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 *Cm*, молярная растворимость вещества ***S*** и др.).
3. **Константа растворимости Ks. 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 биокомплексных соединений (гемоглобин, цитохромы, кобаламины).

МОДУЛЬ 1

енные равновесия 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 гетерогенный 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 <u>веществ с водой</u> 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

осадок | раствор

Например,

$$\hat{A}\grave{a}SO_{4\,\partial\,.\hat{a}.} \underset{\hat{\imath}\ \tilde{n}\grave{a}\ae\ \ddot{a}\mathring{a}\acute{\imath}\ \grave{e}\mathring{a}}{\overset{\partial\grave{a}\tilde{n}\grave{o}\ \hat{a}\hat{\imath}\ \partial\mathring{a}\acute{\imath}\ \grave{e}\mathring{a}}{\leftrightarrow}} Ba^{2+}{}_{\partial-\partial} + SO_4^{2-}{}_{\partial-\partial}$$

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

$$\vec{\upsilon}\ \partial\grave{a}\tilde{n}\grave{o}\ \hat{a}\hat{\imath}\ \partial = \overleftarrow{\upsilon}\ \hat{\imath}\ \tilde{n}\grave{a}\ddot{a}\hat{e}\hat{\imath}\ \hat{e}$$

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 Cm, молярную растворимость вещества (S) и др.

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

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

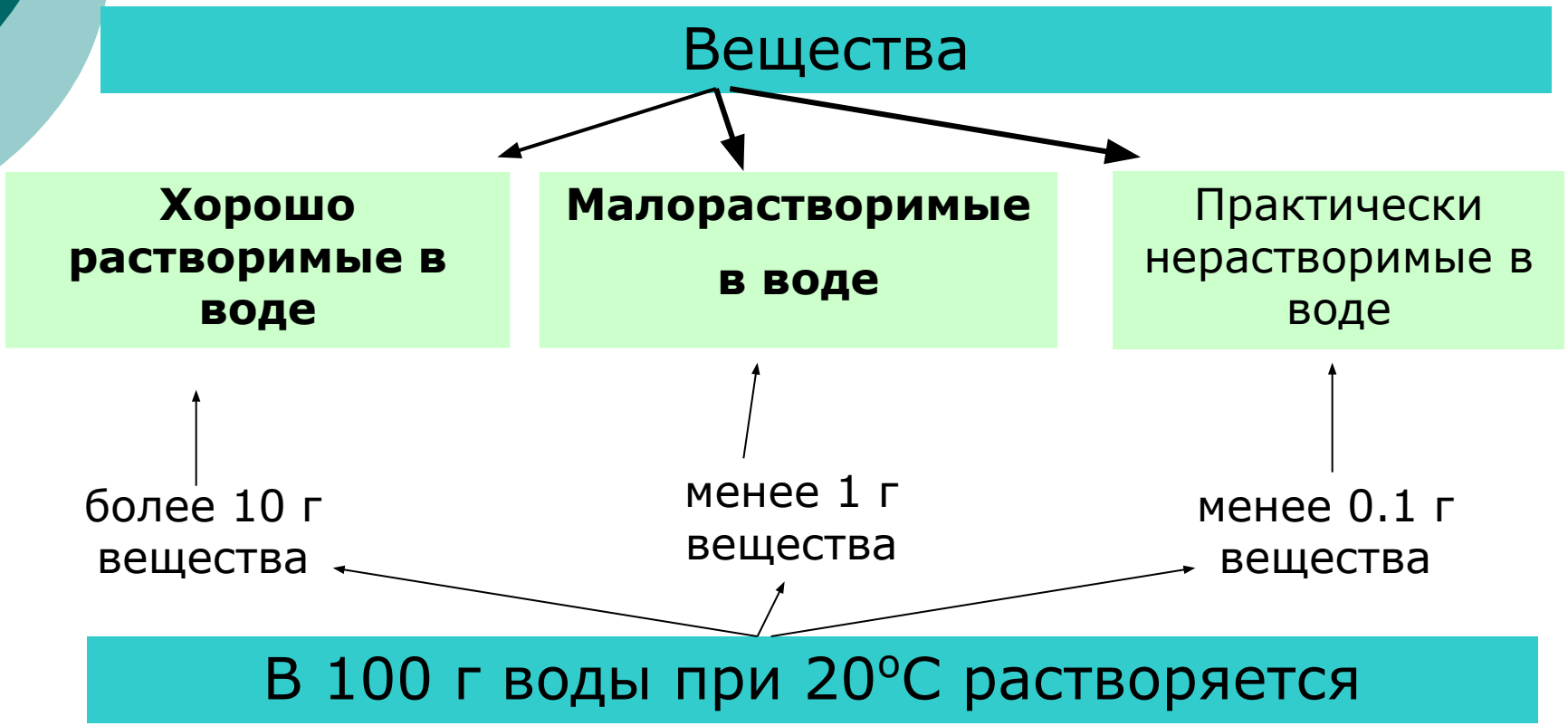
Где m- масса растворенного вещества, V – объем насыщенного раствора, л.

- ***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):

$$Ca_3(PO_4)_2 \rightleftarrows 3Ca^{2+}(\text{р-р}) + 2PO_4^{3-}(\text{р-р})$$

2. Константа равновесия исходя из закона действующих масс имеет вид

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

3. **Константа растворимости.** Так как $\hat{E}\eth\grave{a}\hat{a}\acute{i} \cdot [Ca_3(PO_4)_3] = const$

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 *Ks* определяется стехиометрическим произведением концентраций ионов, посылаемых в раствор данным электролитом:

$$Kt_nAn_m(\text{тв}) \underset{\text{кристаллизация}}{\overset{\text{растворение}}{\rightleftarrows}} nKt^{m+}(\text{р-р}) + mAn^{n-}(\text{р-р})$$

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

т.к. $[Kt_mAn_m] = \text{const}$, то $K_{\text{равн}} \cdot [Kt_mAn_m] = \text{const} = K_s$,

где K_s – константа растворимости, зависящая от природы малорастворимого электролита, растворителя и температуры.

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

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.

- Сравнивать растворимость соединений по значениям Ks <u>можно только</u> в том случае, если электролиты дают при ионизации одинаковое число ионов. Например, <u>нельзя,</u> сравнивать AgCl и Ag_2SO_4, Ag_3PO_4.

- Сравнивать разнотипные электролиты можно только по их равновесной концентрации в насыщенном растворе, которую часто называют молярной растворимостью (S).

Взаимосвязь Ks и растворимости S:

Растворимость малорастворимого электролита Kt_nAn_m (S, моль/л), т.е. молярность его насыщенного раствора, можно вычислить, зная величину Ks, для этого вещества, по уравнению:

$$S = \frac{\sqrt[n+m]{K_S(Kt_nAn_m)}}{n^n \cdot m^m}$$

Где

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

Примеры:

а) бинарный электролит AB (AgCl)

$$\overset{S}{AB_{тв}} \rightleftarrows \overset{S}{A^+_{р-р}} + \overset{S}{B^-_{р-р}}$$

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

Взаимосвязь Ks и растворимости S:

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

$$\overset{S}{A_2B_{тв}} \rightleftarrows \overset{2S}{2A^+_{р-р}} + \overset{S}{B^{2-}_{р-р}}$$

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

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

$$\overset{S}{A_3B_{тв}} \rightleftarrows \overset{3S}{3A^+_{р-р}} + \overset{S}{B^{3-}_{р-р}}$$

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

Задача 1.

Справочная величина

$$S(Ca_3(PO_4)_2) = \sqrt[3+2]{\frac{2 \cdot 10^{-29}}{3^3 \cdot 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{2 \cdot 10^{-29}}{1{,}08 \cdot 10^2}} = \sqrt[5]{0{,}185 \cdot 10^{-30}} = 0{,}714 \cdot 10^{-6} = 7{,}14 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Условия смещения гетерогенного равновесия

В соответствии **с** уравнением изотермы Вант-Гоффа: $\Delta G = RT\ln(\frac{\ddot{I}\ \tilde{n}}{\hat{E}})$

возможность смещения равновесия, т.е. образование или растворение осадка, определяется соотношением (при *T* = const) между

константой растворимости (K_S)

и

произведением концентраций ионов в растворе (Пс).

Использование произведения концентраций Пс вместо произведения активностей ионов (Па) возможно при условии, что электролит является малорастворимым (*Ks*«1) и другие ионы в растворе отсутствуют.

Условия смещения гетерогенного равновесия

Из уравнения изотермы следует, что условие

- **Пс > *Ks* – соответствует образованию осадка (*перенасыщенный раствор*);**
- **Пс < *Ks* – соответствует растворению осадка (*ненасыщенный раствор*);**
- **Пс = *Ks* система находится в состоянии равновесия (ΔG=0), т.е. образуется насыщенный раствор.**

Насыщенный раствор – термодинамически устойчивая равновесная система, характеризующаяся равенством скоростей растворения и кристаллизации $\left(\vec{\upsilon}_{раствор} = \overleftarrow{\upsilon}_{кристал}\right)$.

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

$\vec{\upsilon}_{раствор} < \overleftarrow{\upsilon}_{кристал}$, а $\Pi_c > K_s$.

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

$$\vec{\upsilon}_{раствор} > \overleftarrow{\upsilon}_{кристал}, \quad \Pi_c = c^n(Kt^{m+})c^m(An^{n-}) < K_s$$

Влияние различных факторов на полноту осааждения 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 HC1 или KC1, 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 осааждения 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 совершено 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 осааждения осадков и их растворение

Полнота осаждения **данных** ионов зависит от следую**щих** факторов.

- 1. Осаждение будет **тем** полнее, чем менее растворимо соединение, в виде **которого** осаждается данный ион.
- 2. При осаждении какого-либо иона обычно употребляют полуторакратный 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 осааждения 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:

I стадия $Ca^{+2} + HPO_4^{2-} = CaHPO_4$ $K_s = 2{,}7 \cdot 10^{-7}$

II стадия $3CaHPO_4 + Ca(OH)_2 = Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaHPO_4 + 2H_2O$

$K_s(Ca_4H(PO_4)_3) = 1{,}3 \cdot 10^{-47}$

III стадия $Ca_4H(PO_4)_3 + Ca(OH)_2 = Ca_5(PO_4)_3OH + H_2O$

$K_s(Ca_5(PO_4)_3)OH) = 1{,}6 \cdot 10^{-58}$

уменьшение K_s

$Ca_5(PO_4)_3OH$ – минеральная основа костной и зубной ткани (гидроксофосфат или гидроксоапатит)

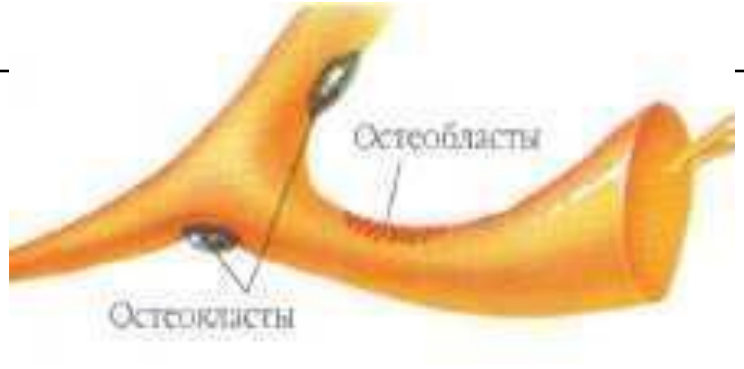
Или пентакальцийтрифосфатгидроксид.

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

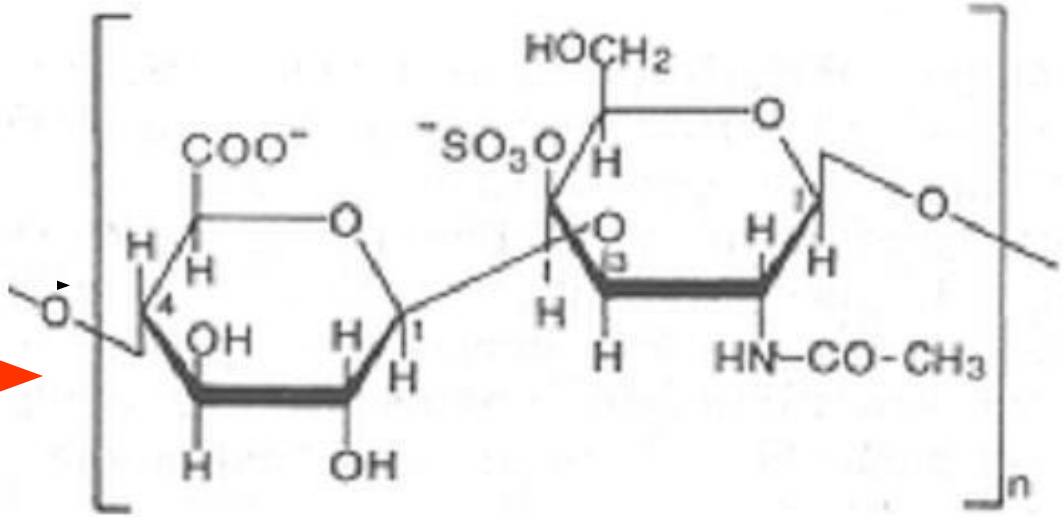
(апатит в переводе — неизвестный)

Химизм образования костной, зубной ткани.

Формирование костной ткани в остеобластах происходит в результате контролируемого белком-коллагеном процесса кристаллизации $Ca_5(PO_4)_3OH$ из ионов кальция и фосфатов и при участии гетерополисахаридов – хондроитинсульфатов (кислые мукополисахариды).

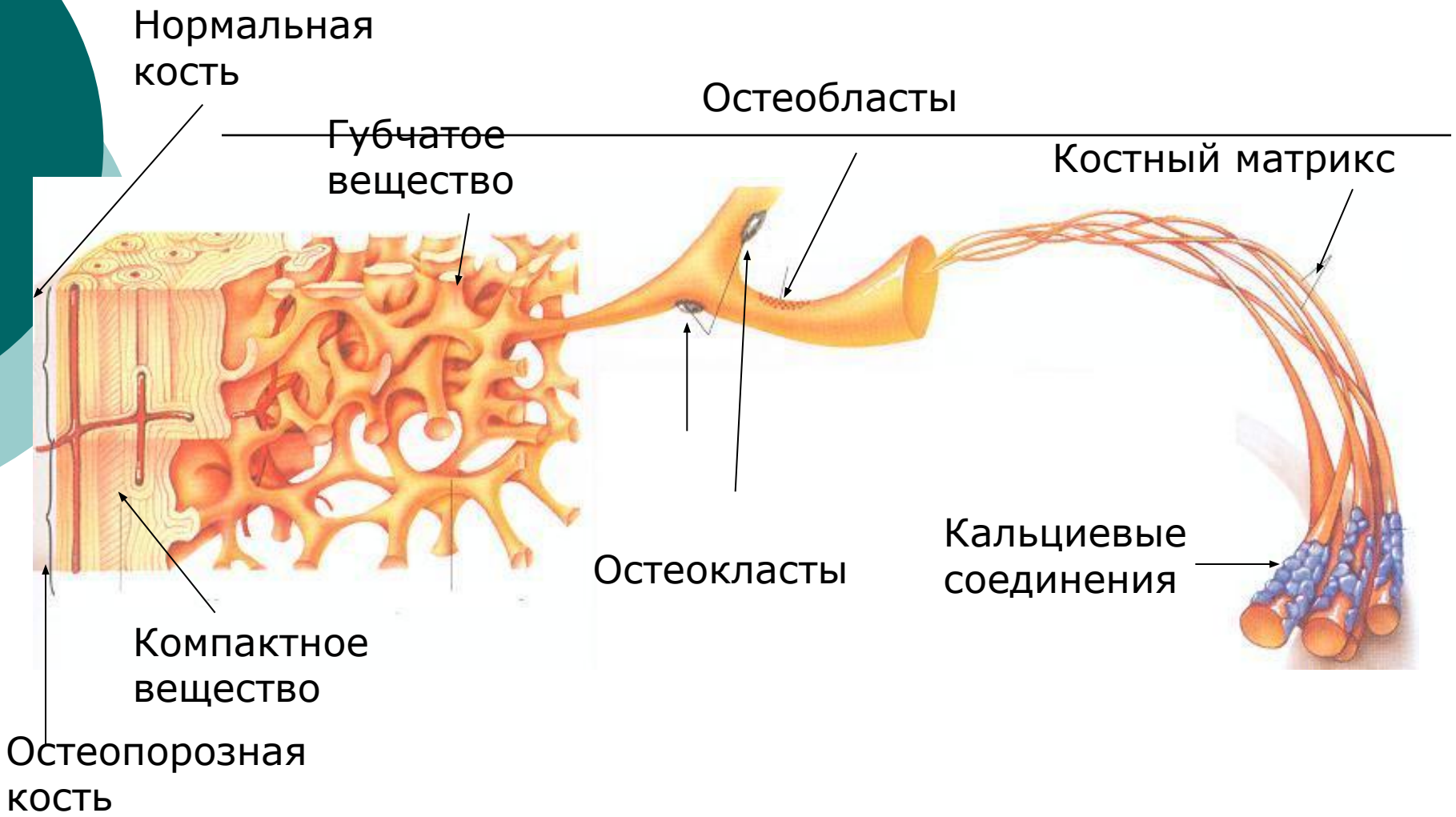


Хондроитин-4-сульфат
(встречается также 6-сульфат)



β-Глюкуроновая кислота

N-ацетилгалактоз - аминсульфат


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 $Ca_3(PO4)_2$; происходит в более кислотной среде в остеокластах.

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

$$Ca_5(PO_4)_3OH+2H^+ \rightarrow Ca_4H(PO_4)_3+Ca^{2+}+H_2O$$

При большой кислотности среды происходит ее полный распад:

$$Ca_5(PO_4)_3OH+ 7H^+ \rightarrow 3H_2PO_4^- + 5Ca^{2+} + H_2O$$

- 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 pH = 8,3), повышенная концентрация фосфат-анионов, образующихся при гидролизе сложных эфиров фосфорной кислоты, углеводов, аморфного $Ca_3(PO_4)_2$, более растворимого, чем гидроксоапатит.

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 $Ca_5(PO_4)_3F$.
- 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 $pH_{мочи} < 7$ 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:

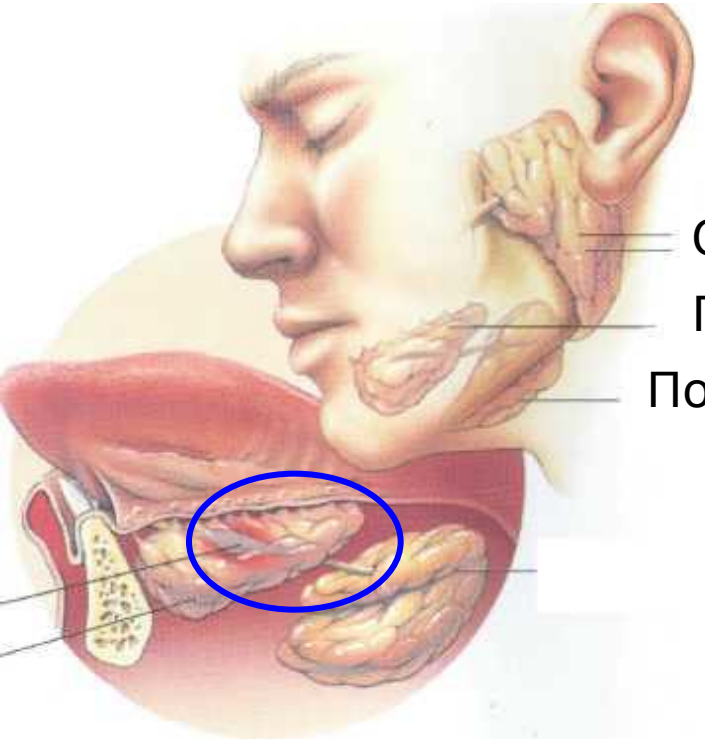
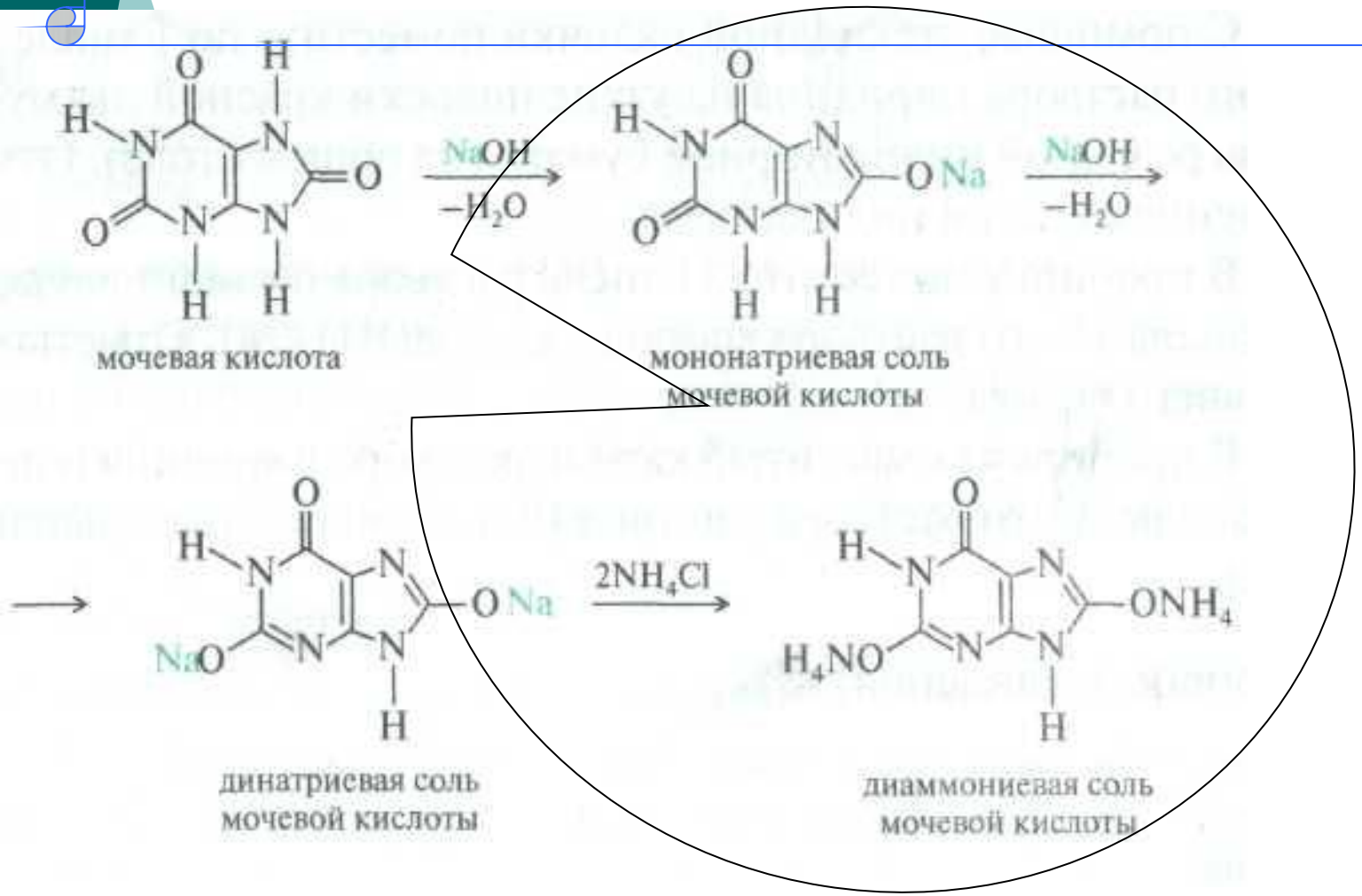


Рис. Закупорка подчелюстной железы

Рис. Твердые назубные отложения (зубной камень)

Подагра - реакция

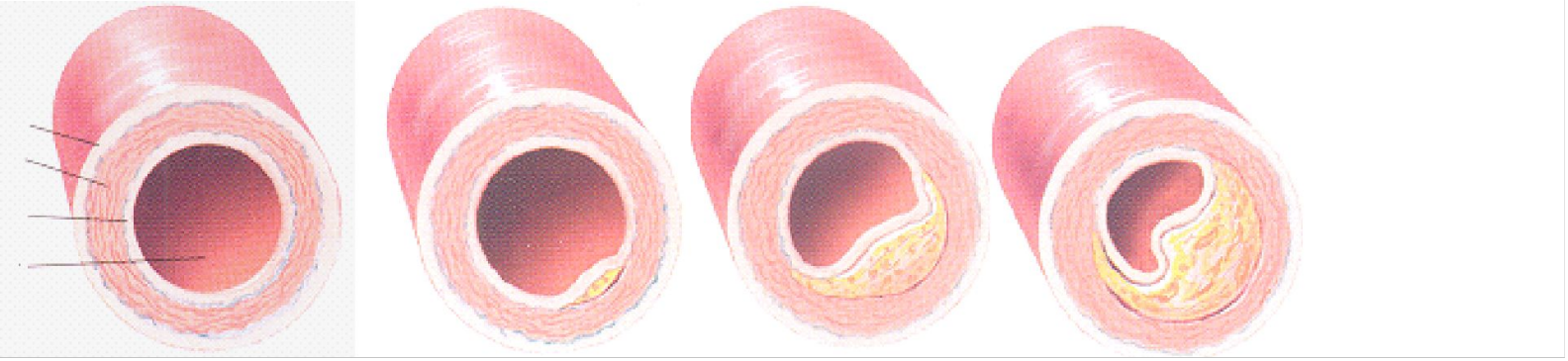
Мононатриевая соль и аммониевые соли мочевой кислоты трудно растворяются в воде и при нарушениях обмена откладываются в суставах (подагра), а также образуются в мочевых камнях



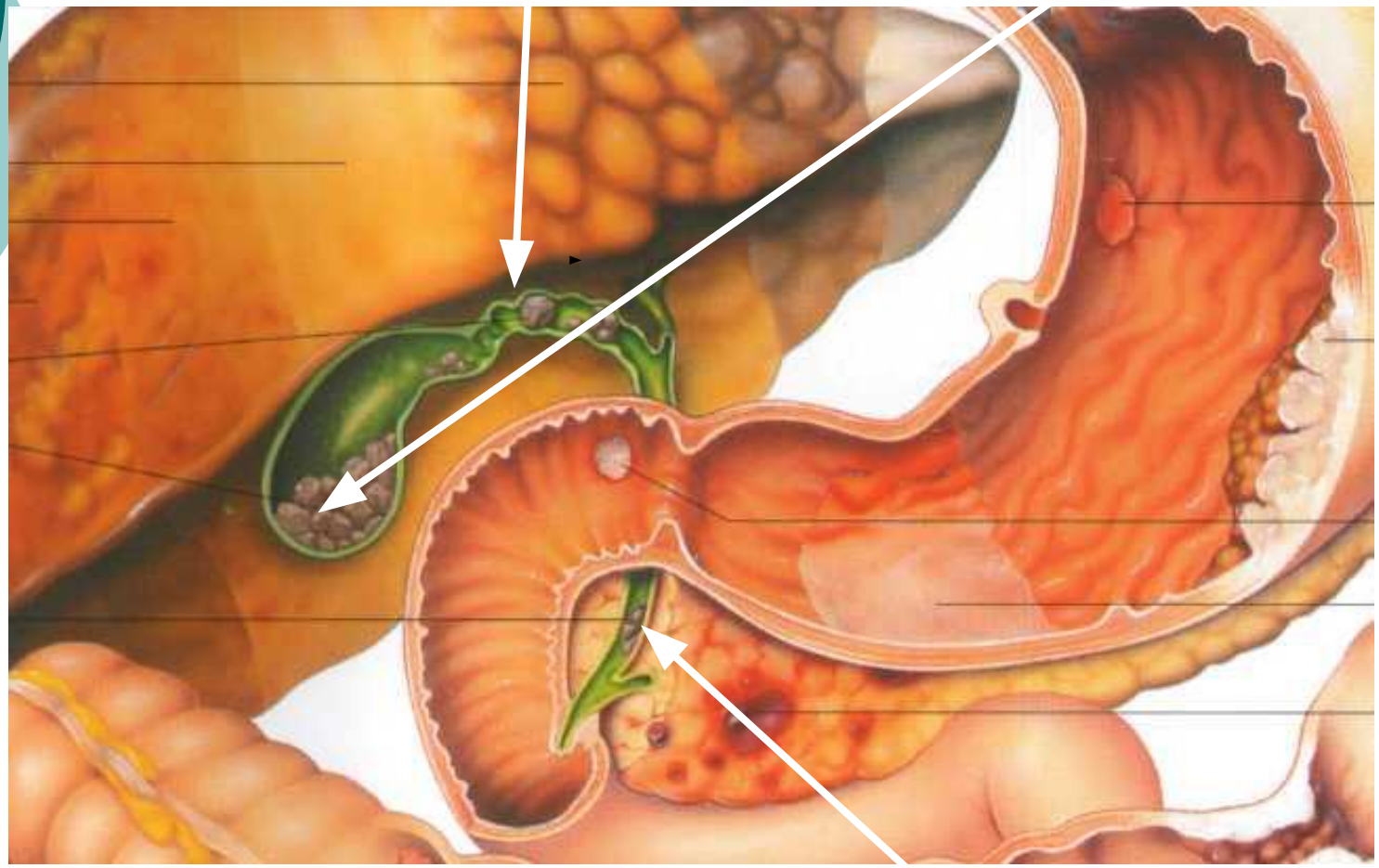
Подагра -рисунок

Кальциноз сосудов

Норма

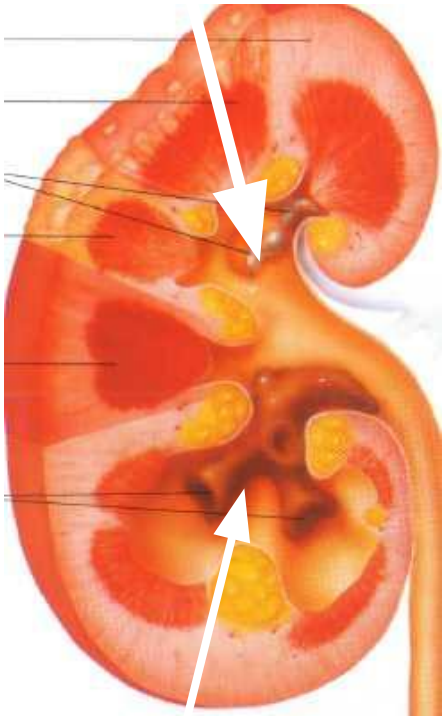


Желчные конкременты в: желчном протоке и желчном пузыре

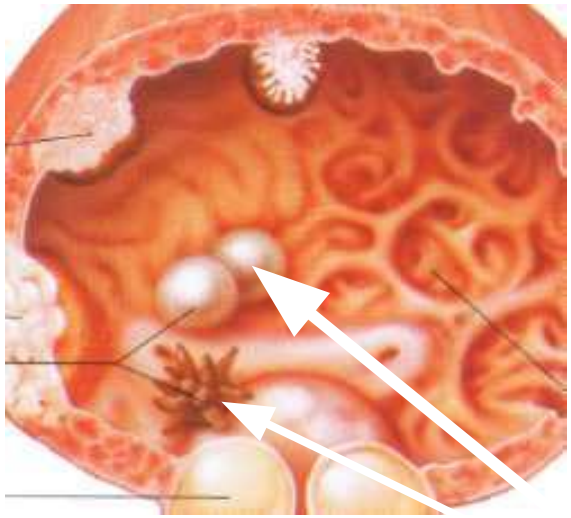


Желчный конкремент в общем желчном протоке

Множественные почечные конкременты



Коралловидный конкремент



Конкременты в мочевом пузыре

МОДУЛЬ 2

Комплексные соединения

Актуальность

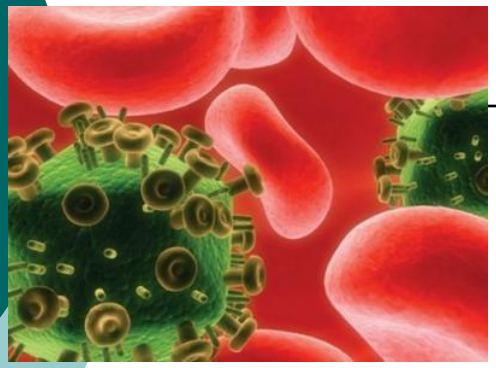
- **Комплексные соединения составляют** наиболее обширный и разнообразный класс химических соединений.
- В живых организмах присутствуют комплексные соединения биогенных металлов с белками (хлорофилл-комплекс Mg^{2+}, гемоглобин-комплекс Fe^{2+}), витаминами (B_{12} –комплекс Co^{2+}) и др. веществами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

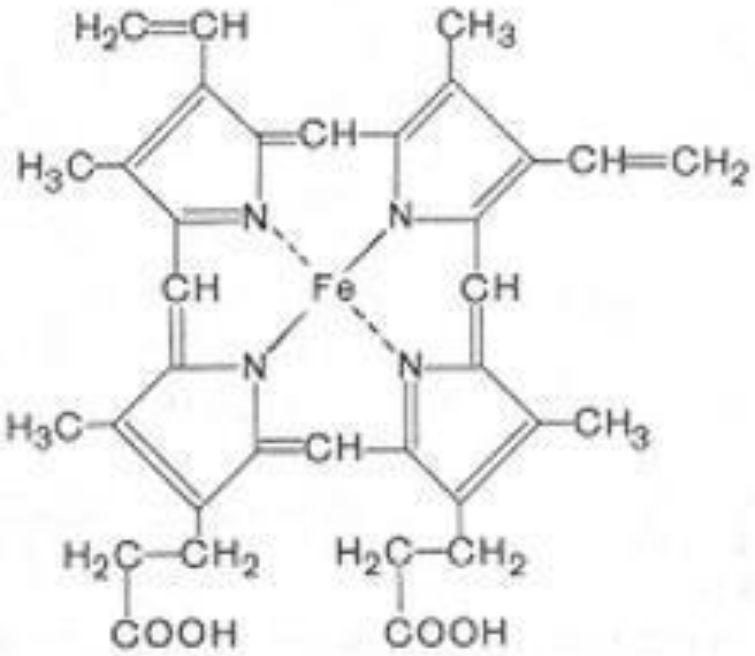
- Часто при получении лекарственных препаратов на основе фармакологически активных комплексных соединений удается понизить токсичность, как металла, так и лигандов, связанных в комплексе, и модифицировать в желаемом направлении биологическую активность.

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

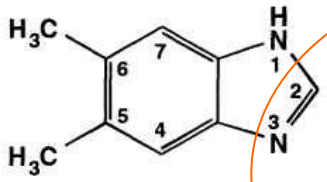
Представления о строении биокомплексных соединений

Гемоглобин

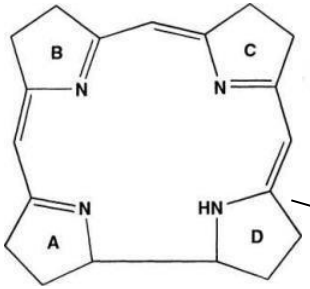


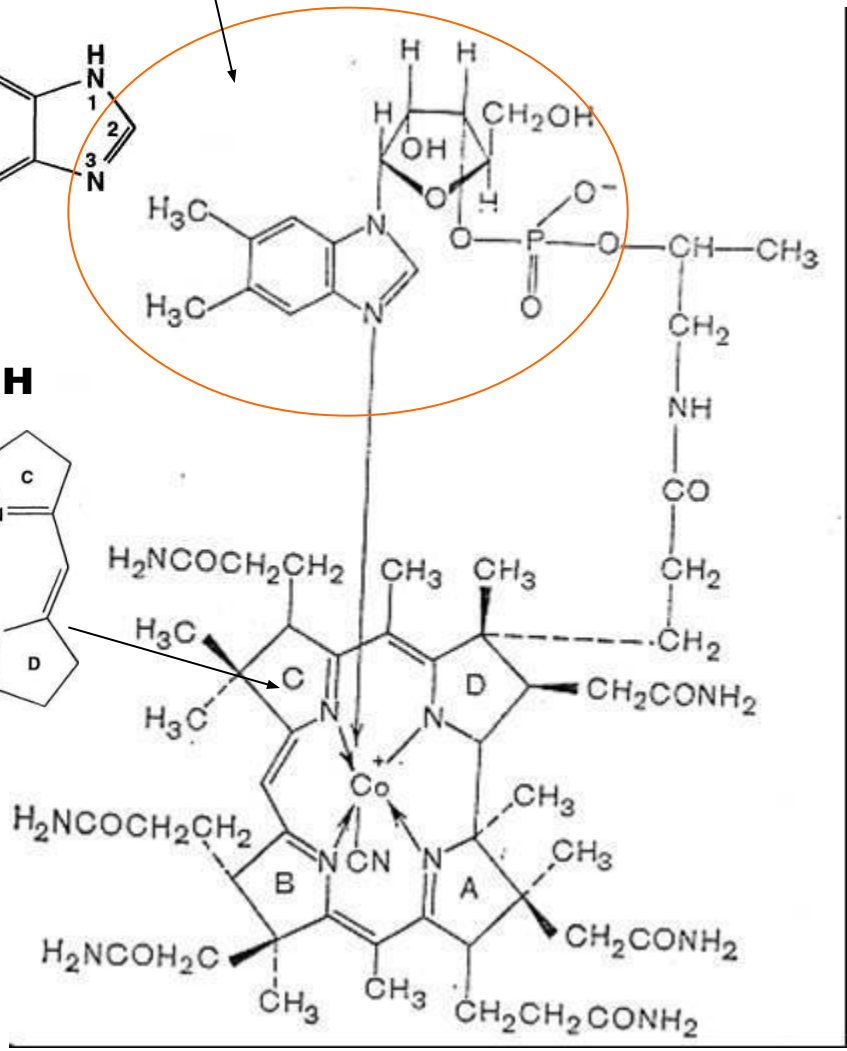


5,6-диметилбензимидазолриботид



Коррин

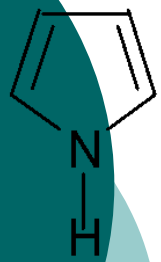




Витамн B12

Все цитохромы представляют собой гемопротеины.

5. Цитохромы



Пиррол

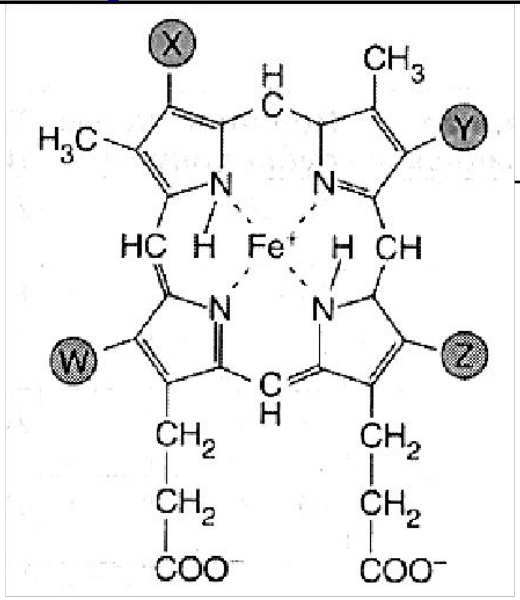
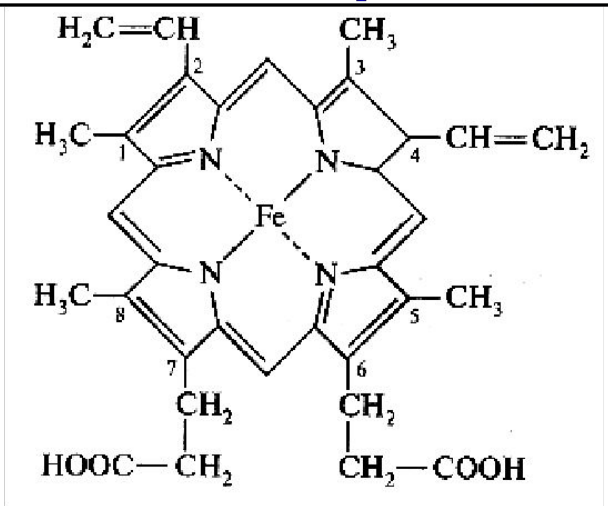


Рис. Простетическая группа цитохромов. Вся молекула, включая атом железа и тетрапиррольное кольцо, называется группой гема. Во время окислительно-восстановительного цикла атом железа поочередно принимает состояние Fe^{2+} (восстановленная форма - ферро)и Fe^{3+} (окисленная форма – ферри). Различные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

Сравнение гемма цитохрома b с гемами цитохромов *a* и *c*



Положение	Цитохромы *a*	Цитохромы *c*
1	То же	То же
2	—CH(OH)—CH₂—CH(CH₃)—(CH₂)₃—CH(CH₃)—(CH₂)₃—CH(CH₃)—CH(CH₃)—	—CH(S—белок)—CH₃
3	То же	То же
4	» »	—CH(S—белок)—CH₃
5	—H	То же
6	То же	» »
7	» »	» »
8	—C(H)=O	» »

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:

K_3 $[Fe(CN)_6]$

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 электростатическогого 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 [AI(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 случает компенсирует катион К+, находящиеся во внешней координационной сфере.

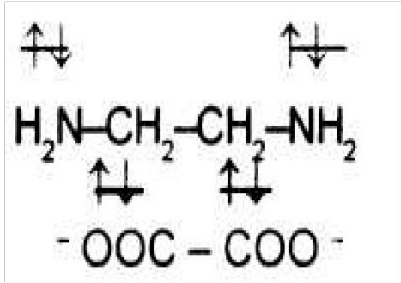
Классификация лигандов

- 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:**:

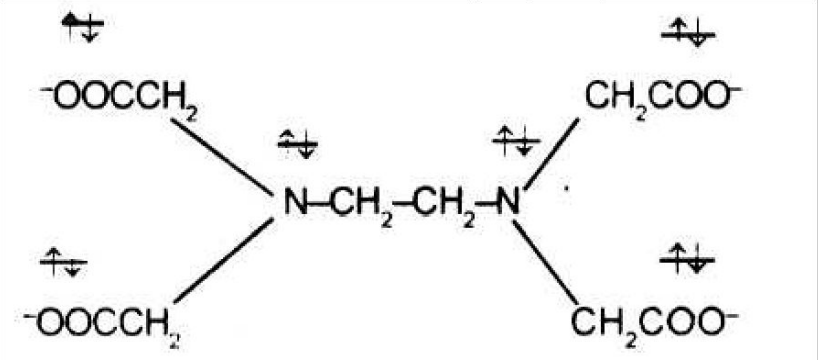
- 1) К монодентатным *относятся анионы* F-, CI-, Вг-, I-, H-, CN-, NO-, SCN- и т.д., нейтральные молекулы (NH3, амины, например, первичные RNH_2 (R — органический радикал), молекулы воды и т. д.), имеющие только один донорный атом.
- 2) К бидентатным лигандам относятся молекулы или ионы, содержащие две функциональные группы, способные быть донором двух электронных пар. Например,

Молекула этилендиамина



Дианион щавелевой кислоты

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-, бромо-, 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 $[CrCI_2(H_2O)_4]^+$- 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:	$[Al(H_2O)_6]Cl_3$	хлорид гексааквaалюминия(III)
	$[Zn(NH_3)_4]Cl_2$	хлорид тетраамминцинка(II)
Анионные:	$K[Al(OH)_4]$	тетрагидроксоалюминат(III) калия
	$K_4[Fe(CN)_6]$	гексацианоферрат(II) калия
Нейтральные:	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	дихлородиамминплатина(II)
	$[Ni(CO)_4]$	тетракарбонилникель(0)

- Комплексное соединение $[Pt(NH_3)_2CI_2]$ внешней сферы не имеет и заряд комплекса равен 0.

2. *По принадлежности комплексного соединения к определенному классу соединений*

Кислоты	Основания	Соли	Неэлектролиты
$H[AuCl_4]$	$[Ag(NH_3)_2]OH$	$[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
$H_2[SiF_6]$	$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$	$Na_3[AlF_6]$	$[Ni(CO)_4]$

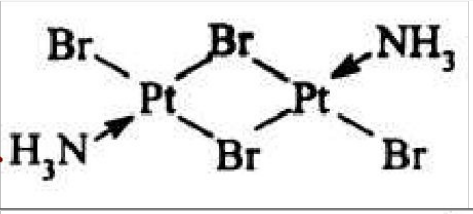
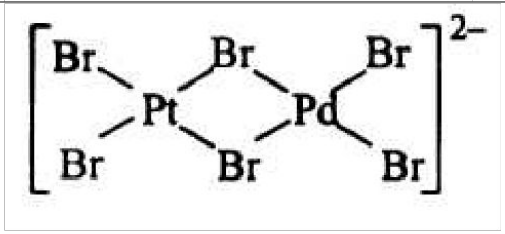
Есть и вещества, не диссоциирующие на ионы, т.е. неэлектролиты

. *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.).

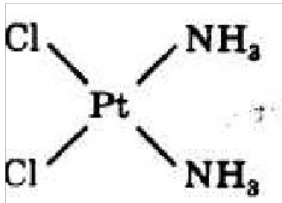
4. *По внутренней структуре комплекса:*

- моноядерные – если комплекс содержит только один атом металла – комплексообразователя (пример, $PdCI_4$ – имеет один атом палладия);
- многоядерные или полиядерные – если он содержит два или более атомов металла (комплекс платины $[Pt_2(NH_3)_2CI_4]$ – содержащий два атома платины.

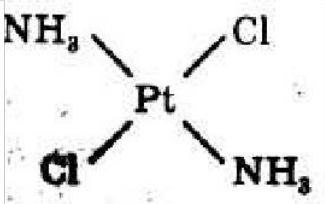
Если полиядерные комплексы содержат атомы металла одинаковой химической природы, то они называются *гомометаллическими:*	
Если же в полиядерном комплексе имеются атомы металла-комплексообразователя разной химической природы, то такие комплексы называются *гетерометаллическими.* Так, из двух биядерных 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.

.



цис-изомер



транс-изомер

Геометрические изомеры комплексных соединений отличаются не только по физическим и химическим свойствам, но и биологической активностью. Цис- изомер $Pt(NH_3)_2Cl_2$ 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 по внутренней сфере, связаны с центральным атомом значительно прочнее и отщепляются лишь в небольшой степени (. Обратимый распад внутренней сферы комплексного соединения носит название в т о р и ч н о й диссоциации (протекает по типу слабых электролитов). Например, диссоциацию комплекса $[Ag(NH_3)_2]Cl$ имеет вид:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- \text{ — первичная диссоциация}$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3 \text{ — вторичная диссоциация}$$

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

Диссоциация ионов $[Ag(NH_3)2]^+$, согласно приведенному выше уравнению, как и диссоциация всякого слабого электролита, подчиняется закону действия масс и может быть охарактеризована соответствующей константой равновесия, называемой к о н с т а н т о й н е с т о й к о с т и комплексного иона:

$$K_{нест} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$$

С учетом активности ионов уравнение констант нестойкости принимает следующий вид:

$$\frac{a_{Ag^+} \cdot a^2_{CN^-}}{a_{[Ag(CN)_2]^-}} = K_{a\,[Ag(CN_2)]^-}$$

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

$[Ag(NO_2)_2]^-$	$[Ag(NH_3)_2]^+$	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$[Ag(CN)_2]^-$
$1{,}3\cdot10^{-3}$	$6{,}8\cdot10^{-8}$	$1\cdot10^{-13}$	$1{,}1\cdot10^{-21}$

наиболее устойчив комплекс $[Ag(CN)_2]^-$, а наименее устойчив — $[Ag(NO_2)_2]^-$.

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:

$$[CdCN]^+ \rightleftarrows Cd^{2+} + CN^-, \qquad K_1 = \frac{[Cd^{2+}] \cdot [CN^-]}{[Cd(CN)]^+} = 6{,}6 \cdot 10^{-6}$$

$$[Cd(CN)_2] \rightleftarrows [CdCN]^+ + CN^-, \quad K_2 = \frac{[CdCN^+] \cdot [CN^-]}{[Cd(CN)_2]} = 3{,}8 \cdot 10^{-5}$$

$$[Cd(CN)_3]^- \rightleftarrows [Cd(CN)_2] + CN^-, \quad K_3 = \frac{[Cd(CN)_2] \cdot [CN^-]}{[Cd(CN)_3]^-} = 4{,}8 \cdot 10^{-5}$$

$$[Cd(CN)_4]^{2-} \rightleftarrows [Cd(CN)_3]^- + CN^-, \quad K_4 = \frac{[Cd(CN)_3]^- \cdot [CN]}{[Cd(CN)_4]^{2-}} = 6{,}4 \cdot 10^{-4}$$

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

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

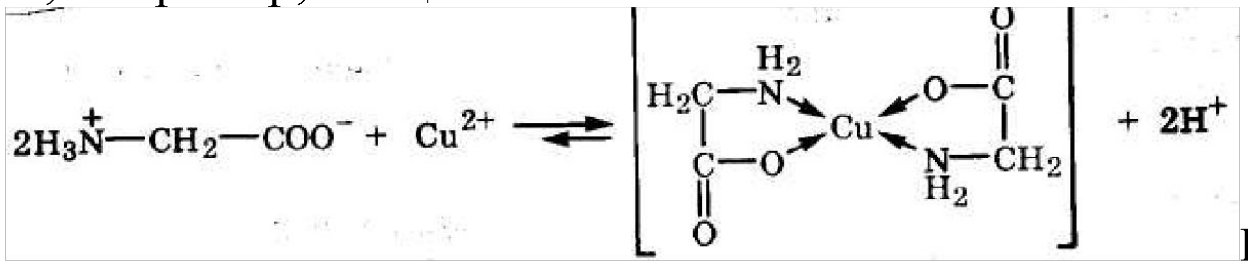
Для комплексов кадмия с цианид-ионами:

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

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. =5,6·10^{-16}

Конкуренция за лиганд или за ион-комплексообразователь

- 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
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.	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.

Основные понятия

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