

ТЕМА 10. Химия координационных (комплексных) соединений.

Цель занятия:

Формирование знаний строения, особенностей химической связи и свойств комплексных соединений как основы для понимания деятельности в организме металлоферментов, механизма терапевтического действия комплексонов и комплексонометрического анализа медицинских и санитарно-гигиенических объектов.

Задачи занятия:

- 1) В процессе занятия необходимо сформировать и развить знания:
 - основных положений координационной теории Вернера;
 - классификации и номенклатура КС;
 - комплексообразующей способности s-, p-, d-элементов;
 - о равновесных процессах, протекающих в растворах КС;
 - о строении металлоферментов и других биоконкомплексных соединений;
 - химизма токсического действия тяжелых металлов;
 - основных принципов хелатотерапии.
- 2) Сформировать умения:
 - составления координационных формул КС по названию соединения и наоборот;
 - составления уравнений диссоциации и записи константы нестойкости КС и константы устойчивости КС;
 - определения заряда комплексообразователя в КС и заряда комплексного иона;
 - получения комплексных соединений в лаборатории.
- 3) Развить практические умения обращаться с лабораторным оборудованием, проводить химический эксперимент, соблюдая правила техники безопасности.
- 4) Воспитать ценностное отношение к химическим объектам.

Мотивационная характеристика необходимости изучения темы:

Комплексные соединения выполняют разнообразные биологические функции. Так, для жизнедеятельности человеческого организма уникальное значение имеет природный комплекс ионов железа с белком - гемоглобин, осуществляющий перенос кислорода от легких к тканям. В жизни растений огромную роль играет хлорофилл-комплексное соединение магния, благодаря которому растения превращают оксид углерода IV и воду в сложные органические вещества (крахмал, сахар, и др.). Ион Cu^{2+} входит в состав нескольких важных ферментов - участников биологического окисления. Комплексные соединения кобальта значительно повышают интенсивность белкового обмена, регулируют состав крови. Металлсодержащие ферменты - это в подавляющем большинстве комплексные соединения с высокой специфичностью ионов металлов, среди которых, кроме упомянутых выше, чаще других встречаются ионы цинка,

молибдена, марганца. В целом катионы почти всех металлов находятся в живых организмах в виде комплексных соединений.

Загрязнение окружающей среды соединениями элементов - тяжелых металлов: ртути, свинца, кадмия, хрома, никеля - может приводить к отравлению. Ядовитость или токсичность таких соединений во многих случаях объясняется тем, что эти ионы вытесняют ионы биогенных металлов (Fe, Zn, Cu, Co) из комплексов с биоорганическим лигандом (например, порфирином). Устойчивость образуемых при этом комплексных соединений обычно выше, они накапливаются в организме, в результате чего нормальная жизнедеятельность организма нарушается и начинается токсикоз.

Комплексные соединения широко используются в медицинской практике. В виде комплексов с белками в организм вводят различные металлы (микроэлементы). Комплексные препараты платины используются как противораковые препараты. Необходимо учитывать, что эффективность многих лекарственных препаратов в организме изменяется, поскольку они образуют прочные комплексы с белками крови.

Свойство ионов металлов образовывать прочные связи с серосодержащими лигандами используется при подборе лекарств, применяемых при отравлениях. Такие лекарства имеют общее название антидоты. Например, унитиол широко используется при отравлении мышьяком, ртутью, кадмием, свинцом, хромом, кобальтом и некоторыми радиоактивными элементами. В качестве антидотов используются в медицинской практике также комплексоны (этилендиаминтетрауксусная кислота - трилон А и ее натриевая соль - трилон Б). Действие комплексонов основывается на том, что выступая в роли лигандов они образуют более прочные комплексы с ионами металлов, чем комплексы этих же ионов с серосодержащими группами белков, ферментов, аминокислот. Образующиеся комплексы в организме не разрушаются и легко выводятся через почки. Комплексоны используются также в качестве стабилизаторов при консервировании крови, для растворения камней в почках, печени и желчном пузыре.

Широко используются комплексоны для количественного определения катионов многих металлов, в том числе и биологических объектах (комплексонометрия). С сущностью этого метода и его возможностями Вы ознакомитесь при изучении темы "Основы количественного анализа".

Полученные на занятии знания будут использоваться при дальнейшем изучении химии, фармакологии, терапии, токсикологии и др.

Вопросы для самоподготовки:

Решить задачи №№717, 718, 723, 724, 736. (См. Н.Л.Глинка "Задачи и упражнения по общей химии").

Ознакомиться с решением типовых задач (см. Н.Л.Глинка "Задачи и упражнения по общей химии" гл. IX.1, примеры 1, 2; гл. IX.2, примеры 1,2; гл. IX.3, пример 1).

Вопросы для аудиторного контроля знаний:

Современные представления о природе химической связи. Понятие о методе валентных связей. Представление о методе молекулярных орбиталей. Трехмерное строение молекул. Дипольные моменты и полярность молекул. Межмолекулярные взаимодействия. Водородная связь.

Координационная теория Вернера. Классификация и номенклатура комплексных соединений. Внутриккомплексные соединения. Хелаты. Реакции комплексообразования. Константы нестойкости и устойчивости комплексов. Разрушение комплексных соединений. Характер связи в комплексах с точки зрения метода валентных связей. Комплексообразующая способность s-, p- и d-элементов. Дентатность лигандов. Биолиганды. Применение комплексных соединений в медицине. Цитотоксическое действие комплексов платины.

Тесты для проверки уровня знаний:

1. Определите координационное число золота в соединении $[\text{Au}(\text{5-диазоурацил})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, применяемого в лечении туберкулеза.
а) 3; б) 4; в) 5; г) 2
2. Трихлоротриаммин(III)родий вызывает вытягивание клеток E_{coli} . Укажите формулу этого соединения.
а) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$, б) $[\text{Rh}(\text{NO}_3)_3\text{Cl}_3]$, в) $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_3]$, г) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$.
3. Какое из приведенных выражений является выражением константы нестойкости соединения $[\text{Ir}(\text{NR}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$, являющегося синтетической моделью переносчиков кислорода?
а) $\frac{[\text{Ir}^+][\text{NR}_3]^2[\text{CO}][\text{Cl}^-]}{[[\text{Ir}(\text{NR}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]]}$, б) $\frac{[\text{Ir}^+][\text{NR}_3]^2[\text{CO}]}{[[\text{Ir}(\text{NR}_3)_2(\text{CO})]^+]}$,
в) $\frac{[\text{Ir}^+][\text{NR}_3][\text{CO}][\text{Cl}^-]}{[[\text{Ir}(\text{NR}_3)(\text{CO})]^+]}$, г) $\frac{[[\text{Ir}(\text{NR}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]]}{[\text{Ir}^+][\text{NR}_3]^2[\text{CO}][\text{Cl}^-]}$
4. Может ли в стандартных условиях протекать в прямом направлении реакция:
 $[(\text{глицин}) \cdot \text{Fe}]^{2+} + \text{салициловая кислота} \leftrightarrow [(\text{салициловая кислота})\text{Fe}]^{2+} + \text{глицин}$, если константы нестойкости комплексов Fe^{2+} с глицином и салициловой кислотой равны соответственно $5 \cdot 10^{-5}$ и $6,2 \cdot 10^{-6}$? Как изменяется энергия Гиббса в этом процессе?
а) да, $\Delta G^\circ > 0$; б) да, $\Delta G^\circ < 0$; в) нет, $\Delta G^\circ > 0$; г) нет, $\Delta G^\circ < 0$.
5. Сколько осадка образуется при действии на раствор, содержащий 0,1 моль соединения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_4]\text{Cl}$, избытка раствора нитрата серебра? Запишите уравнение реакции.
а) 14,35 г б) 28,7 г в) 43,05 г г) 0,1435 г.

Учебно-исследовательская работа (УИРС):

"Получение комплексных соединений"

Цель работы. Приобрести навыки получения комплексных соединений.

Задание 1. Получение внутрикомплексного оксалата железа (III)

В 2 пробирки внесите по 3 капли раствора хлорида железа (III). Одну из пробирок оставьте в качестве контрольной. Во вторую пробирку добавьте 3 капли раствора щелочи. К образовавшемуся осадку добавьте 12 - 15 капель раствора щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Что наблюдается? В обе пробирки добавьте 1 - 2 капли раствора роданида калия KCNS . Что наблюдается? Запишите уравнения реакций:

- а) образования гидроксида железа(III);
- б) образования внутрикомплексного оксалата железа (III);
- в) Образования роданида железа (III) (имеет кроваво-красный цвет).

Ответьте на вопросы:

- 1. В какой пробирке роданид железа (III) не образовался? Почему?
- 2. Какой комплекс железа $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ или $\text{Fe}(\text{HC}_2\text{O}_4)_3$ - более прочный?
- 3. Константа нестойкости какого из этих комплексов меньше?

Задание 2. Получение гексаамминникеля (II) сульфата

К 3 каплям раствора сульфата никеля (II) добавляйте по каплям раствор аммиака до растворения выпадающей в осадок основной соли.

Запишите уравнения реакций:

- а) Образования гексаамминникеля (II) сульфата.
- б) Первичной и вторичной диссоциации комплексного соединения.
Напишите выражение константы нестойкости данного комплекса; выпишите из справочника её численное значение. Какую информацию содержит это число?

Задания для самостоятельной работы:

- 1. Приведите несколько примеров биоконкомплексных соединений, содержащих железо, кобальт, цинк.
- 2. Составьте формулы комплексных соединений:
 - а) гексацианокобальтат(III) гексаамминкобальта(III);
 - б) калия бромопентанитроплатинат(IV);
 - в) пентаамминтиоционатокобальта(III) нитрат.

Укажите внутреннюю и внешнюю координационную сферу; центральный ион и степень его окисления; лиганды; их число и дентантность; характер связей. Напишите уравнение реакции диссоциации в водном растворе и выражение для константы нестойкости (устойчивости).

Приведите примеры веществ, которые используются для выведения ионов металлов из организма.

3. Приведите принципы, на которых основана хелатотерапия.
4. В чем заключается причина токсичности соединений тяжелых металлов?
5. Приведите примеры комплексных соединений, являющихся неэлектролитами; солями, в состав которых входит комплексный анион, комплексный катион.
6. По какому признаку комплексное соединение относят к хелатным? Приведите примеры хелатных и нехелатных комплексных соединений.
7. С чем связана цитотоксическое действие препаратов платины?
8. В аналитической и медицинской практике используется лиганд ЭДТА (этилендиаминтетраацетат) и его соль $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ (трилон-Б). С какими катионами: $\text{Co}^{3+}(1)$; $\text{Mg}^{2+}(2)$; $\text{Fe}^{2+}(3)$; $\text{Fe}^{3+}(4)$ – он образует менее прочное комплексное соединение? Расположить комплексы по убыванию их прочности. $K_{\text{н1}} = 2,51 \cdot 10^{-41}$, $K_{\text{н2}} = 7,59 \cdot 10^{-10}$, $K_{\text{н3}} = 6,31 \cdot 10^{-15}$; $K_{\text{н4}} = 5,89 \cdot 10^{-25}$.

Список литературы:

Основная:

1. Общая химия: учебное пособие / С.В.Ткачѳв, В.В.Хрусталѳв. – Минск: Вышѳйшая школа, 2020. – гл.3.
2. Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для студентов мед., биол., агрон., ветеринар., экол. вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд; под ред. Ю. А. Ершова. – 10-е изд., перераб. и доп. - Москва: Юрайт, 2014. -гл.4 (4.8);
3. Общая и бионеорганическая химия : пособие для студентов учреждений высш. образования, обучающихся по специальностям: 1-79 01 01 «Лечебное дело», 1-79 01 02 «Педиатрия», 1-79 01 07 «Стоматология», 1-79 01 08 «Фармация» / В. П. Хейдоров [и др.] ; М-во здравоохранения Республики Беларусь, УО «Витебский гос. ордена Дружбы народов мед. ун-т» ; под ред. В. П. Хейдорова. - Витебск : [ВГМУ], 2023. – глава 10.

Дополнительная:

1. Болтromeюк, В.В. Общая химия: пособие для студентов обучающихся по специальностям 1-79 01 01 «Лечебное дело», 1-79 01 02 «Педиатрия», 1-79 01 04 «Медико-диагностическое дело», 1-79 01 05 «Медико-психологическое дело», 1-79 01 06 «Сестринское дело» / В.В. Болтromeюк. – Гродно: ГрГМУ, 2020. – 576 с.

