_m** (выражается в г/л.) — это масса растворенного вещества в граммах, содержащаяся в одном литре его *насыщенного* раствора:

$$\tilde{N}m = \frac{m}{V}$$

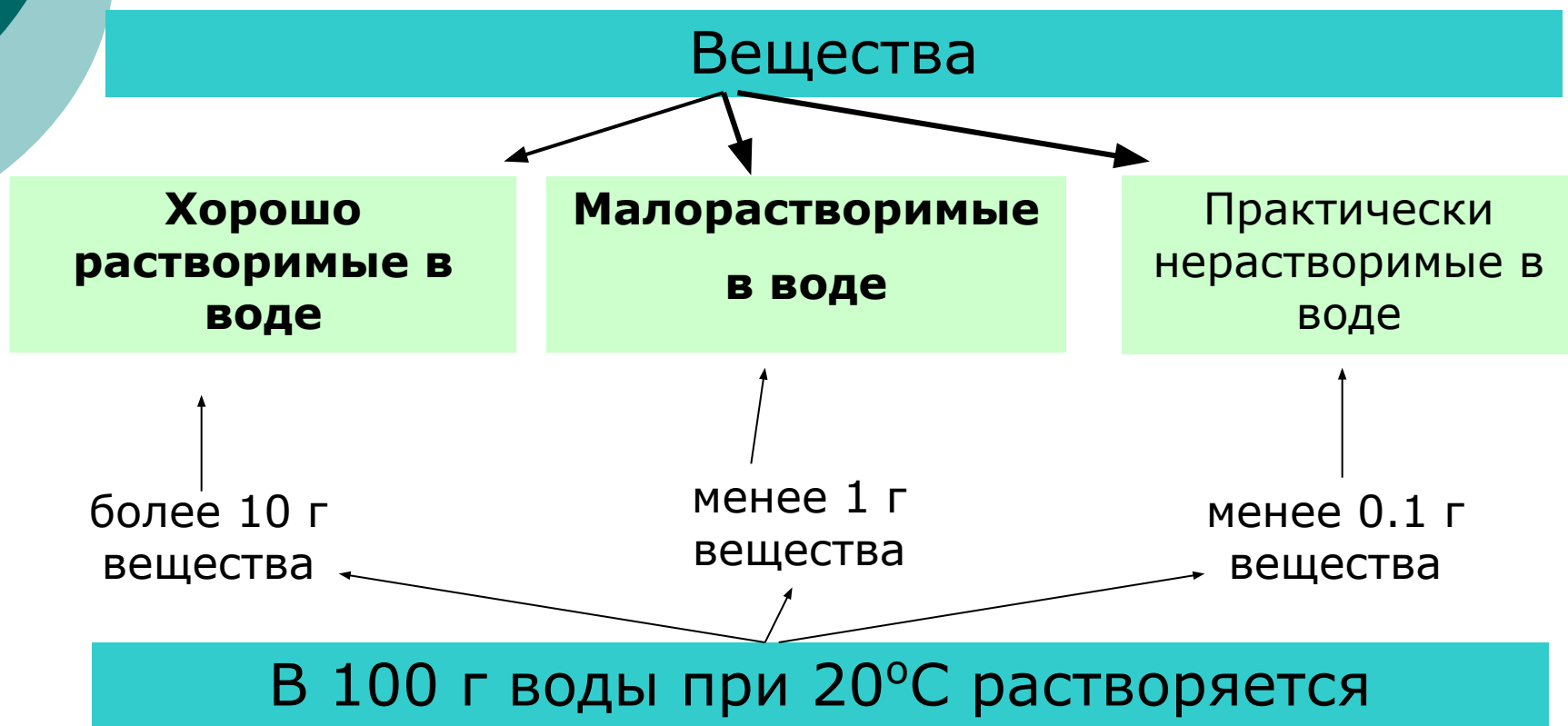
Где m - масса растворенного вещества, V – объем насыщенного раствора, л.

- **Молярная растворимость вещества S** (выражается в моль/л) — это количество растворенного вещества (т. е. число молей этого вещества), содержащееся в одном литре его *насыщенного* раствора:

$$S = \frac{m}{MV}$$

Где m - масса растворенного вещества, V – объем насыщенного раствора, л, M – молярная масса растворенного вещества в г/моль.

По растворимости в воде все электролиты условно подразделяются на 3-и группы:

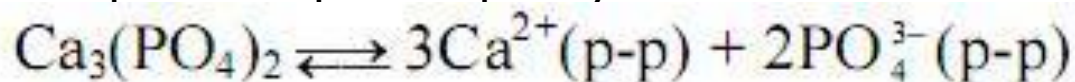


Константа растворимости K_s (раньше называлось произведением растворимости и обозначалось КПР или ПР)

K_s малорастворимого сильного электролита — это величина, равная произведению равновесных активностей (или равновесных концентраций) ионов данного электролита в его насыщенном растворе в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам.

Например:

1. **Диссоциация** кальций фосфата осуществляется согласно уравнению (между твердой фазой и раствором устанавливается равновесие):



2. **Константа равновесия исходя из закона действующих масс имеет вид**

$$\hat{E}\delta = \frac{[\tilde{N}a^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2}{[Ca_3(PO_4)_2]}$$

3. **Константа растворимости.** Так как $\hat{E}\delta \cdot [Ca_3(PO_4)_2] = const$

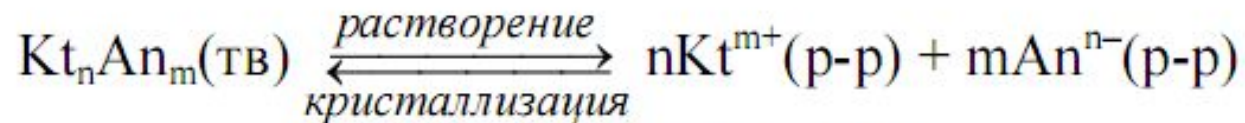
и называется константой растворимости (**KS**), то

$$Ks(Ca_3(PO_4)_2) = [Ca^{2+}] \cdot [PO_4^{3-}]^2 =$$



Константа растворимости K_s

В общем случае для малорастворимого электролита константа растворимости K_s определяется стехиометрическим произведением концентраций ионов, посылаемых в раствор данным электролитом:



$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{Kt}^{m+}]^n [\text{An}^{n-}]^m}{[\text{Kt}_m\text{An}_m]}$$

т.к. $[\text{Kt}_m\text{An}_m] = \text{const}$, то $K_{\text{равн}} \cdot [\text{Kt}_m\text{An}_m] = \text{const} = K_s$,
где K_s – константа растворимости, зависящая от природы малорастворимого электролита, растворителя и температуры.

$$K_s = [\text{Kt}^{m+}]^n [\text{An}^{n-}]^m$$

Константа растворимости K_s

Примечание:

K_s

- Безразмерная величина.
- Применимо к сильным электролитам, у которых молярная растворимость $S < 10^{-2}$ моль/л.
- Значения констант растворимости малорастворимых электролитов при температуре 298 К приводят в справочниках физико-химических величин.
- Чем меньше K_s , тем меньше активность (концентрация) ионов в растворе и, следовательно, тем меньше растворимость.
- Сравнить растворимость соединений по значениям K_s можно только в том случае, если электролиты дают при ионизации одинаковое число ионов. Например, нельзя сравнивать AgCl и Ag_2SO_4 , Ag_3PO_4 .
- Сравнить разнотипные электролиты можно только по их равновесной концентрации в насыщенном растворе, которую часто называют молярной растворимостью (S).

Взаимосвязь K_s и растворимости S :

Растворимость малорастворимого электролита $K_t A_n B_m$ (S , моль/л), т.е. молярность его насыщенного раствора, можно вычислить, зная величину K_s , для этого вещества, по уравнению:

$$S = \frac{\sqrt[n+m]{K_s (K_t A_n B_m)}}{n^n \cdot m^m}$$

Где

- n и m – стехиометрические коэффициенты;
- S – молярная концентрация электролита в его насыщенном растворе.

Примеры:

а) бинарный электролит АВ ($AgCl$)

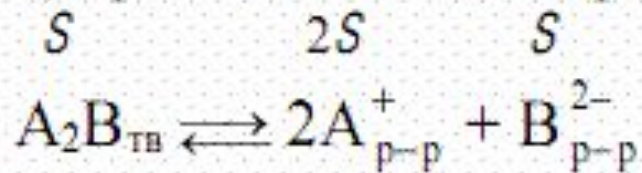
S S S



$$K_s = [A^+][B^-] = S^2; \quad S = \sqrt{K_s}$$

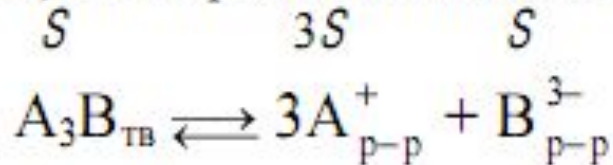
Взаимосвязь K_s и растворимости S :

б) трехионный электролит AB_2 или A_2B ($Mg(OH)_2$, Ag_2SO_4)



$$K_s = [A^+]^2[B^{2-}] = (2S)^2 \cdot S = 4S^3; \quad S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

в) четырехионный электролит A_3B или AB_3 ($Al(OH)_3$, Ag_3PO_4)



$$K_s = [A^+]^3[B^{3-}] = (3S)^3 \cdot S = 27S^4; \quad S = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}}$$

Задача 1.

Справочная величина

$$S(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = \sqrt[3+2]{\frac{2 \cdot 10^{-29}}{3^3 \cdot 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{2 \cdot 10^{-29}}{1,08 \cdot 10^2}} = \sqrt[5]{0,185 \cdot 10^{-30}} = 0,714 \cdot 10^{-6} = 7,14 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Условия смещения гетерогенного равновесия

В соответствии с уравнением изотермы Вант-Гоффа: $\Delta G = RT \ln\left(\frac{\prod \tilde{a}_i}{\hat{E}}\right)$

возможность смещения равновесия, т.е. образование или растворение осадка, определяется соотношением (при $T = \text{const}$) между

константой растворимости (K_s)

и

произведением концентраций ионов в растворе (Π_c).

Использование произведения концентраций Π_c вместо произведения активностей ионов (Π_a) возможно при условии, что электролит является малорастворимым ($K_s \ll 1$) и другие ионы в растворе отсутствуют.

Условия смещения гетерогенного равновесия

Из уравнения изотермы следует, что условие

- $P_c > K_s$ – соответствует образованию осадка (перенасыщенный раствор);
- $P_c < K_s$ – соответствует растворению осадка (ненасыщенный раствор);
- $P_c = K_s$ система находится в состоянии равновесия ($\Delta G=0$), т.е. образуется насыщенный раствор.

Насыщенный раствор – термодинамически устойчивая равновесная система, характеризующаяся равенством скоростей растворения и кристаллизации $\left(\vec{v}_{\text{раствор}} = \overset{\leftarrow}{v}_{\text{кристалл}} \right)$.

Пересыщенный раствор – термодинамически неустойчивая псевдоравновесная система, стехиометрическое произведение концентраций ионов малорастворимого электролита в которой больше, чем в насыщенном растворе:

$$\vec{v}_{\text{раствор}} < \overset{\leftarrow}{v}_{\text{кристалл}}, \text{ а } P_c > K_s$$

Ненасыщенный раствор – термодинамически устойчивая неравновесная система, стехиометрическое произведение концентраций ионов (P_c) малорастворимого электролита в которой меньше, чем в насыщенном растворе:

$$\vec{v}_{\text{раствор}} > \overset{\leftarrow}{v}_{\text{кристалл}}, \quad P_c = c^n(\text{Kt}^{m+})c^m(\text{An}^{n-}) < K_s$$

Влияние различных факторов на полноту осаждения осадков и их растворение

Растворимость малорастворимых электролитов:

- а) понижается при введении в их раствор каких-либо сильных электролитов с одноименным ионом, например, к насыщенному раствору AgCl прилить раствор HCl или KCl , NaCl .
- б) повышается при введении в его раствор каких-либо сильных электролитов, не имеющих одноименных ионов: например к насыщенному раствору AgCl прилить раствор KNO_3 и т.д.

Повышение растворимости труднорастворимого электролита при введении в его раствор сильных электролитов, не имеющих с ним одноименных ионов, называется «*СОЛЕВЫМ, ЭФФЕКТОМ*».

Влияние различных факторов на полноту осаждения осадков и их растворение

- Различные электролиты, прилитые в одинаковых количествах, дают разный солевой эффект, так как величина ионной силы раствора зависит от величины заряда ионов и их концентраций.
- Поскольку совершенно нерастворимых в воде веществ не существует, произведение растворимости никогда не равно нулю. А это значит, что ни одно осаждение не может быть совершенно полным.
- Осаждение можно считать практически полным, если оставшаяся в растворе часть осаждаемых ионов настолько мала, что не мешает в дальнейших операциях по разделению или обнаружению ионов.

Влияние различных факторов на полноту осаждения осадков и их растворение

Полнота осаждения **данных** ионов зависит от следующих факторов.

1. Осаждение будет **тем** полнее, чем менее растворимо соединение, в виде **которого** осаждается данный ион.
- 2. При осаждении какого-либо иона обычно употребляют полутора кратный избыток осаждающего реагента над тем, что требуется по уравнению реакции, тогда осаждение будет более полным. Слишком большое количество осадителя приводит к растворению (солевой эффект) осадка.
- 3. При дробном осаждении в первую очередь обычно выпадает в осадок **наименее растворимое** из образующихся при реакции соединений, затем следующее по растворимости.

Влияние различных факторов на полноту осаждения осадков и их растворение

Правило константы растворимости применяется при решении противоположной задачи, т. е. при переведении малорастворимых осадков в раствор с подбором при этом соответствующих условий.



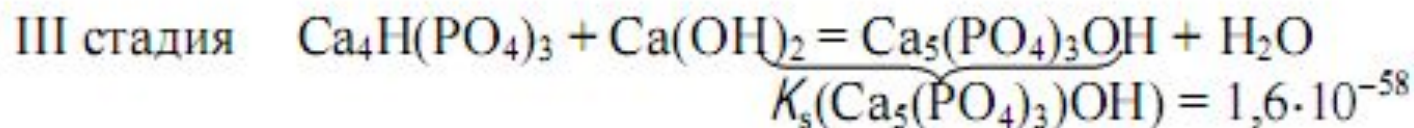
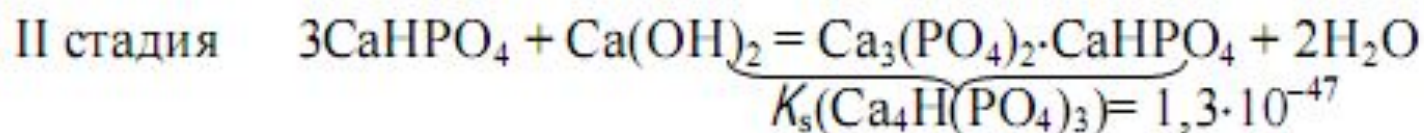
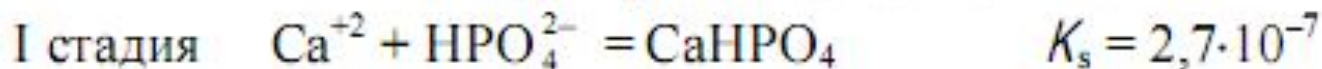
- 1) связыванием ионов в достаточно прочные **комплексы**;
- 2) растворением осадков за счет различных окислительно-восстановительных процессов;
- 3) превращением одного малорастворимого соединения в другое. Например, чтобы растворить сульфаты бария, стронция, кальция, не растворимые ни в кислотах, ни в щелочах, их превращают в карбонаты, которые легко растворяются даже в уксусной кислоте.

Химизм образования костной, зубной ткани

- **Костная ткань** – особый вид соединительной ткани и она является главной составной частью кости.
- **Клеточными элементами костной ткани являются** остеобласты, остеоциты (зрелая костная клетка), остеокласты.
 - **Кости на 30% состоят из органических веществ, а на 70% – из неорганических. Детин содержит около 75 % неорганического вещества и имеет большую твердость.**
- **Формирование костной и зубной ткани** – это результат протекания процессов осаждения (минерализации) и растворения (деминерализации) малорастворимых фосфатов кальция.
- В остеобластах, интенсивно омываемых кровью происходит конечный этап образования костной ткани, т.е. минерализация.

Химизм образования костной, зубной ткани.

Процесс минерализации можно выразить упрощенно суммарными уравнениями:



$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ – минеральная основа костной и зубной ткани (гидроксофосфат или гидроксиапатит)

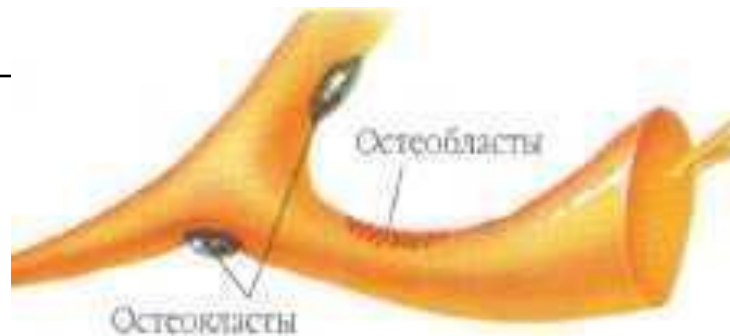
Или пентакальцийтрифосфатгидроксид.

Образованию гидроксиапатита способствует слабощелочная среда (pH=8,3)

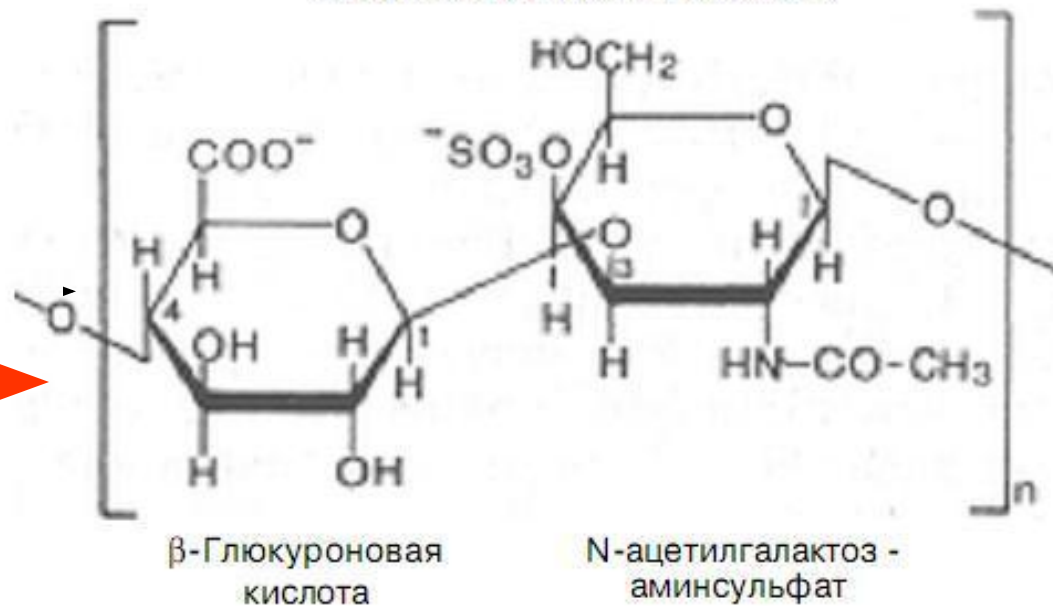
(апатит в переводе — неизвестный)

Химизм образования костной, зубной ткани.

Формирование костной ткани в остеобластах происходит в результате контролируемого белком-коллагеном процесса кристаллизации $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ из ионов кальция и фосфатов и при участии гетерополисахаридов – хондроитинсульфатов (кислые мукополисахариды).



Хондроитин-4-сульфат (встречается также 6-сульфат)



Нормальная
кость

Губчатое
вещество

Остеобласты

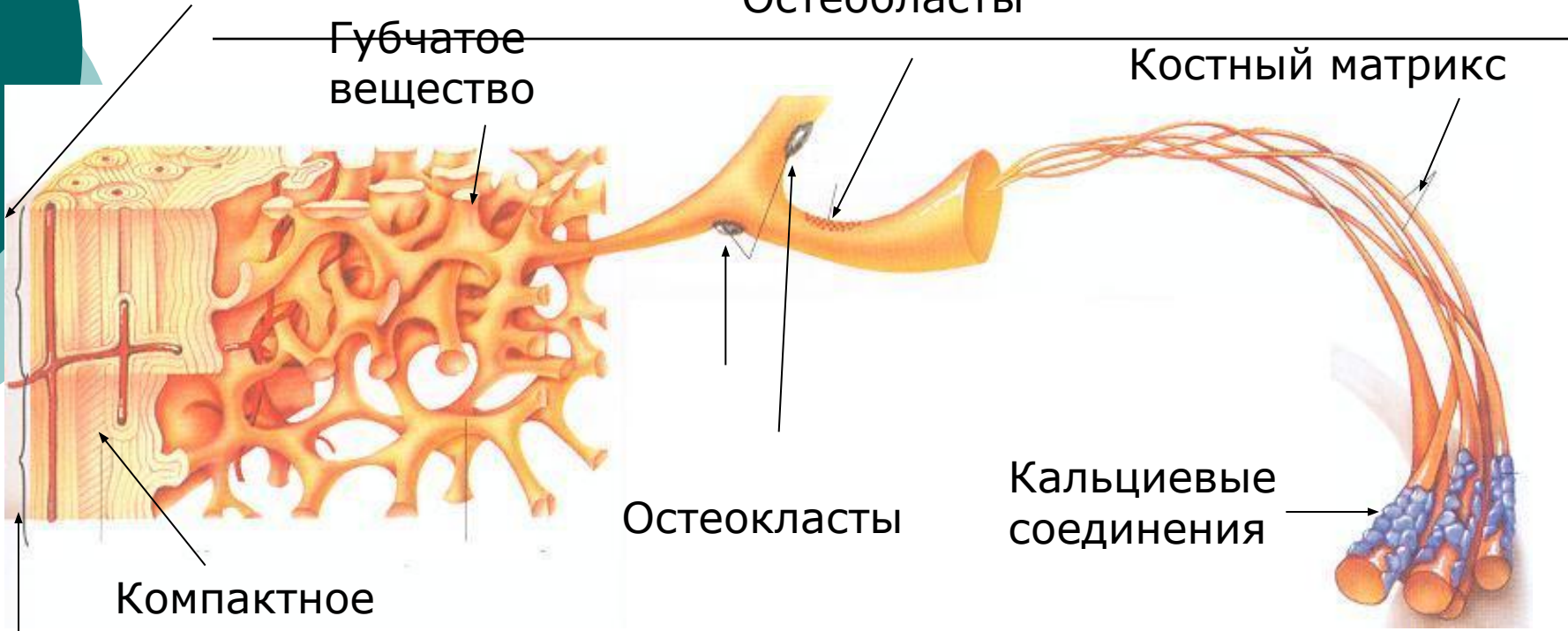
Костный матрикс

Остеокласты

Кальциевые
соединения

Компактное
вещество

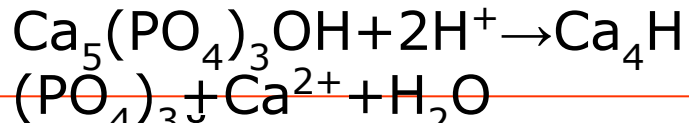
Остеопорозная
кость



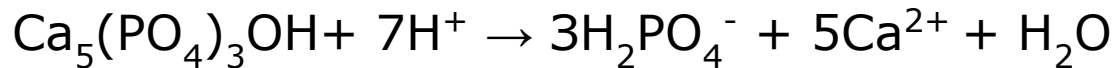
Химизм растворения костной и зубной ткани.

Деминерализация – постепенное растворение костной ткани, прежде всего, за счет аморфного $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; происходит в более кислотной среде в остеокластах.

При небольшом повышении содержания протонов кость начинает растворяться, отдавая вначале катионы кальция:



При большой кислотности среды происходит ее полный распад:



- Эти процессы могут легко протекать с зубами.
- В полости рта в результате жизнедеятельности микробов образуются достаточно сильные кислоты: пировиноградная, молочная, янтарная, – которые разрушают зубы не только вследствие повышения кислотности среды, но и в результате связывания катионов кальция в устойчивые комплексные соединения.

Минерализация и деминерализации малорастворимых фосфатов кальция согласно принципу Ле Шателье

Образование костной ткани согласно принципу Ле Шателье происходит при смещении равновесия вправо. Способствующие этому факторы: щелочность среды (в остеобластах $\text{pH} = 8,3$), повышенная концентрация фосфат-анионов, образующихся при гидролизе сложных эфиров фосфорной кислоты, углеводов, аморфного $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, более растворимого, чем гидроксиапатит.

Разрушение костной ткани происходит в остеокластах при смещении равновесия влево. Способствующие этому факторы: уменьшение pH , увеличение концентрации лактатов, цитратов и белков, комплексно связывающих ионы Ca^{+2} .

Изоморфизм

Изоморфизмом (И) - замещение ионов в узлах кристаллической решетки другими ионами, имеющими сходные кристаллохимические характеристики.

Различают **положительный и отрицательный изоморфизмы**

- **Положительный изоморфизм** замещение в эмали зуба гидроксильных ионов OH^- в составе гидроксиапатита на фторид-ионы F^- с образованием фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.
- Такое изоморфное замещение приводит к уплотнению кристаллической решетки, а значит, к увеличению твердости, а также повышению устойчивости соединения к действию кислот, поскольку ион F^- является менее сильным основанием по сравнению с ионом OH^- .

Изоморфизм

Отрицательный изоморфизм – замещение ионов кальция в гидроксиапатите на ионы Sr^{2+} (стронциевый рахит - ломкость костей) и на ионы Be^{2+} (бериллиевый рахит - размягчение костей), сопровождаемое образованием менее растворимых соединений.

Причины изоморфизма

- так как ионный радиус Sr^{2+} больше, чем Ca^{2+}
- т.к. ионный радиус Be^{2+} меньше ионного радиуса Ca^{2+}

Механизм кальцификации и функционирования кальциевого буфера

- Ежедневно из костей скелета уходит и возвращается в него 700-800 мг кальция.
 - Полная перестройка костной ткани человека происходит примерно каждые 10 лет.
 - При увеличении концентрации свободных ионов Ca^{2+} в плазме крови равновесие сдвигается, это приводит к отложению кальция в костной ткани.
 - При снижении концентрации ионов Ca^{2+} в плазме крови наблюдается растворение минеральных компонентов костной ткани. Например, при рахите из-за недостаточности всасывания ионов Ca^{2+} из желудочно-кишечного тракта или при беременности, когда формируется скелет плода, концентрация ионов Ca^{2+} в плазме крови у больного или у беременной поддерживается не только за счет поступления ионов Ca^{2+} с пищей, но и за счет костной ткани.
- В связи вышеуказанным, костную ткань можно рассматривать как кальциевый буфер.

Механизм кальцификации и функционирования кальциевого буфера

- Основными регуляторами кальций-фосфорного обмена в организме человека являются *витамин D* и гормоны *паратирин* и *кальцитонин*.
- Витамин D регулирует процессы всасывания ионов кальция и фосфатов из кишечника, а паратирин и кальцитонин — процессы их депонирования в костной ткани и выведения через почки.

Таким образом, благодаря взаимодействию регуляторов поддерживается постоянная концентрация этих ионов в сыворотке крови, межклеточной жидкости и тканях.



Гетерогенные процессы в организме.

Особенности процесса камнеобразования

Патологические гетерогенные процессы в организме

Мочекаменная болезнь	Образование при $pH_{\text{мочи}} < 7$ уратов кальция. Рекомендации: молочно-растительная диета, ЭДТА, трилон Б, цитраты.
	Образование при $pH > 7$ фосфатов кальция. Рекомендации: ЭДТА, кислые минеральные воды.
	Образование при различных значениях pH оксалата кальция. Рекомендации: щелочные минеральные воды, трилон Б.
Подагра	Отложение малорастворимого урата натрия в мелких суставах, хрящах. Рекомендации: соли лития, виннокаменная кислота.

Желчнокаменная болезнь	Образование холестериновых камней, билирубината кальция, карбоната кальция.
Кальциноз сосудов	Отложение карбоната кальция на стенках сосудов.

Зубной камень и камни слюнных желез

Слюнные железы иногда отекают, что имитирует абсцесс зуба.

Чаще всего причиной отёка является образование слюнного конкремента (камня), закупоривающего проток железы.

Парные крупные слюнные железы:



Рис. Закупорка подчелюстной железы

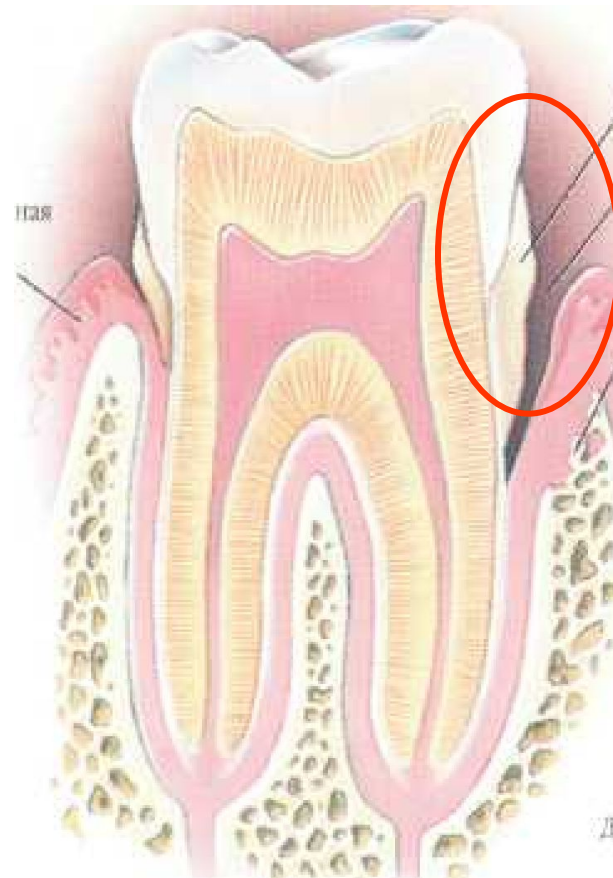
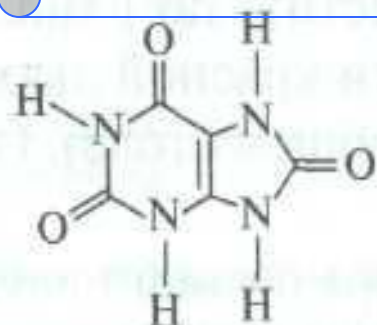


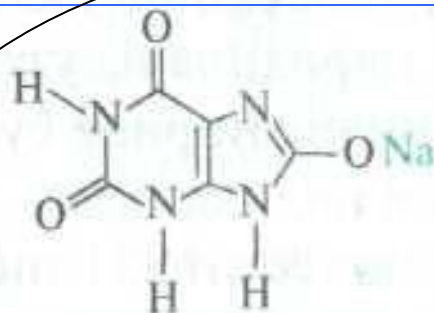
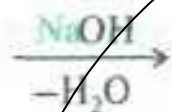
Рис. Твёрдые назубные отложения (зубной камень)

Подагра - реакция

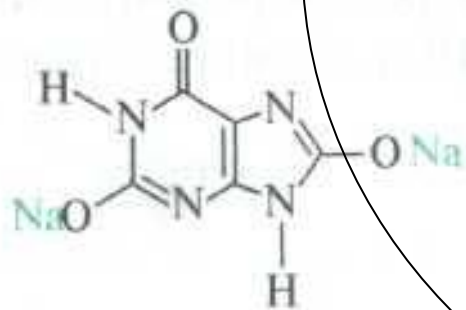
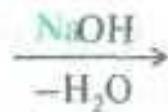
Мононатриевая соль и аммониевые соли мочевой кислоты трудно растворяются в воде и при нарушениях обмена откладываются в суставах (подагра), а также образуются в мочевых камнях



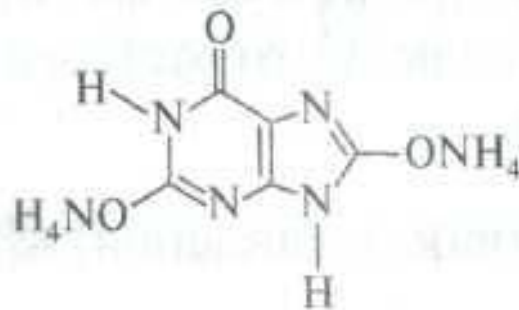
мочевая кислота



мононатриевая соль
мочевой кислоты



динатриевая соль
мочевой кислоты



диаммониевая соль
мочевой кислоты

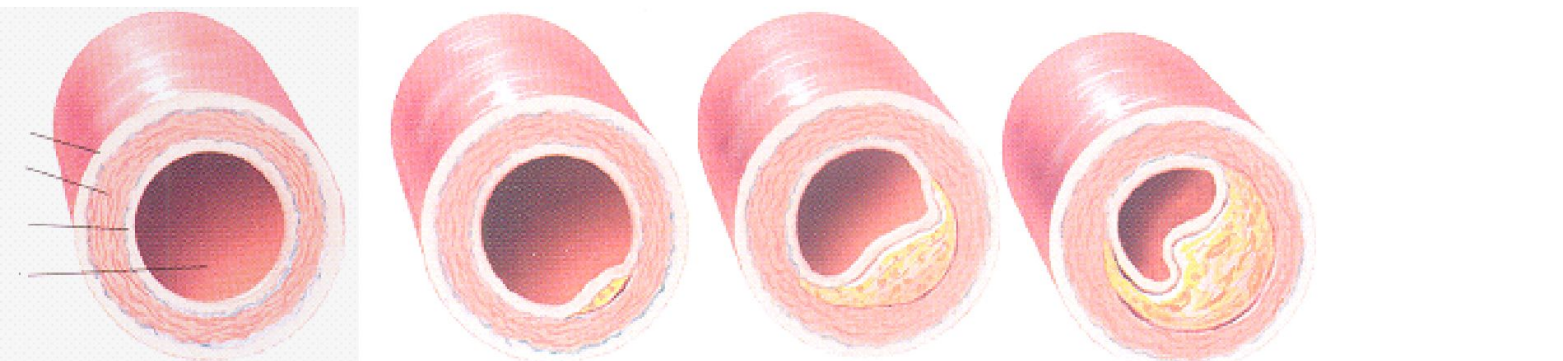
Подагра -рисунок



Кальциноз сосудов



Норма



Последствия атеросклероза:



Головной мозг:

- Транзиторная ишемическая атака
- Инсульт

Сердце:

- Стенокардия
- Инфаркт миокарда

Другие заболевания артерий:

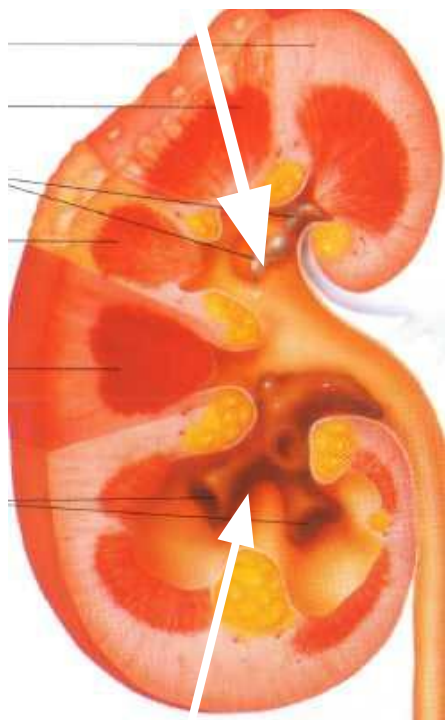
- Перемежающаяся хромота
- Аневризма аорты

Желчные конкременты в: желчном протоке и желчном пузыре

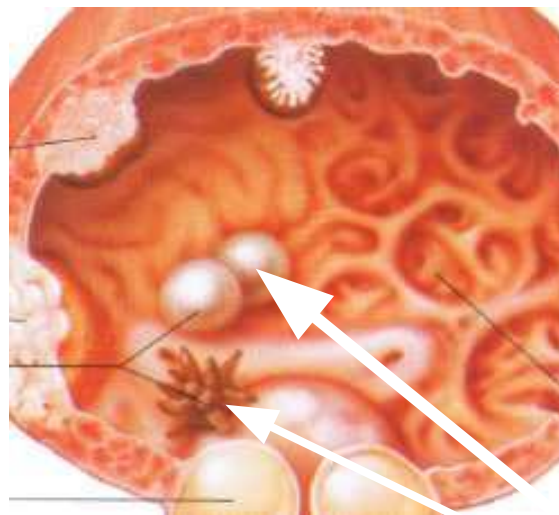


Желчный конкремент в
общем желчном протоке

Множественные почечные конкременты



**Коралловидный
конкремент**



**Конкременты в
мочевом пузыре**

Комплексные соединения

Актуальность

- ❑ **Комплексные соединения** составляют наиболее обширный и разнообразный класс химических соединений.
- ❑ В живых организмах присутствуют комплексные соединения биогенных металлов с белками (хлорофилл-комплекс Mg^{2+} , гемоглобин-комплекс Fe^{2+}), витаминами (B_{12} – комплекс Co^{2+}) и др. веществами (инсулин – комплекс цинка, платинол – комплекс платины), играющими роль ферментов или выполняющими специфические функции в обмене веществ.

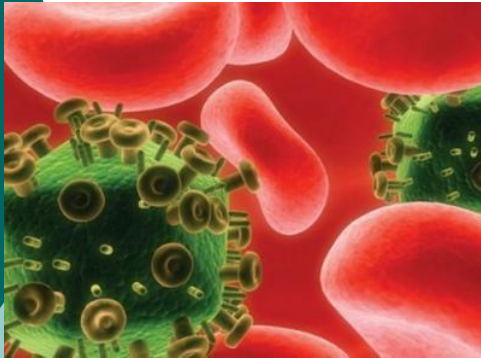
❑ Часто при получении лекарственных препаратов на основе фармакологически активных комплексных соединений удается понизить токсичность, как металла, так и лигандов, связанных в комплексе, и модифицировать в желаемом направлении биологическую активность.

↓

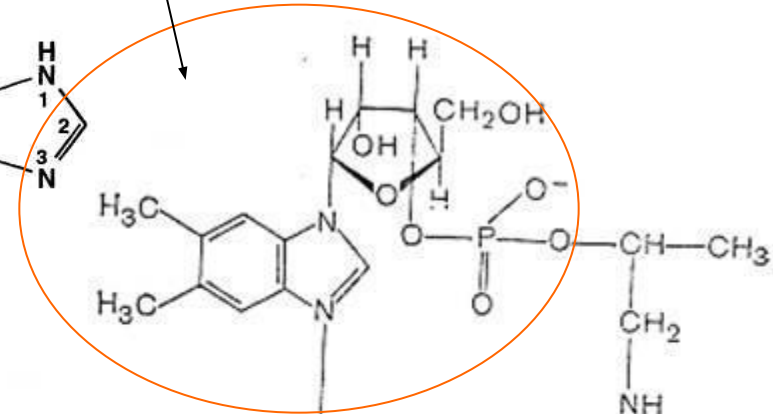
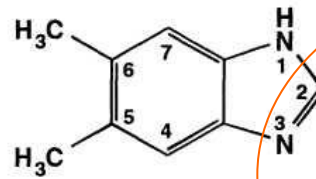
Например, весьма ядовитый KCN теряет свою токсичность при связывании в ферроцианид (желтая кровяная соль- $K_4Fe(CN)_6$) или феррицианид (красная кровяная соль $K_3Fe(CN)_6$) калия.

Представления о строении биокomплексных соединений

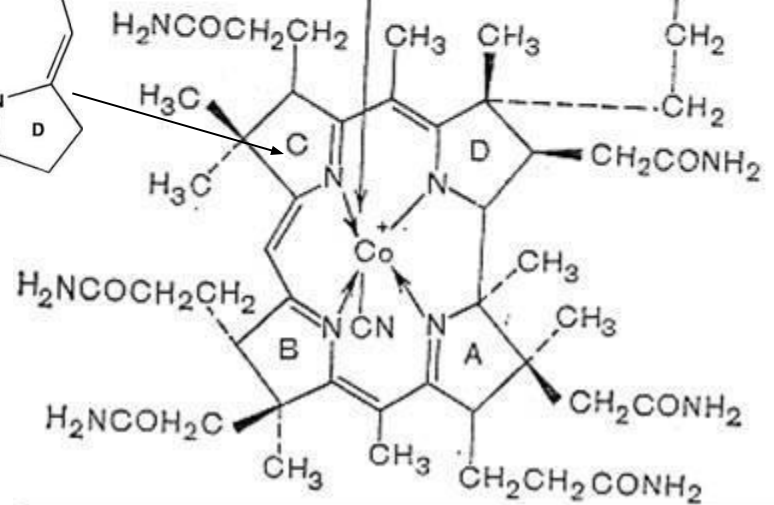
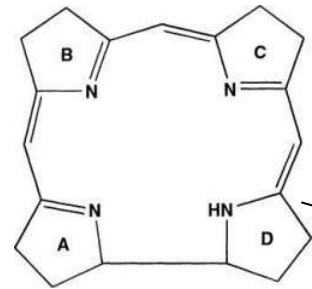
Гемоглобин



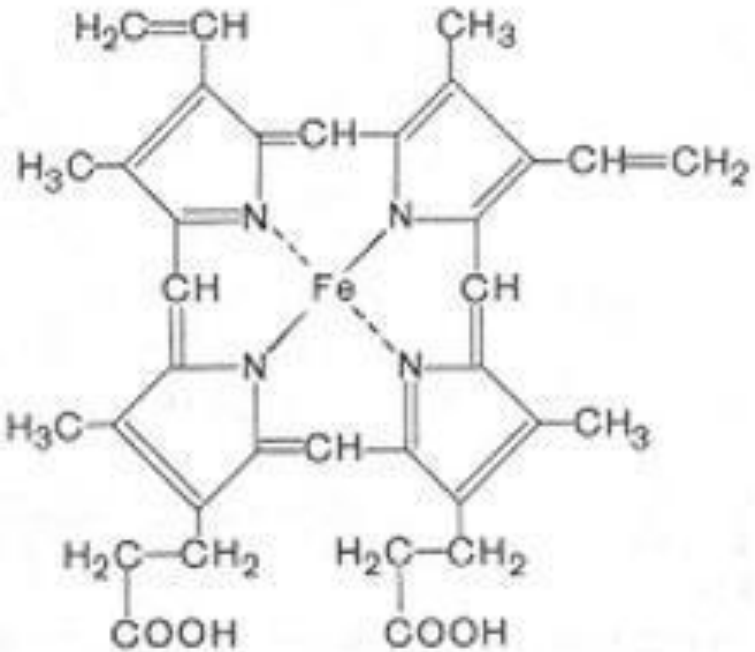
5,6-диметилбензимидазолриботид



Коррин



Витамин B12



5. Цитохромы

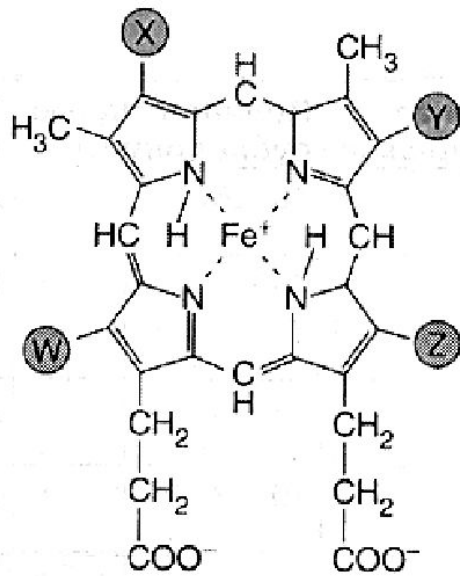
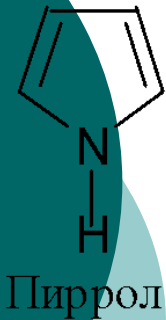
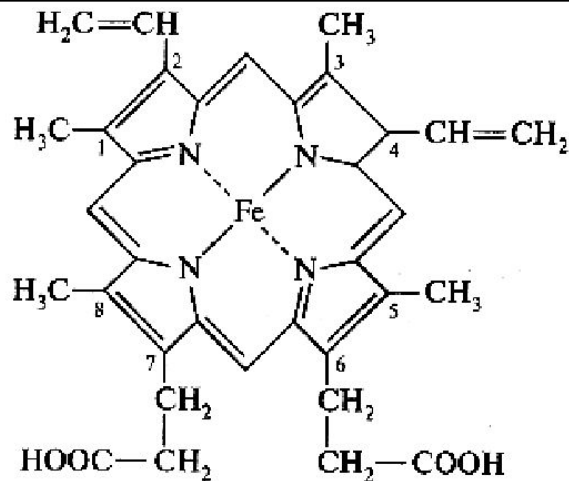


Рис. Простетическая группа цитохромов. Вся молекула, включая атом железа и тетрапиррольное кольцо, называется группой гема. Во время окислительно-восстановительного цикла атом железа поочередно принимает состояние Fe^{2+} (восстановленная форма - ферро) и Fe^{3+} (окисленная форма - ферри). Различные цитохромы содержат различные боковые группы, соединенные с центральной кольцевой структурой в позициях W, X, Y и Z.


Сравнение гема цитохрома b с гемами цитохромов a и c



Положение	Цитохромы a	Цитохромы c
1	То же	То же
2	$ \begin{array}{ccccccc} & & & \text{CH}_3 & & & \\ & & & & & & \\ -\text{CH} & -\text{CH}_2 & -\text{CH} & -(\text{CH}_2)_3 & -\text{CH} & -(\text{CH}_2)_3 & -\text{CH}- \\ & & & & & & \\ \text{OH} & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{S}-\text{белок} \end{array} $
3	То же	То же
4	» »	$ \begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{S}-\text{белок} \end{array} $
5	-H	То же
6	То же	» »
7	» »	» »
8	$ \begin{array}{c} -\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} $	» »

Координационная теория Вернера. Строение комплексных соединений: центральный атом, лиганды, координационное число

Впервые свойства и строение комплексных соединений были объяснены в рамках координационной теории, предложенной швейцарским химиком А. Вернером (1892), хотя широкое признание данной теории получила лишь после создания электронной теории валентности (см задачу № 2, стр. 85 метод пособие Жолнина).

- 
- **Комплексными соединениями** называются соединения, существующие как в кристаллическом состоянии, так и в растворе, особенностью которых является наличие центрального атома, окруженного лигандами.
 - Комплексные соединения можно рассматривать как сложные соединения высшего порядка, состоящие из простых молекул, способных к самостоятельному существованию в растворе.
 - Но, однако, в настоящее время четкого общепризнанного определения комплексных соединений не существует. Это обусловлено разнообразием комплексных соединений и их характерных свойств.

Координационную теорию Вернера рассмотрим на примере:



внешняя и внутренняя сфера

- Согласно данной теории, **центральный атом или ион**, в большинстве случаев в форме катиона (обычно положительно заряженный), координирует (т.е. близко располагает) вокруг себя некоторое число анионов или молекул, которые называются **лигандами**, (или аддендами – старое название).
- Простые положительно заряженные катионы в роли лигандов не выступают.

- Число лигандов, окружающих центральный ион, называется **координационным числом (КЧ)**.

- Центральный атом вместе с координированными лигандами образуют **внутреннюю координационную (т.е. комплексную) сферу**, которую при записи формулы заключают в квадратные скобки.
- Остальные ионы, не разместившиеся во внутренней сфере, находятся на более далеком расстоянии от центрального иона, составляя **внешнюю координационную сферу**.

Координационное число может иметь значения 2; 3; 4; 5; 6 и т. д. вплоть до 12 (например, для некоторых соединений редкоземельных металлов).

- Наиболее часто встречаются координационные числа 2; 4; 6. Координационные числа выше 8 встречаются реже.
- **Значение кч комплексообразователя зависят от многих факторов:**
 - ❑ от природы лиганда и его электронных свойств;
 - ❑ агрегатного состояния;
 - ❑ концентрации компонентов;
 - ❑ температуры раствора;
 - ❑ **но обычно оно равно удвоенному заряду иона комплексообразователя.**

- **Во внутренней сфере связь** комплексообразователя с лигандами имеет донорно – акцепторное происхождение и является ковалентной.
-
- Роль акцептора электронов выполняет комплексообразователь, имеющий свободные орбитали и достаточно большой положительный заряд ядра, а роль донора выступают лиганды, способные отдавать комплексообразователю неподеленную электронную пару.
- Ионы, находящиеся во внешней сфере, связаны с комплексным ионам в основном силами электростатического взаимодействия.

Определение заряда (z) основных частиц
комплексного соединения на примере: $K[Al(OH)_4]$.

- Заряд внутренней сферы комплексного соединения равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и всех лигандов: $[Al^{3+}(OH^-)_4]^{z-?}$ $z = +3 + 4 \cdot (-1) = -1$, т.е. $[Al(OH)_4]^-$.
- Наоборот, зная заряд комплексного иона и заряды лигандов $[Al(OH)_4]^-$, можно определить степени окисления комплексообразователя: $x + (-1) \cdot 4 = -1$; $x = +3$. Степень окисления алюминия +3.

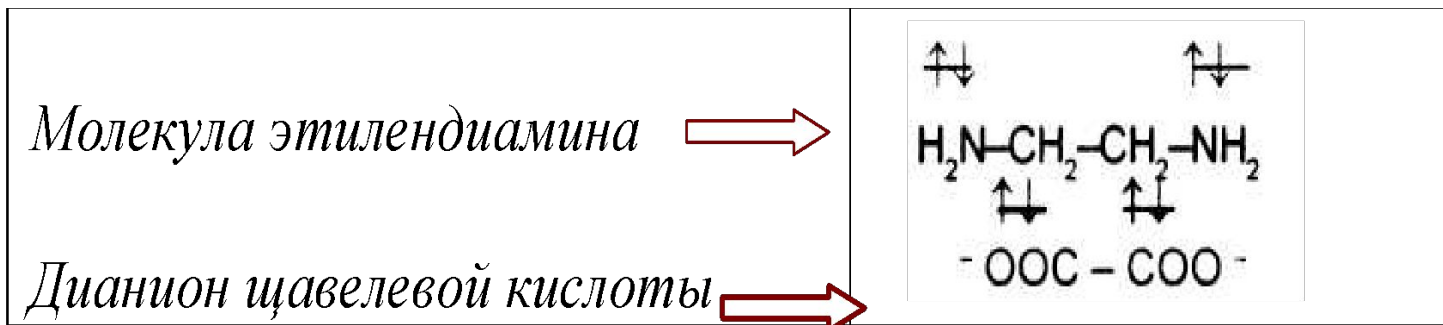
- Заряд внутренней сферы компенсируется ионами внешней сферы комплексного соединения. В приведенном примере внутренней координационной сферой является $[Al(OH)_4]^-$.
- Заряд аниона в этом случае компенсирует катион K^+ , находящийся во внешней координационной сфере.

Классификация лигандов

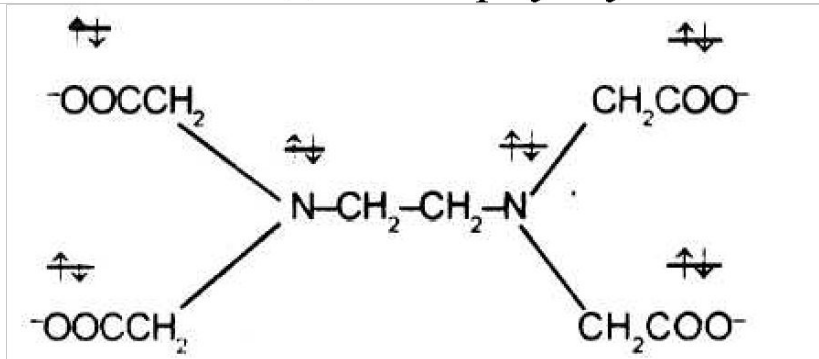
- В качестве **лигандов** выступают **молекулы или ионы**, содержащие донорные атомы (наиболее распространенные N, P, O, галогены), способные отдавать комплексообразователю неподеленную электронную пару.
- Число мест, занимаемых каждым лигандом во внутренней сфере комплексного соединения, называется координационной емкостью (дентатностью) лиганда.
- Она определяется числом электронных пар лиганда, которые участвуют в образовании координационной связи с центральным атомом.

По числу связей, образуемых лигандами с комплексообразователем, лиганды делятся на **моно-, ди- и полидентатные**:

- 1) К монодентатным относятся анионы F-, Cl-, Br-, I-, H-, CN-, NO-, SCN- и т.д., нейтральные молекулы (NH₃, амины, например, первичные RNH₂ (R — органический радикал), молекулы воды и т. д.), имеющие только один донорный атом.
- 2) К бидентатным лигандам относятся молекулы или ионы, содержащие две функциональные группы, способные быть донором двух электронных пар. Например,



3) К полидентатным лигандам можно отнести 6-дентатный лиганд тетраанион этилендиаминтриуксусной кислоты (ЭДТА):



Номенклатура комплексных соединений

- Название комплексных солей образуют по общему правилу:
-

- сначала называют анион, а затем – катион в родительном падеже.
- Названия комплексных соединений образуются аналогично названиям обычных солей с той лишь разницей, что указываются лиганды и степень окисления центрального атома.
- К названиям лигандов-анионов добавляют суффикс -о (сульфато-, хлоро-, бромид-, циано-, и т.д.). Наиболее важные лиганды-молекулы: H_2O - аква, NH_3 - аммин, CO - карбонил.

○ Число лигандов каждого рода указывают греческими числительными: ди-, три-, тетра- и т.д.

○ Если комплексная частица является анионом, то ее название заканчивается суффиксом –«**ат**» (примеры: цинкат, хромат, феррат).

○ Если присутствуют несколько лигандов, они перечисляются **в алфавитном порядке** и префиксы не изменяют этот порядок, например $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ - тетрааквадихлорохром (III)-ион. *(хотя рекомендуют сначала указывать название отрицательно заряженных лигандов, а затем названия нейтральных молекул).*

Классификация комплексных соединений

Существует несколько систем классификации комплексных соединений, которые основываются на различных принципах.

1. По знаку заряда комплекса.

Катионные:	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	хлорид гексаакваалюминия(III)
	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	хлорид тетраамминцинка(II)
Анионные:	$\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$	тетрагидроксоалюминат(III) калия
	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	гексацианоферрат(II) калия
Нейтральные:	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	дихлородиамминплатина(II)
	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	тетракарбонилникель(0)

- Комплексное соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ внешней сферы не имеет и заряд комплекса равен 0.

2. По принадлежности комплексного соединения к определенному классу соединений

Кислоты	Основания	Соли	Неэлектролиты
$\text{H}[\text{AuCl}_4]$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$	$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

Есть и вещества, не диссоциирующие на ионы, т.е. неэлектролиты

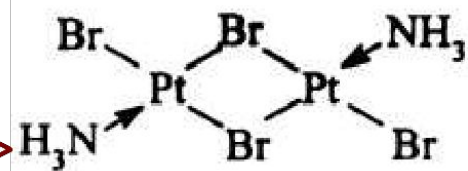
. По природе лиганда.

- аквакомплексы (лигандом выступает вода),
- аммиакаты (лигандом выступает аммиак),
- ацидокомплексы (анионы - кислоты),
- гидроксокомплексы (OH^-),
- комплексы с макроциклическими лигандами, внутри которых размещается центральный атом (хлорофилл, гемоглобин, цианокобаламин, см. стр. 316, Попков В.А.).

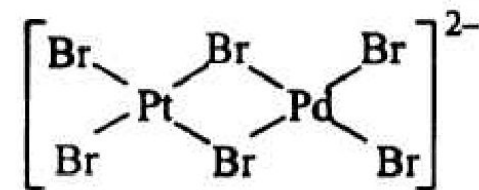
4. По внутренней структуре комплекса:

- **моноядерные** – если комплекс содержит только один атом металла – комплексообразователя (пример, PdCl_4 – имеет один атом палладия);
- **многоядерные или полиядерные** – если он содержит два или более атомов металла (комплекс платины $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ – содержащий два атома платины).

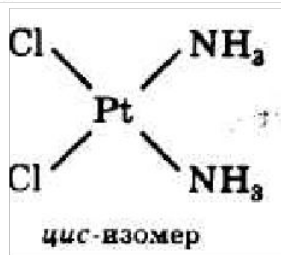
Если полиядерные комплексы содержат атомы металла одинаковой химической природы, то они называются *гомометаллическими*:



Если же в полиядерном комплексе имеются атомы металла-комплексобразователя разной химической природы, то такие комплексы называются *гетерометаллическими*. Так, из двух биядерных комплексов:



Для комплексных соединений, содержащих во внутренней сфере различные лиганды, характерна геометрическая изомерия, когда при одинаковом составе внутренней сферы лиганды в ней располагаются по-разному относительно друг друга.

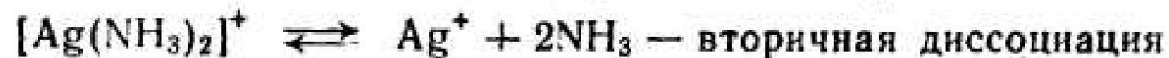
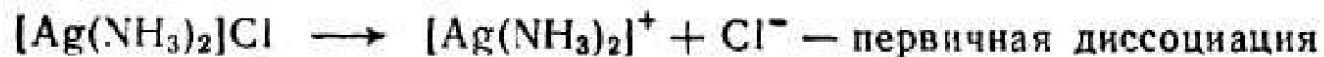


Геометрические изомеры комплексных соединений отличаются не только по физическим и химическим свойствам, но и биологической активностью. Цис-изомер $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ имеет ярко выраженную противоопухолевую активность, а транс-изомер – нет.

Устойчивость комплексных соединений в растворах

- Внутренняя и внешняя сферы комплексного соединения сильно различаются по устойчивости; частицы, находящиеся во внешней сфере, связаны с комплексным ионом преимущественно электростатическими силами и легко отщепляются в водном растворе.
- Эта диссоциация называется первичной, она протекает почти нацело, по типу диссоциации сильных электролитов. Поэтому с помощью качественных химических реакций обычно обнаруживаются только ионы внешней сферы.

Лиганды, находящиеся во внутренней сфере, связаны с центральным атомом значительно прочнее и отщепляются лишь в небольшой степени (. Обратимый распад внутренней сферы комплексного соединения носит название вторичной диссоциации (протекает по типу слабых электролитов). Например, диссоциацию комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ имеет вид:



Вторичная диссоциация характеризуется наличием равновесия между комплексной частицей, центральным ионом и лигандами

Диссоциация ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, согласно приведенному выше уравнению, как и диссоциация всякого слабого электролита, подчиняется закону действия масс и может быть охарактеризована соответствующей константой равновесия, называемой константой нестойкости комплексного иона:

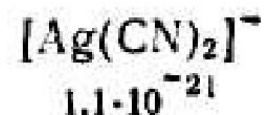
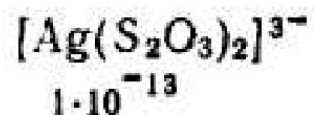
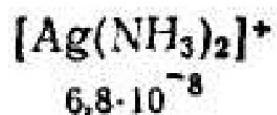
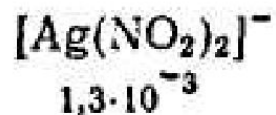
$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

С учетом активности ионов уравнение констант нестойкости принимает следующий вид:


$$\frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{CN}^-}^2}{a_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}} = K_a [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$$

Полученная константа K_a называется термодинамической константой нестойкости.

Константы нестойкости для различных комплексных ионов весьма различны и могут служить мерой устойчивости комплекса. *Чем устойчивее комплексный ион, тем меньше его константа нестойкости.* Так, среди однотипных соединений, обладающих различными значениями констант нестойкости




наиболее устойчив комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, а наименее устойчив — $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$.

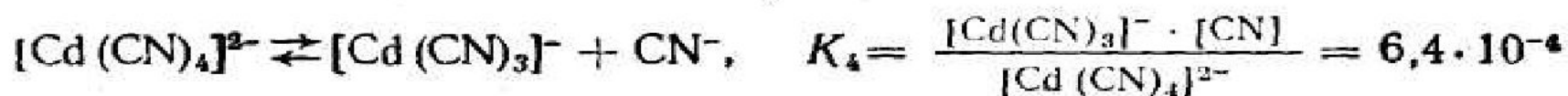
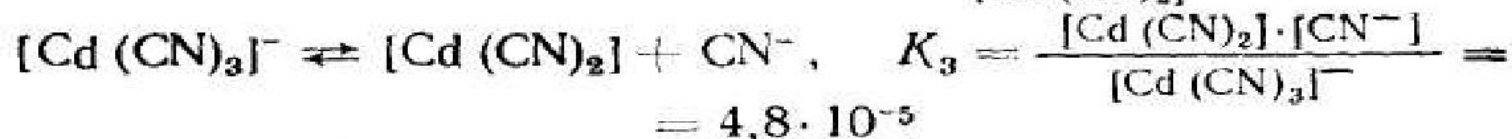
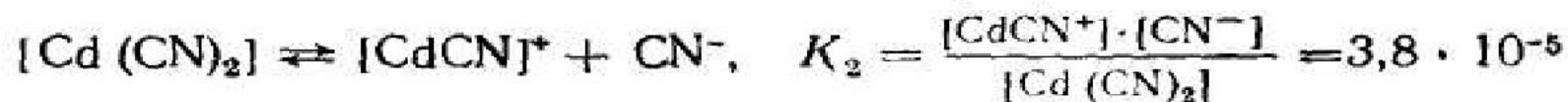
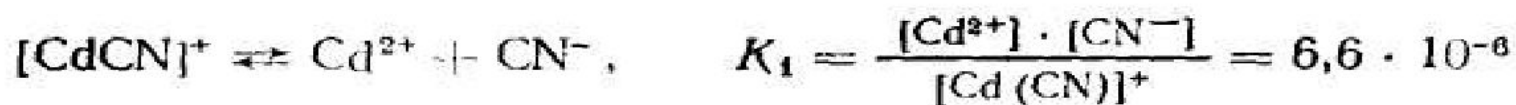


Величина, обратная константе нестойкости, называется общей или суммарной константой устойчивости. Следовательно,

$$K_{уст} = \frac{1}{K_{нест}}$$

Последняя также характеризует устойчивость комплексных ионов.

- 
- Если ионизация комплексных ионов происходит по ступеням, то константы равновесия этих промежуточных реакций называются промежуточными или ступенчатыми константами нестойкости.
 - Например, для комплексов кадмия с цианид-ионами известны следующие промежуточные константы нестойкости, которые нумеруются в порядке возрастания числа лигандов, связанных с центральным атомом комплекса, ионизирующего на одну ступень:



Однако практически пользуются общей суммарной константой нестойкости, равной произведению промежуточных констант нестойкости:

$$K_{\text{общ}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n$$

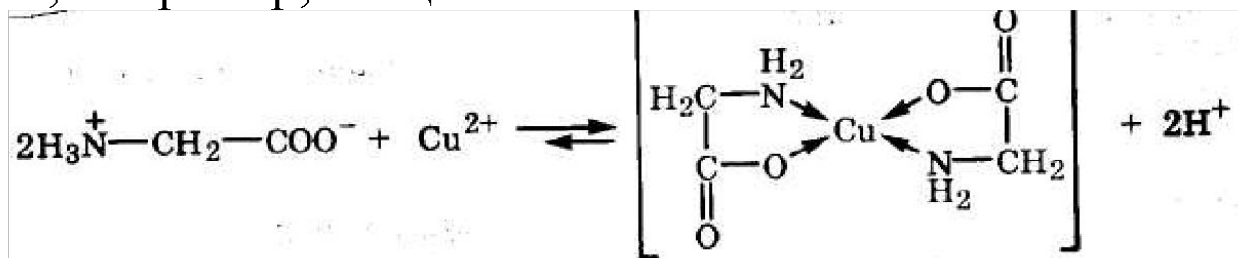
Для комплексов кадмия с цианид-ионами:

$$K_{\text{общ}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 7,76 \cdot 10^{-18}$$

Халатные комплексы

- Особенно эффективное связывание ионов комплексообразователя происходит при реакции с полидентатными (многозубыми) лигандами.
- Эти лиганды благодаря наличию в них двух и более электронодонорных центров способны образовывать несколько связей с ионами металлов, формируя устойчивую циклическую структуру (**т.е. ион металла захватывается полидентатным лигандом подобно жертве, попавшей в клешни рака**). В связи с этим такие комплексные соединения получили названия **хелатов**.

Хелаты - устойчивые комплексы металлов с полидентатными лигандами, в которых центральный атом является компонентом циклической структуры. Простейшими хелатообразующими лигандами являются бидентатные лиганды, образующие две связи с центральным атомом, например, глицин:



К нест. = $5,6 \cdot 10^{-16}$

Конкуренция за лиганд или за ион-комплекссообразователь

- Процессы образования комплексного соединения иона металла с каждым из лигандов являются **конкурирующими**: преобладающим будет процесс, который приводит к образованию наиболее прочного (т. е. с наименьшей **константой нестойкости**) комплексного соединения. Заключение о сравнительной прочности комплексных соединений на основании величин констант нестойкости можно делать только для однотипных соединений.

Конкуренция за лиганд	Конкуренция за ион-комплексообразователь
<p>Допустим, в растворе в равных концентрациях окажутся ионы Zn^{2+}, Ni^{2+} и CN-ионы. В этом случае преимущественно образуется тетрацианоникколат-ион, а не тетрацианоцинкат-ион, так как $K_{нест}([Zn(CN)_4]^{2-}) > K_{нест}([Ni(CN)_4]^{2-})$. В этом случае объектом конкуренции является цианид-ион, а конкурирующими частицами — ионы цинка и никеля.</p>	<p>Если смешать вещества таким образом, что в растворе в равных концентрациях окажутся ионы Zn^{2+}, NH_3, CN-ионы, то преимущественно образуется тетрацианоцинкат-ион, а не тетраамминцинкат-ион, так как $K_{нест}([Zn(CN)_4]^{2-}) < K_{нест}([Zn(NH_3)_4]^{2-})$. В этом случае объектом конкуренции является ион цинка, а конкурирующими частицами — цианид-ионы и молекулы аммиака, конкуренцию выигрывают цианид-ионы.</p>

Основные понятия

- **Лабильный комплекс** – это комплекс, быстро вступающий в реакции замещения лигандов.
- **Инертный комплекс** – это комплекс, медленно вступающий в реакции замещения лигандов.