

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ
СУМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к практическим занятиям по темам:

«Окислительно-восстановительные реакции
и их роль в процессах жизнедеятельности»,
«Комплексные соединения в природе и медицине»
по курсу “Бионеорганическая, физколлоидная и
биоорганическая химия”

для студентов специальности 7.110101
«Лечебное дело» дневной формы обучения

I ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ И ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССАХ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) широко распространены в природе, имеют большое значение в физиологии человека, животных и растений и применяются в клинических, санитарно-гигиенических исследованиях. С ОВР связаны дыхание и обмен веществ, гниение и брожение, фотосинтез и нервная деятельность живых организмов.

Окислительно-восстановительные процессы играют исключительно важную роль в живых системах: снабжают их энергией, необходимым строительным материалом и участвуют в механизмах биорегуляции.

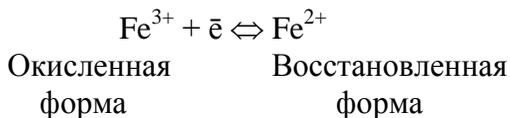
Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются **окислительно-восстановительными (ОВР)**. Под степенью окисления понимают тот условный заряд атома, который вычисляют, исходя из предположения, что молекула состоит только из одноатомных ионов.

Реакции окисления и восстановления протекают одновременно: если один элемент, участвующий в реакции, окисляется, то другой должен восстанавливаться.

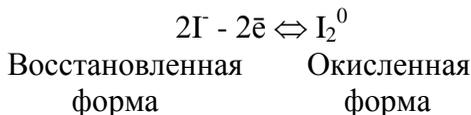
Окислитель – это вещество, содержащее элемент, который принимает электроны и понижает степень окисления. Окислитель в результате реакции восстанавливается. Так, в реакции

$2\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_3^{1-} + 2\text{K}^+\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2^0 + 2\text{Fe}^{2+}\text{Cl}_2^- + 2\text{K}^+\text{Cl}^-$

окислителем является ион Fe^{3+} :



Восстановитель – вещество, содержащее элемент, который отдает электроны и повышает степень окисления. Восстановитель в результате реакции окисляется. Восстановителем в данной реакции является ион Γ^- :



Приведенные отдельно для окислителя и восстановителя уравнения называются **полуреакциями**. Окисленная (oxidation – окисление) и восстановленная (reduction – восстановление) формы, участвующие в полуреакции, составляют так называемую **редокс-пару**.

Соединения, содержащие атом какого-либо элемента в низшей степени окисления, могут быть только восстановителями, так как они способны отдавать электроны и повышать свою степень окисления. К ним относятся, например, металлы, галогенид-ионы, сульфиты, аммиак и др.

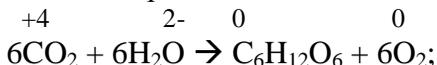
Соединения элемента в высшей степени окисления могут быть только окислителями, так как они способны принимать электроны и понижать свою степень окисления, например, HNO_3 , KMnO_4 , PbO_2 , Cr_2O_3 .

Соединения, в которых содержатся атомы элементов с промежуточными степенями окисления, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Например, сульфиты, нитриты, SO_2 , Co , MnO_2 и т.д.

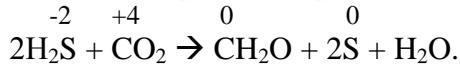
Окислительно-восстановительные реакции делятся на три группы:

1 Межмолекулярные, в которых степени окисления изменяют атомы разных молекул, например:

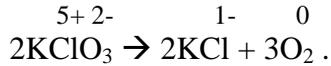
– фотосинтез зеленых растений



- фотосинтез некоторых бактерий

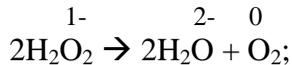


- 2 Внутримолекулярные, в которых изменяют степени окисления атомы, входящие в состав одной молекулы, например:

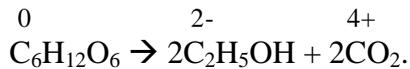


- 3 Диспропорционирование, в котором атом одного и того же элемента принимают и отдают электроны, например:

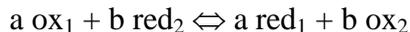
- эндогенное разложение пероксида водорода



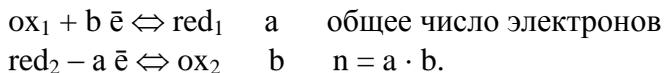
- спиртовое брожение глюкозы



В ОВР окислитель (ox_1) принимает n электронов, превращаясь в восстановленную форму (red_1), а восстановитель (red_2), отдает n электронов и окисляется в окисленную форму (ox_2)



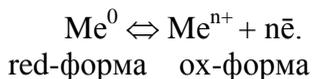
или в виде двух полуреакций



ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Возникновение окислительно-восстановительного потенциала φ можно рассмотреть на примере металлического электрода. Если металлическую пластинку опустить в воду, то металл частично растворяется в ней. Это известно с древности – бактерицидные свойства ионов серебра, переходящих в раствор при помещении серебряной пластинки в воду.

При растворении металла в воду переходят катионы металла, а свободные электроны остаются на металлической пластинке:



На границе металл – раствор устанавливается равновесный двойной электрический слой (ДЭС) (см.рис.1). Одна часть этого слоя находится на поверхности металла (отрицательно заряженная поверхность металла), а другая – в жидкости, прилегающей к поверхности (положительно заряженный раствор).

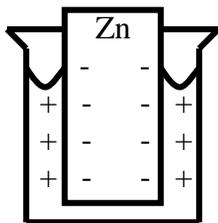


Рисунок 1 – Двойной электрический слой на границе металл-жидкость (диффузное строение слоя)

В результате образования ДЭС положительные и отрицательные заряды на границе металл-раствор обуславливают в области раздела возникновение разности потенциалов, которая в данной системе называется **электродным потенциалом φ** .

Условное обозначение такой системы $\text{Me} / \text{Me}^{n+}$, где вертикальной чертой отмечено наличие границы раздела твердая фаза – раствор. Система, в которой металл погружен в раствор собственной соли, называется **электродом, или полужлементом**.

Значение электродного потенциала φ , возникающего на границе металл – раствор, зависит от природы металла, активности ионов этого металла в растворе и температуры и выражается уравнением Нернста

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{\text{Me}^{n+}} \quad (1)$$

где $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ - стандартный электродный потенциал

при активности катионов Me^{n+} , равной 1 моль/л, и стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$); R – универсальная газовая постоянная; T – температура, K ; n – заряд потенциалопределяющих ионов металла; F – число Фарадея, равное 96500 кл/моль; $a_{\text{Me}^{n+}}$ - актив-

ность (концентрация) потенциалопределяющих ионов металла в растворе, моль/л.

Если ввести численные значения постоянных величин и перейти от натуральных логарифмов к десятичным, уравнение Нернста при стандартной температуре 298 К примет вид

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}], \quad (2)$$

где $[\text{Me}^{n+}]$ - концентрация ионов металла, моль/л.

СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Если в уравнении Нернста (2) активность потенциалопределяющих ионов в растворе равна 1 моль/л, то $\varphi = \varphi^0$, и тогда потенциал, кото-



рый возникает на металлической пластинке, находящейся в контакте с одноименными ионами в растворе, называется **стандартным (нормальным) электродным потенциалом**. Абсолютное значение электродного потенциала измерить или рассчитать невозможно, но можно определить его значения относительно какого-либо электрода, выбранного в качестве стандарта. Таким стандартным электродом сравнения служит водородный электрод, потенциал которого условно принят за нуль:

$\varphi = 0,0\text{В}$. Стандартный водородный электрод $2\text{H}^+/\text{H}_2$

представляет собой платиновую пластинку, покрытую платиновой чернью, обладающей большой активной поверхностью и способной поглощать большое количество водорода. Пластинка опущена в раствор серной кислоты с активностью ионов водорода $[\text{H}^+] = 1$ моль/л и омывается струей газообразного водорода под давлением 1 атм (101,3 кПа). Сама платина в электродном процессе не участвует и ее роль сводится к поглощению и переносу электронов. Условное обозначение стандартного водородного электрода $\text{Pt}, \text{H}_2/2\text{H}^+$. Молекулы водорода на платине распадаясь на атомы, переходят в раствор в виде ионов $\text{H}_2(\text{газ}) \Leftrightarrow 2\text{H} \Leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$, поэтому платина, насыщенная водородом, при погружении в водный раствор кислоты ведет себя как водородный электрод (см.рис.2). При этом между атомами водорода на платине и ионами водорода в растворе устанавливается равновесие $\text{H}_2(\text{газ}) \Leftrightarrow \Leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$. Потенциал водородного электрода выражается

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} + 0,0591 \lg a_{\text{H}^+}, \quad (3)$$

где $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$ - стандартный электродный потенциал водородного электрода, равный нулю. Поскольку

$$- \lg a_{\text{H}^+} = \text{pH}, \text{ то } \text{pH} = - \frac{\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}}{0,059} \dots \quad (4)$$

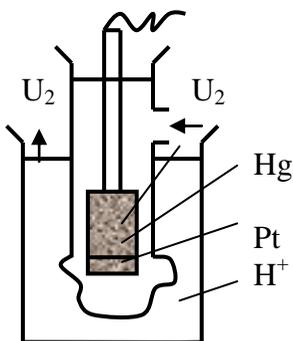


Рисунок 2 – Водородный электрод

Электродный потенциал любого металла, измеренный по отношению к стандартному водородному электроду, является **стандартным потенциалом** данного электрода. Если стандартный потенциал какого-либо металла больше

водородного, его принято считать положительным, если меньше – отрицательным. Стандартные потенциалы электродов (ряд напряжений) приводятся в справочной литературе.

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Из двух электродов (полуэлементов) можно составить цепь, которая называется **гальваническим элементом**. Гальванический элемент – это устройство, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции непосредственно превращается в электрическую. Различают следующие типы

гальванических элементов: химические (биметаллические) и концентрационные.

Химические гальванические элементы. Химические или биметаллические, гальванические элементы конструируют из двух металлов, погруженных в растворы электролитов. Если эти полуэлементы (электроды) разделить диафрагмой (мембраной) и соединить медной проволокой, то гальванометр в цепи укажет наличие электрического тока.

Рассмотрим работу никелево-цинкового гальванического элемента (Ni-Zn). Электрический ток в нем возникает вследствие окислительного процесса, протекающего на границе цинка и раствора, содержащего ион Zn^{2+} (на цинковом электроде), и восстановительного на границе никеля и раствора, содержащего ионы Ni^{2+} (на никелевом электроде).

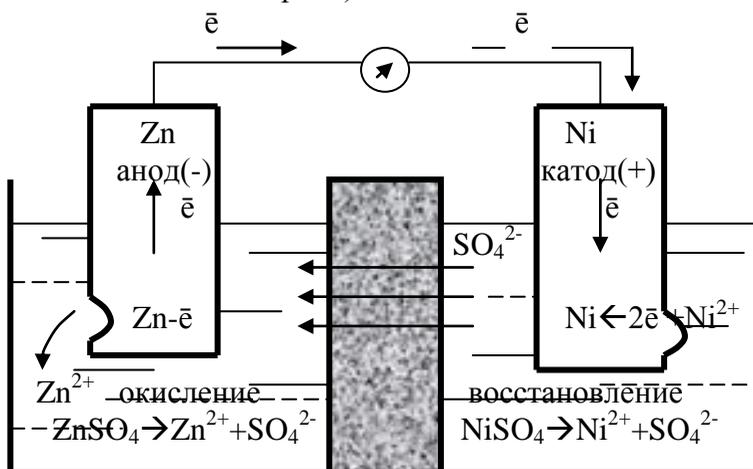


Рисунок 3 – Работа никелево-цинкового гальванического элемента (ГЭ)

На цинковом электроде (аноде) протекает реакция окисления цинка $Zn^0 - 2\bar{e} = Zn^{2+}$, электроны от цинковой пластинки переходят к никелевой. На никелевом электроде

(катоде) протекает реакция восстановления катионов никеля $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$. Протекание реакции в одном направлении обеспечивается постоянным поступлением на катод электронов по медной проволоке, представляющей собой внешнюю цепь. Катионы никеля, принимая электроны, осаждаются на никелевом электроде, масса катода увеличивается, и в катодном пространстве остаются в избытке анионы SO_4^{2-} . Некомпенсированные анионы SO_4^{2-} движутся из раствора сульфата никеля в раствор сульфата цинка. Таким образом, во *внешней цепи* электрический ток обусловлен движением электронов от анода к катоду, а во *внутренней цепи* (растворы электролитов) – движением ионов: анионы движутся к аноду, а катионы – к катоду. Суммарное уравнение электрохимической реакции состоит из двух полуреакций: анодный процесс (процесс окисления) $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$; катодный процесс (процесс восстановления) $\text{Ni}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$. Или в молекулярной форме $\text{Zn} + \text{NiSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Ni}$.

Условно принята такая схематическая запись гальванического элемента:



Слева записывается анод - электрод, на котором происходит реакция окисления; справа – катод - электрод, на котором происходит реакция восстановления. Поверхность раздела фаз, между которыми имеет место скачок потенциала, обозначается вертикальной чертой. Двойная черта означает, что в месте соприкосновения двух растворов скачок потенциала, обусловленный различной скоростью диффузии ионов (диффузионный потенциал), снят и его можно не учитывать при вычислении электродвижущей силы (ЭДС) этого элемента.

Гальванический элемент может быть составлен из пар самых разнообразных металлов, каждый из которых погружен в раствор своей соли. Например, медно-

цинковый элемент (элемент Якоби-Даниэля)
 $Zn|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu$.

Максимальная разность потенциалов катода и анода характеризует ЭДС гальванического элемента. Без учета диффузионного потенциала основное уравнение ЭДС имеет вид:

$$E = \varphi_k - \varphi_A, \quad (5)$$

где E – ЭДС гальванического элемента; φ_k – потенциал катода; φ_A – потенциал анода. Если ЭДС гальванического элемента измеряется при активностях ионов в растворе, равных единице, то она называется **стандартной ЭДС гальванического элемента** и обозначается E^0 . Например, стандартная ЭДС никелево-цинкового гальванического элемента при стандартных условиях равна

$$E^0 = \varphi_{Ni^{2+}/Ni}^0 - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,23 - (-0,76) = 0,53В.$$

На величину ЭДС гальванического элемента влияют природа электродов, активность ионов в растворе, температура. Из перечисленных факторов наибольшее влияние на величину ЭДС оказывает природа электродов. Чем дальше друг от друга удалены металлы в ряду напряжений, тем больше ЭДС гальванического элемента, в котором эти металлы использованы. Так, если заменить в элементе Якоби-Даниэля медь серебром, то ЭДС при стандартных условиях возрастет до 1,5 В, а если составить элемент из магниевого электрода и серебряного, то ЭДС достигнет 3 В. Влияние концентраций и температуры на величину ЭДС гальванического элемента существенно меньше.

Уравнение (5) широко используется в электрохимии, и на нем основаны все расчеты, связанные с работой гальванических элементов.

ДИФФУЗИОННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Причина возникновения диффузионных потенциалов заключается в неодинаковой подвижности ионов в растворе. Например, в сосуд с концентрированной соляной кислотой осторожно, так, чтобы не перемешивались растворы, приливают разбавленную соляную кислоту. В этом случае ионы H^+ и Cl^- должны диффундировать из нижнего раствора в верхний. Однако экспериментально установлено, что подвижность ионов H^+ примерно в 5 раз больше, чем ионов Cl^- . Это объясняется тем, что протоны малы по размерам и двигаются значительно быстрее. Поэтому в единицу времени в верхний раствор будет переходить больше ионов H^+ , чем ионов Cl^- . За счет этого явления верхний раствор приобретает положительный, а нижний – отрицательный заряд.

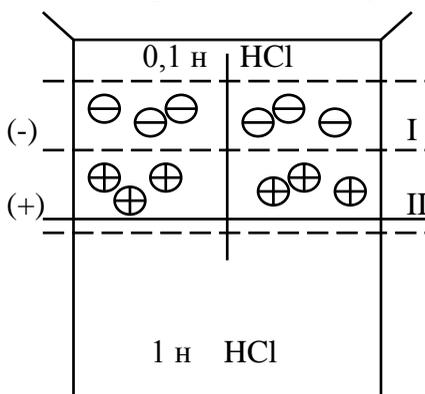


Рисунок 4 – Возникновение диффузионного потенциала: I – «быстрые» ионы, заряженные отрицательно; II – «медленные» ионы, заряженные положительно

Таким образом, если ионы электролита обладают разной скоростью диффузии, то более подвижные ионы постепенно оказываются впереди менее подвижных. Образуются как бы две волны разнозаряженных ионов. Разность потенциалов на границе соприкосновения двух растворов электролитов различной концентрации или различного состава, обусловленная различными подвижностями ионов, называется **диффузионным потенциалом**, который усредняет скорость движения

ионов (тормозит быстрые и ускоряет медленные). Диффузионные потенциалы возникают и в биологических объектах, например, при повреждении поверхностного слоя (или оболочки клеток). Нарушается избирательность их проницаемости и электролиты начинают диффундировать в клетку или из нее в зависимости от разности потенциалов. При этом возникает потенциал повреждения (диффузионный потенциал по своей сути) и величина его достигает 30-40 мВ. Постепенно, с завершением процесса диффузии, потенциал снижается до 0 (~ 1 час). Как правило, поврежденная ткань заряжается отрицательно по отношению к неповрежденной.

МЕМБРАННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Диффузионный потенциал может сильно возрасти, если растворы электролитов разных концентраций разделить специальной мембраной, проницаемой только для ионов какого-либо знака. Такая мембрана называется **селективной**. На рисунке 5 приведено схематическое изображение селективной мембраны, проницаемой только для катионов.

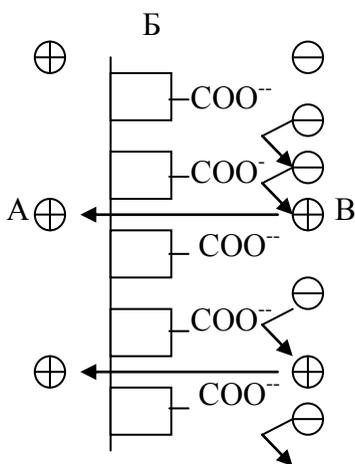


Рисунок 5 – Возникновение разности потенциалов на полупроницаемой мембране:

А – раствор с низкой концентрацией ионов; Б - полупроницаемая мембрана; В – раствор с высокой концентрацией ионов

Это свойство мембраны обусловлено тем, что имеющиеся на ее поверхности отрицательно заряженные свободные карбоксильные группы $-\text{COO}^-$ притягивают и пропускают только катионы, а анионы как отрицательно заряженные частицы - отталкивают.

С другой стороны, существуют мембраны, проницаемые только для анионов. Примером подобных мембран является, например, оболочка эритроцитов, в которых избирательность мембран обуславливается

+

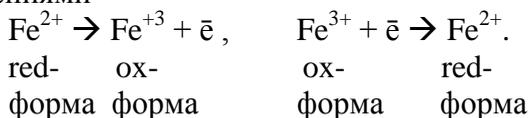
положительно заряженными аминогруппами $-\text{NH}_3^+$. Кроме того, возникновение мембранного потенциала связано не только с особенностями химической структуры и строением мембран, но и с возможным несоответствием размеров ионов и пор в мембране.

Величину мембранного потенциала живой клетки можно рассчитать, исходя из того, что соотношение концентраций ионов калия K^+ внутри и снаружи клетки составляет 20:1. Отсюда $E = 0,059 \cdot \lg 20 = 0,0767 \text{ В}$, что близко к экспериментально определенному значению для живой клетки в состоянии покоя. Изменения мембранного потенциала, сопровождающие передачу нервных импульсов или мышечное сокращение, вызваны потоком катионов калия из клетки и катионов натрия внутрь клетки, что приводит к изменению потенциала.

Межфазовые потенциалы возникают в системах, состоящих из двух и более несмешивающихся друг с другом фаз. Примером такой системы может служить протоплазма клеток. Если в одной фазе более растворимы катионы, то пограничная область фазы приобретает положительный заряд. В другой фазе более растворимы анионы и пограничная область заряжается отрицательно. На границе фаз возникает ЭДС, обуславливающая появление межфазового потенциала. Межфазовые потенциалы наиболее характерны для липидно-белковых систем клеток.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ (ОВ-ПОТЕНЦИАЛЫ)

Окислительно-восстановительным потенциалом называется потенциал, возникающий в системе, состоящей из инертного металла и раствора, содержащего окислительно-восстановительную пару. Он обозначается $\varphi_{\text{ox/red}}$. Наличие запятой между формами показывает, что между ними в растворе нет поверхности раздела. Для лучшего понимания возникновения ОВ-потенциала рассмотрим процессы, протекающие на платиновой пластинке, опущенной в раствор, содержащий двухзарядные Fe^{2+} и трехзарядные Fe^{3+} ионы железа. Окислитель Fe^{3+} и восстановитель Fe^{2+} , находясь в растворе, непрерывно взаимодействуют друг с другом. Электроны переносятся от частиц восстановителя к частицам окислителя. Этот обменный процесс описывается уравнениями



Платина не участвует в электродном процессе и служит лишь переносчиком электронов, а в растворе происходит изменение величины заряда ионов.

ОВ-потенциал, измеренный по отношению к стандартному водородному электроду при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$) и активности окисленных и восстановленных форм, равных 1 моль/л, называется **стандартным окислительно-восстановительным потенциалом** $\varphi_{\text{ox, red}}$. Значения ОВ-потенциалов приводятся в таблицах.

Принято все окислительно-восстановительные полуреакции записывать в виде реакций восстановления и только в этом случае можно сравнивать значения электродных потенциалов. Чем выше положительная величина ОВ-потенциала, тем более сильным окислителем

является ок-форма редокс-пары. Увеличение отрицательной величины потенциала соответствует увеличению восстановительной способности ред-формы.

Величина ОВ-потенциала в реальных условиях рассчитывается по уравнению Нернста – Петерса

$$\varphi_{\text{ок,ред}} = \varphi^0_{\text{ок,ред}} + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{a(\text{окисл.форма})}{a(\text{восстан.форма})}, \quad (6)$$

где $\varphi_{\text{ок,ред}}$ – потенциал редокс-пары, участвующей в полуреакции; n – число электронов, участвующих в обратимой окислительно-восстановительной реакции;

a (окисл.форма) и a (восстан. форма) – активность окисленной и восстановленной форм в растворе;

$\varphi^0_{\text{ок,ред}}$ – стандартный электродный потенциал.

Если в сопряженную ОВ-систему входят ионы H^+ или OH^- , то потенциал такой системы зависит и от их активности. В общем виде зависимость ОВ-потенциала от рН для уравнения $\text{ок} + m\text{H}^+ + n\bar{e} \Leftrightarrow \text{ред}$ можно записать так:

$$\varphi_{\text{ок,ред}} = \varphi^0_{\text{ок,ред}} + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{[\text{ок}][\text{H}^+]^m}{[\text{ред}]},$$

откуда

$$\varphi_{\text{ок,ред}} = \varphi^0_{\text{ок,ред}} + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} (\lg \frac{[\text{ок}]}{[\text{ред}]} + \lg [\text{H}^+]^m).$$

При температуре 298 К уравнение примет вид:

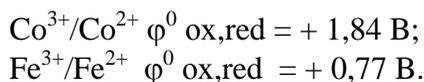
$$\varphi_{\text{ок,ред}} = \varphi^0_{\text{ок,ред}} + \frac{0,059}{n} (\lg \frac{[\text{ок}]}{[\text{ред}]} + \lg [\text{H}^+]^m).$$

Таким образом, на значение ОВ-потенциала влияют природа сопряженной ОВ-пары, соотношение активностей (концентраций) окисленной и восстановленной форм в растворе, температура и рН-раствора – при подкислении ОВ-потенциал увеличивается. Окислительно-восстановительные полуреакции, для которых ОВ-потенциал зависит от концентрации ионов водорода $[H^+]$, называют **рН-зависимыми**.

Величина ОВ-потенциала служит мерой интенсивности процессов окисления-восстановления, протекающих в данной системе.

По величине ЭДС окислительно-восстановительной системы можно прогнозировать направление ОВ-реакций как в окружающей среде, так и в процессах биологического окисления. Существует следующее правило: окисленная форма одной редокс-пары будет взаимодействовать с восстановленной формой другой редокс-пары, если редокс-потенциал последней имеет меньшее значение.

Критерием самопроизвольного протекания ОВР является положительная разность потенциалов (ΔE или ЭДС) окислительной и восстановительной редокс-пары, т.е. $\Delta E > 0$. ОВ-система, ОВ-потенциал которой выше, всегда играет роль окислителя по отношению к ОВ-системе, ОВ-потенциал которой ниже. Так, например:



В каждой паре есть свой окислитель и восстановитель. Из приведенных данных видно, что Co^{3+} является более сильным окислителем, чем Fe^{3+} и, значит, реакция протекает в направлении



Отсюда $\Delta E = \varphi^0_{ox} - \varphi^0_{red} = 1,84 - (+0,77) = + 1,07 \text{ В}$.

Следовательно, реакция идет самопроизвольно слева направо. Итак, если ЭДС, полученная путем вычитания из потенциала редокс-пары, используемой в данной реакции в качестве окислителя, потенциала редокс-пары, используемой в качестве восстановителя, будет иметь положительное значение ($\Delta E > 0$), то данная реакция осуществима.

Если же вычисленная таким образом ЭДС окажется отрицательной ($\Delta E < 0$), то предполагаемая реакция не осуществляется: принципиально возможной является обратная реакция, для которой ЭДС будет иметь то же самое абсолютное значение, но с обратным знаком.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Все многообразие электрохимических процессов в организме можно разделить на две группы:

- 1 Процессы, связанные с переносом ионов без изменения их зарядов и образованием биоэлектрических потенциалов.
- 2 Процессы, связанные с межмолекулярным переносом электронов и возникновением окислительно-восстановительных потенциалов, включая процессы биологического окисления.

Особенностью биологических ОВ-процессов второй группы является их многостадийность. Они протекают через ряд промежуточных стадий с образованием множества кислородсодержащих соединений (спирты, альдегиды, карбоновые кислоты и т.д.), которые затем окисляются до конечных продуктов – CO_2 и H_2O .

Процессы с переносом ионов. Одной из наиболее характерных особенностей живых клеток является значительное различие между концентрацией и составом ионов внутри клетки и в окружающей среде.

Для большинства клеток характерны высокая внутренняя концентрация ионов K^+ и низкая – ионов Na^+ и

Cl⁻. Содержание катионов лишь частично компенсируется неорганическими анионами (Cl⁻, НРО₄²⁻), поэтому баланс ионов, необходимый для электронейтральности, восполняется различными органическими анионами (уксусной, молочной, пировиноградной, фумаровой, глутаминовой; аспарагиновой кислот и др.). Таким образом, в клетке содержатся, с одной стороны, недиффундирующие ионы белков, фосфолипидов, анионов аминокислот и т.д., а с другой стороны, свободно диффундирующие ионы K⁺ и Na⁺. Это создает предпосылки для доннановского равновесия, которое всегда возникает при соприкосновении клетки с раствором электролита. Эффект Доннана – неравномерное распределение электролитов между клетками и омывающей их жидкостью – оказывает большое влияние на жизнедеятельность клеток, величину биопотенциалов и т.д.

Однако следует отметить, что доннановский эффект не является единственным фактором, определяющим неравномерное распределение ионов в клетке. Распределение ионов Na⁺ не может объясняться доннановским эффектом. В живой клетке, помимо доннановского распределения, важное значение имеет активный перенос ионов против градиента концентрации. Неравномерное распределение ионов, обусловленное как доннановским эффектом, так и активным переносом и другими метаболическими процессами, является причиной появления разности потенциалов между внутренней частью клетки и внешней средой, которая для клеток, находящихся в состоянии покоя, получила название **потенциала покоя**.

Величина потенциала покоя для большинства клеток лежит в пределах 60-90 мВ. В конечном счете для возникновения биопотенциалов основное значение имеют потенциалы, обусловленные неравномерным распределением ионов.

Мембраны нервных клеток в покое (невозбужденном) состоянии примерно в 100 раз более проницаемы для ионов K^+ , чем для ионов натрия Na^+ . Если нервную клетку возбуждать электрически, химически или механически, то клеточная мембрана становится более проницаемой для ионов натрия Na^+ , чем для ионов K^+ . Ионы натрия Na^+ движутся внутрь клетки, что приводит к изменению мембранного потенциала. В течение весьма короткого времени (около 10^{-4} с) мембранный потенциал меняется от значения -75 до $+50$ мВ. Непосредственно после этого изменения мембрана вновь становится проницаемой для ионов K^+ и непроницаемой для ионов Na^+ . При равновесии (после того, как избыток Na^+ был «откачан» из клетки наружу) мембранный потенциал возвращается к своему исходному значению. Внезапное повышение и падение мембранного потенциала называется **потенциалом действия**. Каждому биению сердца предшествует генерация потенциала действия, создающего ток, который можно регистрировать с помощью электродов. После усиления сигналов они регистрируются на самописце или осциллографе в виде электрокардиограммы. Биопотенциалы мозга регистрируются на электроэнцефалограмме, а электрические потенциалы мышц – на электромиограмме. Процессы возбуждения клеток непрерывно сопровождают все явления жизнедеятельности. Излучение биопотенциалов сердца в электрокардиографии и мозга в электроэнцефалографии имеет чрезвычайно большое значение в физиологии и медицине.

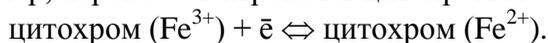
Процессы с переносом электронов. В биохимических процессах огромную роль играет перенос электронов между различными молекулами или ионами с изменением заряда, лежащий в основе возникновения окислительно-восстановительных потенциалов.

Окислительно-восстановительные процессы в организме осуществляются путем переноса электронов или

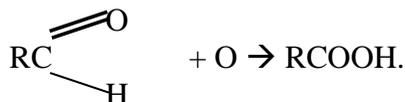
протонов в присутствии ферментов – дегидрогеназ, оксидаз, пероксидаз и т.д. Биохимические реакции окисления протекают ступенчато, что дает возможность физиологического контроля образования веществ на каждой стадии. Тем самым организм предотвращает нежелательные для него изменения в процессе метаболизма, которые благодаря многоступенчатости процесса возникают не резко, а плавно, постепенно. Вследствие ступенчатости биохимических окислительно-восстановительных реакций облегчается поддержание гомеостаза в организме.

Все ОВР с переносом электронов можно разделить на три типа:

1 Непосредственный перенос электронов между веществами без участия атомов кислорода и водорода, например, перенос электронов в цитохромах



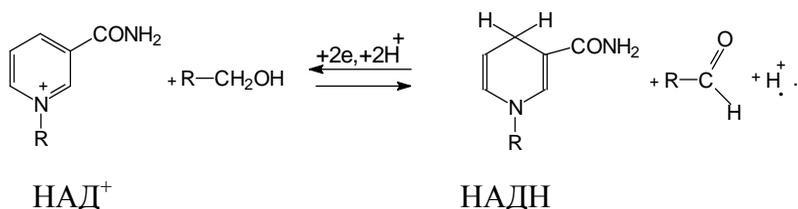
2 Окислительный, связанный с участием атома кислорода и ферментов оксидаз, например, окисление альдегидной группы субстрата в кислотную:



3 рН-зависимый, происходящий в присутствии ферментов дегидрогеназ и коферментов.

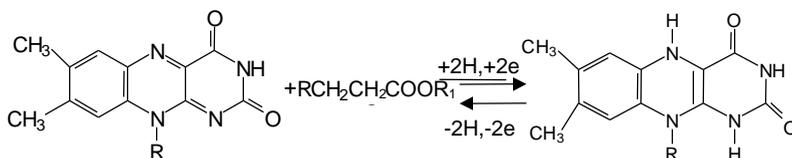
К ним относятся:

1 Пиридинзависимые дегидрогеназы, для которых коферментами служат НАД⁺ (никотинамидаденин-нуклеотид) или его фосфат НАДФ⁺:



С участием НАД⁺ осуществляется одна из наиболее универсальных реакций биоокисления – дегидрирование спирта в альдегид или кетон.

2 Флавинзависимые дегидрогеназы, коферментом которых служит флавинадениндинуклеотид (ФАД), присоединяющий два электрона и два протона

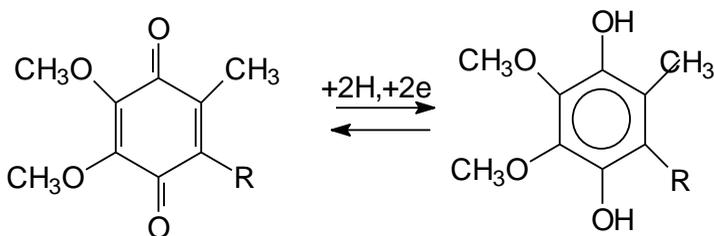


ФАД (окисленная форма)

ФАДН₂
+R-CH=CH-COOR₁.

Флавинзависимые дегидрогеназы всегда несут ответственность за образование двойных связей в ходе реакции. Примером может служить образование ненасыщенных карбоновых кислот в цикле β-окисления насыщенных жирных кислот.

Убихинон, или кофермент Q (КоQ), присоединяет два электрона и два протона:

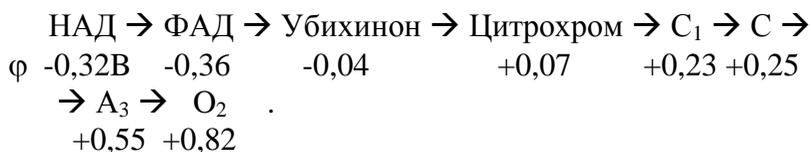


Окисленная форма

Восстановленная форма

Все окислительно-восстановительные процессы происходят при окислении субстратов в митохондриях, на внутренних мембранах которых размещаются агрегаты из

ферментов – дегидрогеназ, коферментов (НАД⁺, ФАД, КоQ и др.) и цитохромов В, С, А и А₃, а также фермента – цитохромоксидазы. Они образуют систему ступенчатого переноса электронов и протонов от субстрата к молекулам кислорода, доставленных в клетку с помощью гемоглобина. Эта система получила название **клеточной дыхательной цепи**:

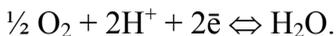


Каждый компонент клеточной дыхательной цепи характеризуется определенным значением окислительно-восстановительного потенциала, а сам процесс передачи электронов и связанная с ним ОВР характеризуются ΔE реакции. Движение электронов в клеточной дыхательной цепи происходит ступенчато от веществ с низким потенциалом (-0,32В) к веществам с высоким потенциалом (+0,82 В).

В качестве примера рассмотрим процесс клеточного дыхания, в котором биосубстрат (например, глюкоза) окисляется как прямой передачей электронов, так и посредством рН-зависимых превращений с участием коферментов.

Сначала происходит передача протона и пары электронов молекуле НАД⁺, превращающейся в восстановленную форму НАДН. Затем ФАД превращается в ФАДН₂ и далее происходит восстановление убихинона КоQ в КоQH₂. После этого осуществляется процесс передачи электронов по цепи цитохромов, причем в процессе каждого акта передачи электронов изменяется степень окисления атомов железа, входящего в их состав: Fe³⁺ + e⁻ ⇌ Fe²⁺. Последний компонент – цитохромоксидаза – в конечном итоге переносит электроны непосредственно молекуле кислорода, к которой одновременно из

митохондрий поставляются катионы водорода (см.табл. 1), то есть в результате многоступенчатых ОВ-процессов в организме в процессе дыхания реализуется реакция



Самопроизвольно в организме протекают те ОВ-реакции, в которых ΔE реакции > 0 .

Таблица 1 – Стандартные редокс-потенциалы биомолекул дыхательной цепи

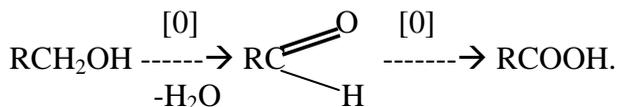
Система	Полуреакция	$\varphi^{01}, \text{В}^*$
НАД ⁺ /НАДН ₂	НАД ⁺ +2Н ⁺ +2ē⇌НАДН + Н ⁺	-0,32
ФАД/ФАДН ₂	ФАД+2Н ⁺ +2ē ⇌ФАДН ₂	-0,30
КоQ/КоQH ₂	КоQ +2Н ⁺ +2ē⇌ КоQH ₂	-0,04
Цитохром В		+0,07
Цитохром С ₁	Цитохром(Fe ³⁺)+ē ⇌ ⇌ цитохром Fe ²⁺	+0,23
Цитохром С		0,25
Цитохром-оксидаза	Cu ²⁺ + ē ⇌ Cu ¹⁺	+0,55
O ₂ /H ₂ O	O ₂ +4Н ⁺ +4ē ⇌ 2Н ₂ O	+0,82

* φ^{01} – величина потенциала в стандартных биологических условиях (t = 37⁰С, рН раствора = 7.4).

Энергия, выделяемая в процессе биологического окисления, накапливается в клетках за счет синтеза аденозинтрифосфата (АТФ), причем по пути переноса катионов водорода и электронов между НАД⁺ и кислородом в клеточной дыхательной цепи образуется три молекулы АТФ. Таким образом, за счет окислительно-восстановительных процессов организм получает до 99% энергии, необходимой для жизнедеятельности.

К реакциям окисления, необходимым для синтеза жизненно важных кислородсодержащих органических

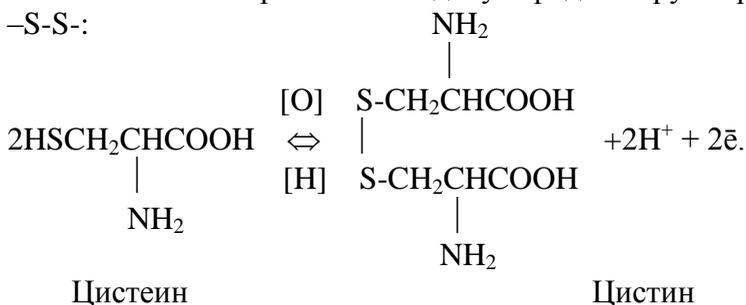
биомолекул (углеводы, аминокислоты, гормоны и др.), относятся реакции ферментативного С-гидроксилирования $R-H + [O] \rightarrow ROH$; окисление спиртовой группы в альдегидную и в дальнейшем – в кислотную:



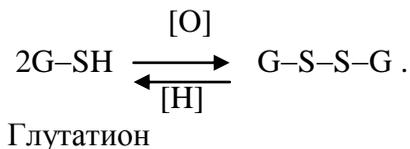
Чужеродные органические вещества – ксенобиотики – в тканях также подвергаются ферментативному окислению.

К числу биохимических ОВР относятся реакции пероксидного окисления липидов, β -окисление жирных кислот, окисление аминокислот под действием ферментов аминоксидаз и многие другие.

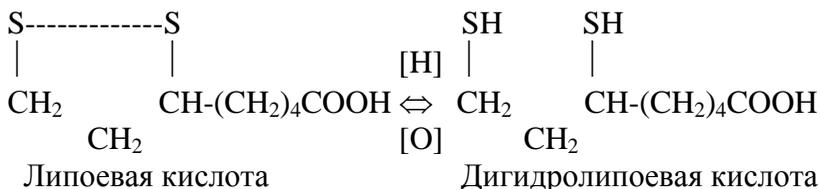
В ряде окислительно-восстановительных процессов, протекающих *in vivo*, большое значение имеют биомолекулы, содержащие группу $-SH$ (тиольная группа). К ним относятся цистеин, которого особенно много в каротине (белок волос и шерсти), глутатион, липоевая кислота и многие другие. Тиольная группа $-SH$ легко окисляется с образованием дисульфидной группировки $-S-S-$:



Глутатион выполняет функцию протектора белков, то есть вещества, предохраняющего белки со свободными тиольными группами $-SH-$ от окисления.



Липоевая кислота участвует в биохимическом окислении, например, окислительном декарбоксилировании пировиноградной кислоты и других α -кетокислот:



Величина окислительно-восстановительного потенциала этих полупревращений очень невелика (-0,2В), и поэтому в организме они идут легко и обратимо и играют важнейшую роль в регуляции биохимических механизмов.

С помощью ОВР в организме разрушаются токсичные вещества, как образующиеся в ходе метаболизма, так и попавшие в него извне. Так, при окислении ряда субстратов кислородом воздуха образуется токсичное вещество пероксид водорода, которое разрушается под действием фермента каталазы:



Окислительно-восстановительные свойства различных лекарственных препаратов позволяют решать вопросы совместимости при одновременном их назначении. Во многих случаях фармацевтические действия медицинских препаратов связаны с их окислительно-восстановительными свойствами. Так, многие из антисептических противомикробных и дезинфицирующих средств, например, йод, пероксид водорода, перманганат калия,

соли меди, серебра и ртути являются сильными окислителями.

ОВР лежат в основе ряда методов количественного анализа, которые объединяются общим названием **оксидиметрия (редоксиметрия)**. Например, перманганатометрия (рабочий раствор перманганата калия KMnO_4) применяется для количественного определения содержания мочевой кислоты в моче, ионов Ca^{2+} в плазме крови, фермента каталазы и т.д. Содержание ацетона, хинина, гидрохинона, сахара в крови, окислительного фермента пероксидазы определяют йодометрическим методом.

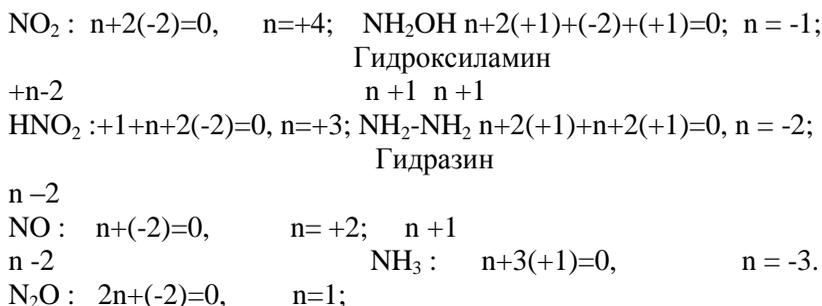
Таким образом, ОВР имеют большое значение в технике клинических, токсикологических и санитарно-гигиенических исследований, а также при синтезе и аналитических испытаниях фармацевтических препаратов.

ОБУЧАЮЩИЕ ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Задача 1 Определите степень окисления (n) азота в следующих соединениях: HNO_3 , NO_2 , HNO_2 , NO , N_2O , NH_2OH , $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, NH_3 .

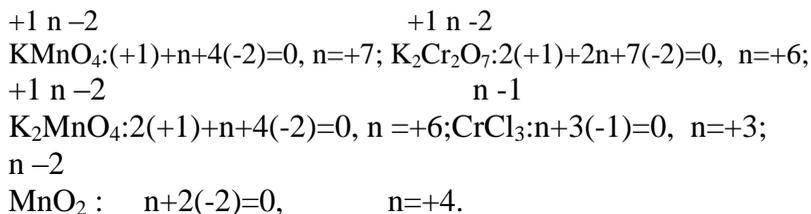
Решение. Под степенью окисления понимают тот условный заряд атома, который вычисляют, исходя из предположения, что молекула состоит только из одноатомных ионов. Чтобы определить степень окисления азота, нужно учитывать, что кислород во всех соединениях, кроме пероксидных и фторида кислорода OF_2 , имеет степень окисления -2 , а водород, за исключением гидридов металлов, $+1$. Нейтральные атомы и молекулы имеют степень окисления, равную 0. Таким образом, зная, что алгебраическая сумма степеней окисления элементов, входящих в соединение, равна нулю, нетрудно подсчитать n:

$$\begin{array}{l}
 +1n-2 \\
 \text{HNO}_3 : +1+n+3(-2)=0, \quad n=+5; \\
 n=0, n-2
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{l}
 0 \\
 \text{N}_2 : \quad \text{Нейтральная молекула} \\
 n+1-2+1
 \end{array}$$



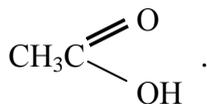
Задача 2 Определите степень окисления марганца и хрома в соединениях: KMnO_4 , K_2MnO_4 , MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrCl_3 .

Решение. Калий, находящийся в первой группе периодической системы, проявляет степень окисления +1; хлор в соединениях с металлами и водородом имеет степень окисления -1. Исходя из этого, определяем степени окисления марганца и хрома:



Задача 3 Определите степень окисления углерода в

соединениях: $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{---} \text{H} \end{array}$,



Решение. В органических соединениях, участвующих в ОВР, изменяют степень окисления только те атомы углерода, которые входят в реагирующую функ-

циональную группу или непосредственно связаны с ней химической связью. Степень окисления атома углерода вычисляют исходя из того, что электронные пары связи сдвигаются к атому более электроотрицательного элемента. Отсюда следует, что химическая связь между атомами углерода неполярна и, следовательно, степень окисления атомов углерода в связях С-С равна нулю. В полярной связи между атомом углерода и атомом водорода С-Н степень окисления водорода +1. В полярной одинарной

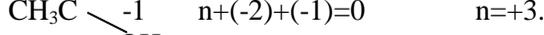
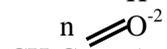
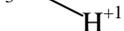
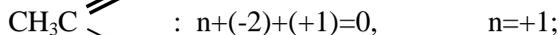
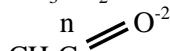
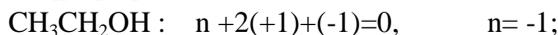
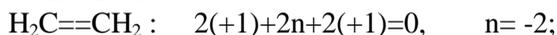
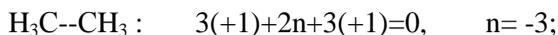
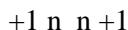


связи между атомом углерода и атомом кислорода С-О атом кислорода приобретает отрицательный заряд -1 , а в



двойной связи С=О – отрицательный заряд -2 .

Исходя из этого, определяем степени окисления атома углерода:



Задача 4 Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) PH_3 и HBr , б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_3PO_3 ; в) HNO_3 и H_2S ?

Решение. Окислительно - восстановительные (редокси-) реакции сопровождаются изменением степени

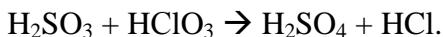
окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ.

1 В соединениях PH_3 и HBr фосфор и бром имеют низшие степени окисления, проявляют только восстановительные свойства, поэтому взаимодействовать друг с другом не могут.

2 Хром в $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ находится в высшей степени окисления, а фосфор в H_3PO_3 – в промежуточной, следовательно, взаимодействие этих веществ возможно; причем $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ будет окислителем, а H_3PO_3 – восстановителем.

3 HNO_3 содержит азот в высшей степени окисления и проявляет только окислительные свойства; сера в H_2S имеет низшую степень окисления и проявляет только восстановительные свойства. Значит, взаимодействие между этими веществами возможно.

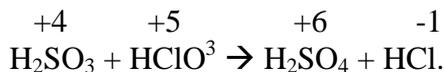
Задача 5 Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме



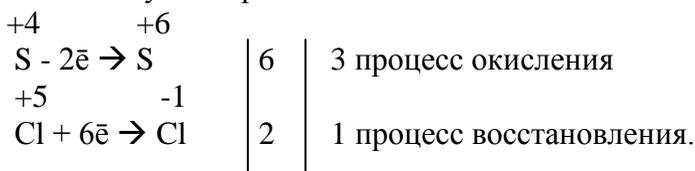
Укажите окислитель и восстановитель, окислительный и восстановительный процессы.

Решение. Воспользуемся методом электронного баланса, в котором подсчет числа присоединяемых и теряемых электронов (сбалансирование) производят на основании сравнения величин степеней окисления атомов элементов до и после реакции. При этом общее число электронов, отдаваемых восстановителем, равно общему числу электронов, присоединяемых окислителем.

Определим степени окисления атомов элементов до и после реакции:

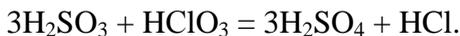


Видно, что степени окисления изменяются у серы и хлора. Степень окисления серы изменяется от +4 до +6, то есть его атом отдает два электрона, а степень окисления хлора понижается от +5 до -1, то есть атом принимает шесть электронов. На основании вышесказанного составляем схему электронного баланса.



Чтобы количество электронов, отдаваемых восстановителем и присоединяемых окислителем, было одинаковым, нужно взять наименьшее общее кратное двух чисел (2 и 6). Частные от деления наименьшего общего кратного (в данном случае 6) на количество электронов составляют числа, являющиеся основными коэффициентами в уравнении реакции перед окислителем и восстановителем.

В схеме электронного баланса их записывают за вертикальной чертой справа или слева напротив соответствующих компонентов. Полученные коэффициенты переносят в молекулярное уравнение реакции



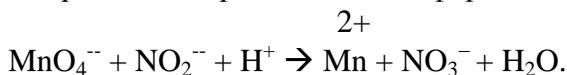
HClO_3 - окислитель; H_2SO_3 - восстановитель.

Задача 6 С помощью ионно-электронных уравнений расставьте коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель в реакции, идущей по схеме



Решение. В основе метода ионно-электронных уравнений лежат составление ионных уравнений для процессов окисления и восстановления (частные уравнения) и последующее суммирование их в общее уравнение. При составлении ионной схемы следует пользоваться правилами составления кратких ионных уравнений: формулы сильных электролитов записывать в виде ионов, а слабых электролитов, газов, осадков – в виде молекул; не вносить в схему ионы, не изменяющиеся в результате реакции.

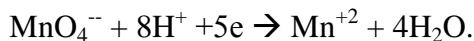
Учитывая сказанное выше, запишем данное уравнение реакции в краткой ионной форме



Из уравнения следует, что ион MnO_4^- восстанавливается до Mn^{2+} ; в кислом растворе атомы кислорода, входящие в состав MnO_4^- , вместе с ионами водорода образуют молекулу воды



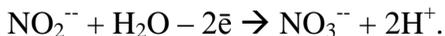
В правильно записанном уравнении отражается сохранение не только атомов, но и числа электрических зарядов в исходных веществах и продуктах реакции. Алгебраическая сумма зарядов ионов слева составляет +7, а справа +2, поэтому к левой части уравнения прибавляем пять электронов:



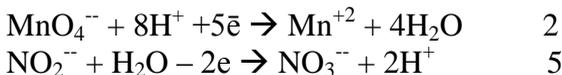
Ион NO_2^- окисляется до NO_3^- . Чтобы количество всех атомов в обеих частях совпадало, необходимо добавить к левой части молекулу H_2O , а к правой – два иона водорода:



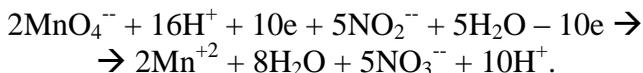
Для уравнения алгебраической суммы зарядов слева и справа добавим к правой части $2\bar{e}$ или вычтем их из левой части:



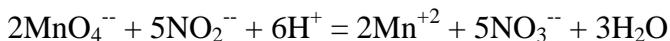
Чтобы определить коэффициенты перед окислителем и восстановителем, запишем обе полуреакции:



Умножаем все составляющие первой полуреакции на 2, а второй – на 5 и складываем последовательно левые и правые части:



После сокращения подобных членов получим краткое ионное уравнение с готовыми коэффициентами



или в молекулярном виде



Задача 7 3% раствор пероксида водорода применяется в медицине в качестве кровоостанавливающего и дезинфицирующего средства. Какое превращение пероксида водорода лежит в основе его дезинфицирующего действия?

Решение. Пероксид водорода H_2O_2 может быть как окислителем, так и восстановителем. В зависимости от

характера среды возможны следующие превращения пероксида водорода:

H_2O_2 – окислитель:

$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\bar{e} \Leftrightarrow 2\text{OH}^-$ – в щелочной среде;

$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \Leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ – в кислой среде,

H_2O_2 – восстановитель:

$\text{H}_2\text{O}_2 - 2\bar{e} \Leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{O}_2$ – в кислой среде;

$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} \Leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ – в щелочной среде.

Выделяющийся в данных реакциях кислород оказывает антисептическое действие.

Задача 8 Рассчитайте величину окислительно-восстановительного потенциала электрода, составленного из окисленной и восстановленной форм, если $\varphi^0_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = 0,771 \text{ В}$, при 25°C , а отношение окисленной и восстановленной форм 10:1.

Решение. Потенциал окислительно-восстановительного электрода при 25°C определяют по формуле Нернста-Петерса

$$\varphi_{\text{ок/восст}} = \varphi^0_{\text{ок/восст}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C(\text{окисл.})}{C(\text{восст.})},$$

где $\varphi^0_{\text{ок/восст}}$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал; $C(\text{окисл.})$ и $C(\text{восстан.})$ – концентрация окисленной и восстановленной форм в растворе; n – число электронов, участвующих в полуреакциях. Для системы $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ уравнение Нернста-Петерса запишется

$$\varphi_{\text{ок/восст}} = 0,771 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{10}{1} = 0,83 \text{ В.}$$

Ответ: $\varphi_{\text{ок/восст}} = 0,83 \text{ В}$.

Задача 9 Определить рН крови, если ЭДС цепи, составленной из водородного электрода, опущенного в кровь, и насыщенного каломельного электрода, равна 0,677 В при 25⁰С. Потенциал насыщенного каломельного электрода равен + 0,25 В.

Решение. Потенциал водородного электрода равен 0,059

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{H}^+}.$$

Используя значения стандартных потенциалов и исходя из того, что $\varphi_{\text{анода}} < \varphi_{\text{катода}}$, определяем анод и катод. Так как φ^0 положительного электрода (+0,25 В) больше φ^0 водородного электрода (0В), то катодом является каломельный, а анодом водородный потенциалы. Тогда ЭДС цепи равна разности потенциалов $\text{ЭДС} = \varphi_{\text{кал}} - \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$. Подставляем известные значения в

это выражение и получаем

$$0,68 = 0,25 - \varphi^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{H}^+}.$$

Но $\varphi^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$, а $-\lg C_{\text{H}^+} = \text{pH}$.

Тогда $\text{pH} = \frac{0,677 - 0,25}{0,059} = 7,24$.

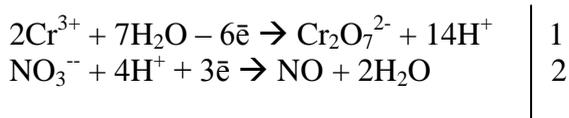
Ответ: рН крови равно 7,24.

Задача 10 На основании ионно-электронных уравнений расставьте коэффициенты в системе

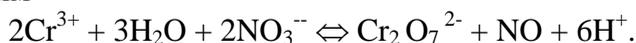


Исходя из стандартных электродных потенциалов, определите направление окислительно-восстановительной реакции при стандартных условиях.

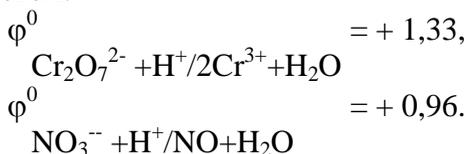
Решение Составляем ионно-электронные уравнения



Суммируем обе полуреакции, предварительно умножив второе уравнение на 2. После сокращения получим



По справочнику находим стандартные электродные потенциалы соответствующих окислительно-восстановительных систем:



Для определения направления реакции рассчитаем величину ЭДС по разности между стандартными электродными потенциалами окислителя и восстановителя. Так как в прямой реакции окислителем является ион NO_3^- , а восстановителем - Cr^{3+} , то ЭДС такого гальванического элемента равен:

$$\text{ЭДС} = \varphi^0_{\text{окислителя}} - \varphi^0_{\text{восстановителя}}$$

$$\begin{aligned} \text{ЭДС}_{\text{прям}} &= \varphi^0_{\text{NO}_3^- + \text{H}^+ / \text{NO} + \text{H}_2\text{O}} - \varphi^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ / 2\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}} = \\ &= 0,96 - 1,33 = -0,37. \end{aligned}$$

Поскольку ЭДС отрицательна, значит, самопроизвольное протекание прямой реакции при стандартных условиях невозможно и, следовательно, в

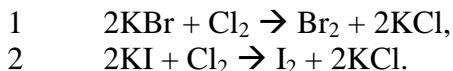
данной системе идет обратная реакция, для которой ЭДС имеет положительное значение

$$E_{\text{обр}} = \varphi^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ / 2\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}} - \varphi^0_{\text{NO}_3^- + \text{H}^+ / \text{NO} + \text{H}_2\text{O}} =$$

$$= 1,33 - 0,96 = + 0,37.$$

Задача 11 Определите, какая из реакций пойдет в первую очередь при добавлении Cl_2 к смеси KBr и KI .

Решение. Составим уравнения реакций:



По справочнику находим стандартные электродные потенциалы соответствующих окислительно-восстановительных полуреакций: $\varphi^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36 \text{ В}$; $\varphi^0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 1,07 \text{ В}$;

$$\varphi^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 1,07 \text{ В}.$$

Расчет ЭДС для первой и второй реакции

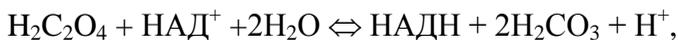
$$\text{ЭДС}_1 = \varphi^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} - \varphi^0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 1,36 - 1,07 = + 0,29 \text{ В} > 0;$$

$$\text{ЭДС}_2 = \varphi^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} - \varphi^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 1,36 - 0,54 = + 0,82 \text{ В} > 0.$$

Для таких случаев применимо общее правило: пойдет в первую очередь реакция, для которой значение ЭДС имеет большую величину (реакция 2 в нашем примере).

Ответ: в первую очередь будет окисляться иодид-ион, так как $\text{ЭДС}_2 > \text{ЭДС}_1$.

Задача 12 Определить направление реакции

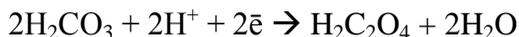


если концентрация реагирующих веществ, моль/л,
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 0,01$, $\text{H}_2\text{CO}_3 - 0,001$, $\text{НАДН} - 0,1$, $\text{НАД}^+ - 0,1$,

а стандартные электродные потенциалы полуреакций

$$\varphi^0 = -0,32 \text{ В};$$

$$\text{НАД}^+ + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{НАДН} + \text{H}^+ \quad \varphi^0 = -0,385 \text{ В.}$$



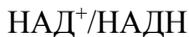
Решение. Для определения направления реакции рассчитываем ЭДС по разности между электродными потенциалами окислителя и восстановителя. В прямой реакции окислителем является НАД^+ , а восстановителем – НООС-СООН ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – щавелевая кислота) и поэтому ЭДС данной реакции

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{окислителя}} - \varphi_{\text{восстановителя}}.$$

Для расчета потенциала φ окислителя используем уравнение Нернста-Петерса

$$\varphi_{\text{НАД}^+/\text{НАДН}} = \varphi^0_{\text{НАД}^+/\text{НАДН}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окисл}]}{[\text{восстан}]},$$

где $\varphi^0_{\text{НАД}^+/\text{НАДН}} = -0,32 \text{ В}$, n – число электронов,



участвующих в реакции и равных 2,

$[\text{окисл}]$ – концентрация окисленной формы НАД^+ , равная 0,1 моль/л; $[\text{восст}]$ – концентрация восстановленной формы НАДН , равная 0,1 моль/л.

$$\varphi_{\text{НАД}^+/\text{НАДН}} = -0,32 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,1}{0,1} = -0,32 \text{ В.}$$

Аналогично рассчитываем потенциал φ восстановителя:

$$\varphi_{\text{H}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = -0,385 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,001}{0,01} =$$

$$= -0,385 + 0,0295 \lg 0,1 = -0,385 - 0,0295 = -0,4145 \text{ В.}$$

Определяем ЭДС прямой реакции:

$$\text{ЭДС прямой} = \varphi_{\text{окисл}} - \varphi_{\text{восст}} = -0,32 - (-0,4145) = +0,0945 \text{ В.}$$

ЭДС прямой реакции – величина положительная, и, следовательно, реакция в данных условиях протекает самопроизвольно слева направо.

II КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПРИРОДЕ И МЕДИЦИНЕ

Комплексные соединения (координационные соединения) - это соединения сложного состава, в которых можно выделить центральную частицу (комплексобразователь – атом или ион металла или неметалла) и непосредственно связанные с ним нейтральные молекулы или ионы – так называемые **лиганды**.

Основополагающие представления о строении комплексных соединений ввел А.Вернер (1898 г.). В развитии химии комплексных соединений большую роль сыграли также труды Л.А.Чугаева, А.А.Гринберга и др.

Комплексные соединения чрезвычайно многочисленны и разнообразны; их известно значительно больше, чем всех других соединений. Многие комплексные соединения широко распространены в природе, играют важную роль в биологических процессах.

Общеизвестно участие комплексных соединений в ферментативных и фотохимических процессах. Например, перенос кислорода из легких к клеткам тканей осуществляется с помощью гемоглобина – комплексного соединения железа (II) , фотосинтез в растениях проходит с участием комплексного соединения магния – хлорофилла. Комплексные соединения применяют в виде лекарственных препаратов (антимикробных, противогрибковых и т.д.), многие из которых содержат лиганды, специфически взаимодействующие с определенным ионом металла или группой ионов металлов (например, детоксиканты).

Явление комплексообразования широко используется в химическом анализе; с комплексообразованием связаны многие процессы, в частности, катализ, получение некоторых металлов в т.д.

1 СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексные соединения по сравнению с некомплексными отличаются высокой степенью усложнения химических частиц: атомы, уже использовавшие свои валентные возможности в образовании некомплексных молекул, образуют дополнительные химические связи.

Согласно теории Вернера структурными элементами комплексного соединения являются: внутренняя (координационная) сфера, содержащая комплексообразователь - центральную частицу (ион или атом), и непосредственно связанные с ней лиганды, и внешняя сфера - ионы, находящиеся за пределами координационной сферы.

В качестве комплексообразователей в комплексных соединениях могут выступать атомы или ионы многих s-, p-, d-, f- элементов периодической системы Д.И.Менделеева, однако чаще комплексообразователями являются атомы и ионы переходных металлов. Из неметаллов центральным атомом служат чаще всего бор В, фосфор Р, кремний Si и др. Важными характеристиками центрального атома являются электронная конфигурация, степень окисления, радиус. Вокруг комплексообразователя координируются частицы (атомы, молекулы, ионы), которые называют **лигандами**. Лигандами являются ионы, несущие отрицательный заряд (OH^- , CN^- , Cl^- , F^- и др.), а также нейтральные молекулы (NH_3 , H_2O , CO , амины и др.).

Число лигандов, непосредственно связанных σ -связью с комплексообразователем, называют **координационным числом комплексообразователя**. Комплексообразователь в совокупности с лигандами образует внутреннюю координационную сферу соединения. Ионы, не связанные непосредственно с комплексообразователем, составляют внешнюю координа-

ционную сферу комплекса. Связь между внешней и внутренней сферой – ионная, и в водных растворах такие комплексные соединения диссоциируют:

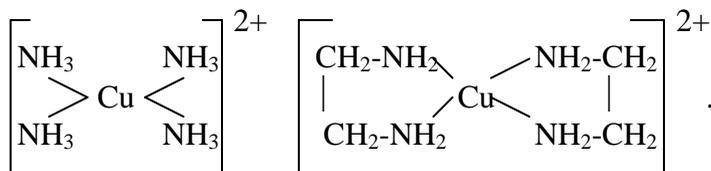


Координационное число для большинства комплексообразователей является переменным и зависит от электронной структуры комплексообразователя и лигандов, соотношения их размеров, а также от зарядов центрального иона и лигандов.

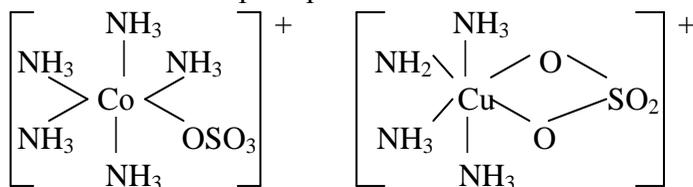
Наиболее часто встречаются координационные числа 4 и 6, однако известны комплексы с координационными числами от 2 до 8 и выше.

Число координационных мест, занимаемых лигандом у комплексообразователя, называется его координационной емкостью или дентантностью.

Лиганды, присоединенные к комплексообразователю одной σ -связью, например, ионы OH^- , CN^- , Cl^- , молекулы NH_3 , H_2O , являются монодентантными. Если лиганд присоединен к комплексообразователю двумя σ -связями, например, ионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , молекула $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ и др., то он является бидентантным, а если несколькими σ -связями, например, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ – полидентантным. Ниже приведены комплексы меди (II) с монодентантным лигандом аммиака (а) и бидентантным – этилендиамином (б):



Дентантность может быть и переменной, например, ион SO_4^{2-} обычно монодентантный, но иногда бывает и бидентантным. Например:



Зная состав комплексного соединения и учитывая электронейтральность молекулы, можно определить заряд комплексного иона и степень окисления комплексообразователя. Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов его составных частей – комплексообразователя и лигандов, при этом заряд нейтральных молекул NH_3 , H_2O и т.д. принимается равным нулю. Например, в соединении $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ комплексообразователем является ион Fe^{2+} , лигандами – ионы CN^- . Координационное число комплексообразователя равно 6. Ион Fe^{2+} с цианид-ионами составляют внутреннюю координационную сферу, а ионы калия – внешнюю координационную сферу.

По знаку заряда внутренней координационной сферы различают катионные, анионные и нейтральные комплексы. Катионный комплекс образуется в результате координации вокруг центрального иона (катиона) нейтральных молекул, например, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексаакваалюминия (III), $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетраамминцинка (II).

В анионном комплексе в роли комплексообразователя выступает положительно заряженный ион, а лигандами являются анионы. Например: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (II) калия, $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ – гексааквахромат (III) натрия.

Нейтральные комплексы – комплексные соединения без внешней координационной сферы. Например,

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлоридаминплатина (II), $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – тетракарбонилникель.

При написании координационной химической формулы комплексного соединения внутреннюю сферу, образованную комплексообразователем и лигандами, обычно заключают в квадратные скобки. Комплексный ион записывают следующим образом: в квадратных скобках – комплексообразователь, лиганды (сначала молекулы – NH_3 , H_2O и т.п., а затем ионы). В химической координационной формуле анионного комплекса сначала записывают ионы внешней сферы, затем комплексный ион, а катионного комплекса – сначала комплексный ион, а затем ионы наружной сферы. Кроме того, комплексные соединения иногда записывают в виде эмпирических формул, например, $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, и т.п. Координационные формулы в отличие от эмпирических дают информацию не только о составе комплексного соединения, но и о его строении.

2 КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В связи с многообразием комплексных соединений классификация их затруднена. Часто пользуются классификацией по природе лигандов, т.е. по составу внутренней координационной сферы.

Согласно классификации по природе лигандов к основным типам комплексных соединений относятся следующие.

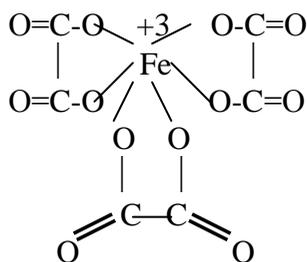
Аммиакаты и аминаты - комплексные соединения, в которых в качестве лигандов выступают нейтральные молекулы аммиака или аминов, например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{-NH}_2)_6]\text{Cl}_3$.

Аквакомплексы – комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов молекулы воды, например, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$.

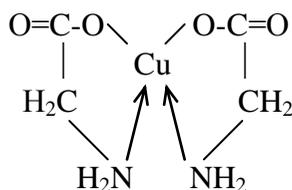
Ацидосоединения – вещества, содержащие комплексные ионы, лиганды в которых – кислотные остатки, например, $K_3[Fe(CN)_6]$. Многие ацидосоединения, полученные из солей кислородных кислот, существуют только в твердом состоянии, а в водном растворе распадаются на ионы. Такие неустойчивые комплексы называют **двойными солями**, например, $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$. Наиболее известные из них квасцы- продукты взаимодействия сульфатов ионов Me^{3+} с некоторыми сульфатами ионов Me^+ , например, алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Гидроксокомплексы – соединения, в которых в качестве лигандов выступают ионы OH^- , например, $Na_3[Cr(OH)_6]$, $K_3[Al(OH)_6]$.

Циклические или хелатные комплексные соединения. В хелатных (клевшевидных) комплексных соединениях лиганды – поликислоты, полиамины, полиаминокислоты, полиаминоспирты и т.п., занимающие более одного координационного места, – образуют циклические структуры, в которых бидентантные или полидентантные лиганды как бы захватывают центральные атомы подобно клешням рака, например: комплексное соединение железа (III) с тремя анионами щавелевой кислоты $^-OOC-COO^-$:



а)



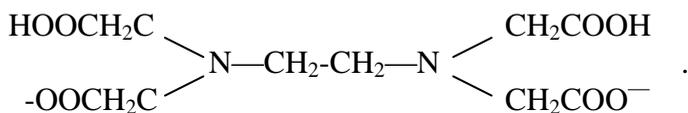
б)

К хелатным комплексам относятся внутри-комплексные соединения (внутренние соли). Они

образуются в тех случаях, когда ионы-комплексообразователи замещают атомы водорода функциональных групп лигандов и, кроме того, взаимодействуют с некоторыми группами по донорно-акцепторному механизму.

Классическим примером внутрикомплексного соединения может служить гликолят меди – медная соль аминокислоты (гликокол, глицин), содержащая, кроме карбоксильной группы $-\text{COOH}$, еще группу $-\text{NH}_2$, способную к координации с ионами Cu^{2+} (б).

Многие ионы металлов образуют внутрикомплексные соединения с полиидентатными лигандами, например, с полиаминокарбоновыми кислотами и их солями, в частности, с двухзарядными анионами этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА):



Высокая устойчивость комплексов этилендиаминтетраацетат-иона с ионами металлов обусловлена наличием в молекуле ЭДТА нескольких электронодонорных групп, причем все шесть электронодонорные группы молекулы ЭДТА участвуют в образовании связей с ионом двухвалентного металла с образованием устойчивой структуры.

3 НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

При названии катионных комплексов сначала указывают число лигандов, используя приставки: ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т.д. и названия отрицательно-заряженных лигандов с суффиксом -о (Cl^- - хлоро-, OH^- - гидроксо и т.д.). Затем указывают число (используя приставки) и название нейтральных молекул, причем

аммиак называется «аммин», а вода – «аква». После лигандов называют комплексообразователь с указанием его степени окисления (римская цифра в скобках после названия комплексообразователя) и затем – название внешнесферных анионов. Например:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексаамминкобальт (III) ;

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – бромид гексаакваникель (III).

В названии анионного комплекса сначала называют лиганды аналогично названию катионного комплекса, затем название комплексообразователя с добавлением окончания «ат» и указания его степени окисления. После этого в родительном падеже ставится название внешнесферного катиона. Например:

$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ – тетранитродиаамминкобальтат (III) аммония ;

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия;

$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксоалюминат (III) натрия.

Названия нейтральных комплексов образуются также, как и комплексных катионов, но название комплексообразователя ставят в именительном падеже и степень его окисления не указывают, например:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$ – дибромодиаамминплатина ;

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$ – трифторотриаквакобальт.

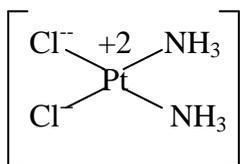
4 ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Среди комплексных соединений широко распространено явление изомерии.

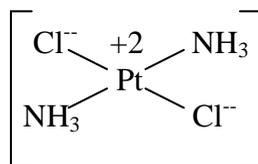
Изомерами называют вещества, молекулы или ионы которых имеют одинаковый количественный состав, но различное строение, а значит, и различные свойства. Для координационных соединений характерно несколько типов изомерии: геометрическая, гидратная, ионизационная и др.

Геометрическая изомерия характерна для комплексных соединений с различными лигандами.

Например, при плоскостной конфигурации комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ лиганды могут занимать различные места вокруг центрального иона: одинаковые лиганды рядом (цис-положение) и комплекс имеют оранжевый цвет либо напротив (транс-положение) и комплекс – желтого цвета. Интересно, что различия в строении обуславливают различную физиологическую активность этих соединений. Малотоксичный цис-изомер дихлордиамминплатины (II) обладает противоопухолевой активностью, благодаря чему нашел применение в качестве лекарственного средства, а транс-изомер значительно более токсичен и противоопухолевым действием не обладает.



Цис-изомер



Транс-изомер

Гидратная (сольтватная) изомерия определяется возможностью перехода молекул воды (или другого растворителя) из внутренней координационной сферы комплексного соединения во внешнюю. Например, для комплексного соединения состава $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ существуют четыре изомера, отличающихся по окраске:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – сине-фиолетового цвета;

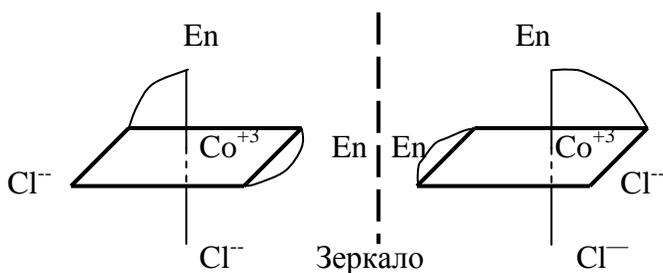
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – голубовато-зеленого цвета;

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – зеленого цвета;

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – темно-зеленого цвета.

Ионизационная изомерия осуществляется за счет различного распределения ионов между внешней и внутренней координационными сферами комплексов. Известно большое число веществ, относящихся к ионизационным изомерам, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ (комплекс имеет красно-фиолетовый цвет) и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ (красный цвет).

Оптическая изомерия наблюдается у комплексов, структура которых не имеет элементов симметрии. Такие соединения называются асимметричными, и они не могут быть совмещены со своим зеркальным изображением. Зеркальные изомеры – антиподы – называются **энантиомерами**. Например, для цис-изомера $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]^+$, где $\text{En-NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ (этилендиамин), существуют два энантиомера – стереоизомера, молекулы которых соотносятся между собой как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение:



Энантиомеры вращают плоскость поляризации плоскополяризованного луча, т.е. обладают оптической активностью. Отсюда происходит их другое, исторически сложившееся название – оптические изомеры. Энантиомеры имеют одинаковое значение угла вращения плоскости поляризации, но противоположное его направление: один из энантиомеров – левовращающий, другой – правовращающий, поэтому энантиомеры называют еще оптическими антиподами. Смесь, состоящая из оптических антиподов, является оптически неактивной и называется **рацемической (рецематом)**.

5 ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Для объяснения строения и свойств комплексных соединений используют несколько теоретических методов: метод валентных связей (МВС), теорию молекулярных орбиталей (ТМО), теорию кристаллического поля (ТКП) и т.д.

Метод валентных связей в комплексных соединениях базируется на том, что ковалентная связь между лигандом и центральным атомом является двухэлектронной и двухцентровой, а образование ее происходит по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленных электронных пар донорного атома лиганда и вакантных орбиталей центрального атома. Орбитали комплекса рассматриваются как орбитали только центрального атома, гибридизация которых приводит к образованию связывающих орбиталей.

При этом могут иметь место различные типы гибридизации: sp -, sp^2 -, sp^3 -, dsp^2 -, d^2sp^3 - и др. От типа гибридизации электронных орбиталей комплексообразователя зависит пространственная конфигурация комплексного соединения. При координационном числе 2 реализуется sp -гибридизация, предполагающая линейную структуру комплекса, например, ион $[Ag(NH_3)_2]^+$; при координационном числе 4 имеет место sp^3 -гибридизация, предполагающая тетраэдрическую структуру, например, катионы NH_4^+ , $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, либо dsp^2 -гибридизация (плоскоквадратная координация лигандов), например, соединение $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. При координационном числе 6 осуществляется октаэдрическая координация лигандов, при этом имеет место sp^3d^2 - либо d^2sp^3 -гибридизация.

Итак, наиболее распространенными пространственными формами координационных соединений являются квадрат, тетраэдр и октаэдр (рис.6).

Так, в комплексном ионе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ акцептором электронов является комплексообразователь-ион Zn^{2+} ,

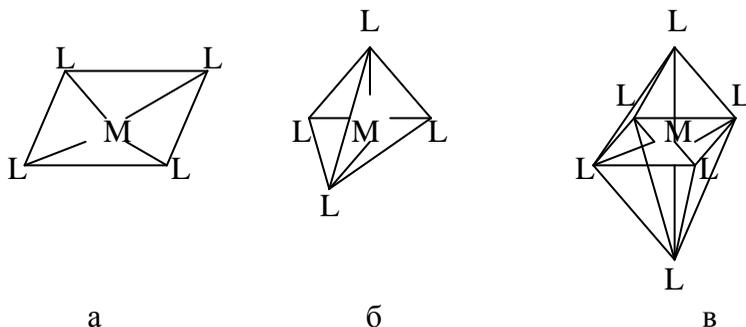
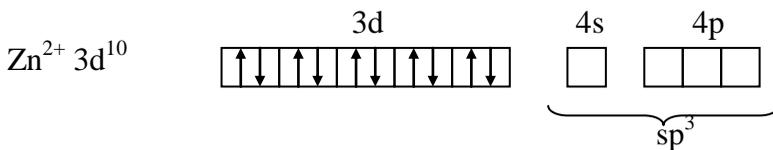


Рисунок 6 – Координация лигандов (L) вокруг катиона – комплексообразователя М в комплексных соединениях:

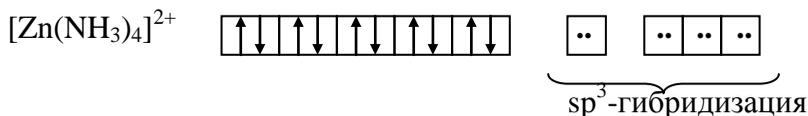
а) квадрат; б) тетраэдр; в) октаэдр

донором – молекула аммиака $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{H}_3$. Образующийся из атома Zn (электронная конфигурация $3d^{10}4s^2$) двухзарядный ион Zn^{2+} имеет электронную конфигурацию $3d^{10}$:

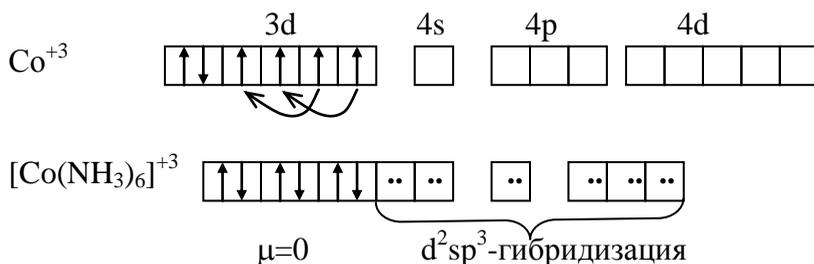


Ион Zn^{2+} имеет четыре свободные орбитали и, следовательно, его координационное число –КЧ– равно четырем. Четыре неподеленные пары электронов от

четырех молекул аммиака $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{H}_3$ занимают четыре sp^3 -гибридные орбитали иона цинка, образованные гибридизацией одной s- и трех p-орбиталей, что и обуславливает тетраэдрическое строение комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



Атом Co имеет электронную конфигурацию $4s^2 3d^7$, а ион Co^{+3} -конфигурацию $3d^6$. Сильное взаимодействие Co^{+3} с молекулами аммиака приводит к спариванию d-электронов, и шесть электронов занимают три из пяти 3d-орбиталей. Остающиеся две вакантные 3d-орбитали, а также одна 4s- и три 4p-орбитали участвуют в гибридизации с образованием шести гибридных d^2sp^3 -орбиталей, направленных к вершинам октаэдра. Комплексы типа d^2sp^3 называются **внутриорбитальными**.

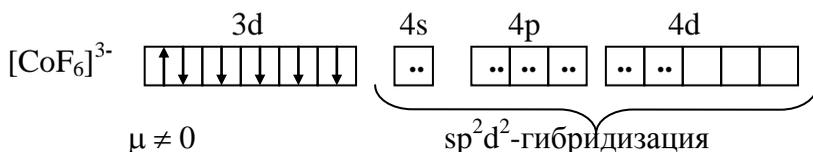


При заполнении гибридных орбиталей иона Co^{3+} парами электронов молекул аммиака образуется октаэдрический комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Так как в образующемся комплексе нет неспаренных электронов, то он обладает диамагнитными свойствами ($\mu=0$).

Неспаренные электроны, вращаясь вокруг собственной оси, создают магнитный момент. Магнитный момент молекулы (μ) складывается из магнитных моментов неспаренных электронов. Если молекула содержит неспаренные электроны, то $\mu \neq 0$ и вещество парамагнитно, то есть втягивается в магнитное поле.

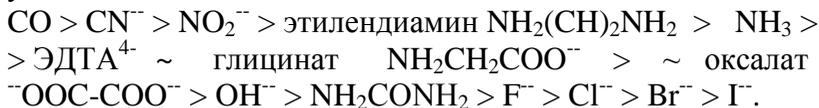
Если неспаренных электронов нет, то $\mu = 0$, то есть вещество диамагнитно и слабо выталкивается из магнитного поля.

При сравнительно слабом взаимодействии иона кобальта Co^{3+} с ионами фтора F^- электронные пары фтора занимают вакантные 4s-, 4p-, 4d-орбитали иона Co^{3+} , которые участвуют в гибридизации с образованием шести sp^3d^2 -гибридных орбиталей, направленных к вершинам октаэдра.



Наличие неспаренных электронов у центрального атома обуславливает парамагнетизм комплекса. Комплексы типа sp^3d^2 называются **внешнеорбитальными**. Внутриорбитальные комплексы, как правило, более устойчивы, чем внешнеорбитальные, что обуславливается глубокой перестройкой структуры центрального иона. По мере увеличения размера донорного атома концентрация электронной плотности в его орбиталях уменьшается, а, следовательно, уменьшается и сила поля лиганда. Таким образом, большей силой поля должны обладать лиганды, содержащие небольшие атомы с низкой электроотрицательностью.

Так, лиганды могут быть расположены в порядке уменьшения силы их поля:



Известно много лигандов (CO , C_2H_4 , C_6H_6 и т.д.), в которых электронные пары обладают слабыми донорными свойствами, но в то же время образуют очень прочные комплексы с металлами. Поэтому считается, что наряду с

σ -связями образуются π -связи тоже по донорно-акцепторному механизму. При этом донором служит ион металла, отдающий свои спаренные d-электроны лиганду, имеющему достаточно энергетически выгодные вакантные орбитали. Такие связи называются **дативными** (см.рис. 7).

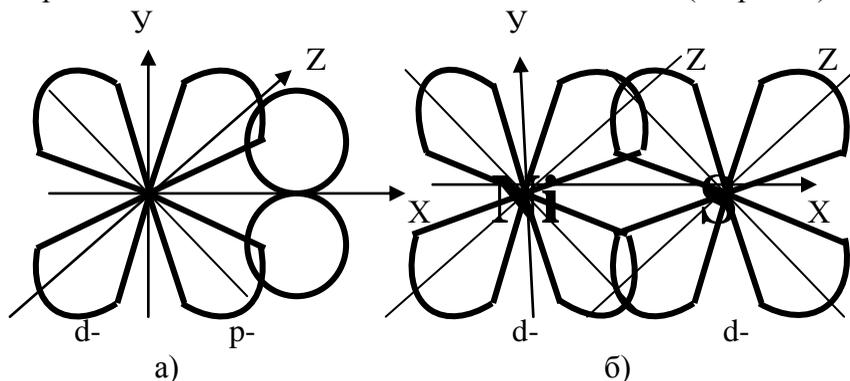


Рисунок 7 – Схема образования дативных связей:
а) $d\pi-p\pi$ -, б) $d\pi-d\pi$ -взаимодействие (Ni-S)

Дативные связи образуются:

- а) за счет перекрывания вакантных p-орбиталей лигандов с d-орбиталью иона металла, на которой находятся электроны, не вступившие в σ -связь ($d\pi-p\pi$ -взаимодействие);
- б) при перекрывании вакантных d-орбиталей лиганда с заполненными d-орбиталями металла ($d\pi-d\pi$ -взаимодействие).

Взаимодействие $d\pi-p\pi$ происходит, если лиганд координируется через атомы элементов второго периода (C, N, O), а взаимодействие $d\pi-d\pi$ - через атомы третьего и других периодов (P, S).

Образование дативных π -связей сопровождается переносом электронной плотности от металла к лиганду, что увеличивает положительный заряд и акцепторные свойства металла, а, следовательно, усиливает σ -связь и, наоборот, чем прочнее σ -связь, тем выше электронная

плотность на ионе металла, тем больше его донорные свойства, тем прочнее становится π -связь. Следовательно, донорно-акцепторные σ -связи и дативные π -связи взаимно усиливают друг друга.

Так, ион Fe^{2+} в железосодержащих белках – цитохромах, принимающих участие в переносе электронов в дыхательной цепи, связан с атомом серы белковой молекулы и не способен соединяться с кислородом, так как в атоме кислорода, в отличие от атома серы, нет энергетически выгодных вакантных d-орбиталей.

Метод валентных связей (МВС) является наиболее простым и доступным методом, который описывает стереохимию комплексов, их свойства, особенно магнитные, качественно объясняет природу комплекса, но не позволяет объяснить и предсказать устойчивость и спектральные свойства. Поэтому в настоящее время при количественных расчетах используют другие методы: ТМО, ТКП и т.д.

6 УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексные соединения разнообразны не только по составу и структуре, но и по устойчивости внутренней координационной сферы.

В растворах комплексных соединений имеет место первичная и вторичная диссоциации. Первичная диссоциация (на комплексный и внешнесферные ионы) протекает, как у сильных электролитов, практически полностью.

Например, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \Leftrightarrow 3\text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $\alpha \sim 1$.

Комплексные соединения типа неэлектролитов, например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, по указанной схеме не диссоциируют, так как отсутствуют ионы внешней сферы.

Вторичная диссоциация характеризует диссоциацию самого комплексного иона на комплексообразователь и лиганды.

Например, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + \text{NH}_3$;
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{NH}_3$.

В результате этих процессов в растворе устанавливается равновесие между комплексным ионом, комплексообразователем и лигандами. Количественно диссоциация комплексного иона характеризуется ступенчатыми константами нестойкости комплексных ионов:

$$K_{1\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ [\text{NH}_3]}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$

$$K_{2\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+]}$$

Общая константа нестойкости:

$$K_{\text{нест}} = K_{1\text{нест}} K_{2\text{нест}};$$

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ [\text{NH}_3] [\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] [[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+]}$$

$$= \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 7 \cdot 10^{-8}.$$

Константа нестойкости может служить мерой устойчивости комплексного иона: чем меньше константа нестойкости, тем более устойчивым является комплексный ион.

Константа устойчивости комплексного иона – величина, обратная константе нестойкости, например, для комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ общая константа устойчивости

$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}} = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,4 \cdot 10^7.$$

Константа устойчивости является мерой комплексообразования : бóльшей константе устойчивости соответствует бóльшая концентрация комплекса при равновесии.

Комплексные соединения с полидентантными лигандами характеризуются повышенной прочностью, это так называемый **хелатный эффект**. Объясняется он тем, что во-первых, при разрушении хелатного комплекса необходимо разорвать две связи металл-лиганд. На это требуется значительно больше энергии, чем на разрыв одной связи металл-лиганд. И, во-вторых, хелатные комплексы, содержащие в качестве лигандов пяти- и шестичленные циклы, термодинамически более устойчивы и стабильны (правило Чугаева).

Разрушение комплексного соединения состоит в смещении равновесия вправо, его можно достигнуть уменьшением концентрации лигандов или комплексообразователя путем связывания их в более прочное соединение или переводением в осадок. Так, связывание гемоглобина молекулами СО - причина летального исхода при отравлении угарным газом – является примером разрушения одного биоконплекса – оксигемоглобина за счет образования более прочного карбоксигемоглобина:



7 МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В организме жизненно важные ионы металлов находятся преимущественно в виде комплексных соединений. Концентрация ионов биометаллов в различных тканях нормально функционирующего организма поддерживается на определенном уровне путем строгого контроля протеинами и гормонами через координационные системы. Недостаток в организме некоторых ионов биометаллов приводит к ряду заболеваний (недостаток ионов железа – к анемии, меди – к деструкции сосудов, циррозу печени, эмфиземе легких и т.д., цинка – к снижению активности многих ферментов, магния – к разрушению рибосом и т.д.). Избыток в организме некоторых ионов биометаллов также вызывает тяжелые заболевания (избыток ионов меди – болезнь Вильсона, ревматизм, инфаркт миокарда и т.д., кальция – образование «камней» на стенках кровеносных сосудов и т.д.).

Ионы металлов или их комплексные соединения с различными лигандами попадают в организм с пищей, водой, путем инъекций, ингаляций и т.д.

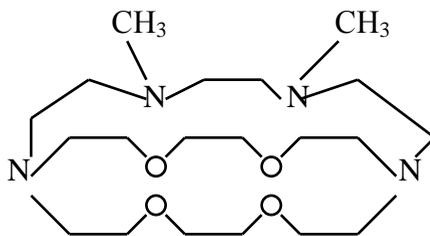
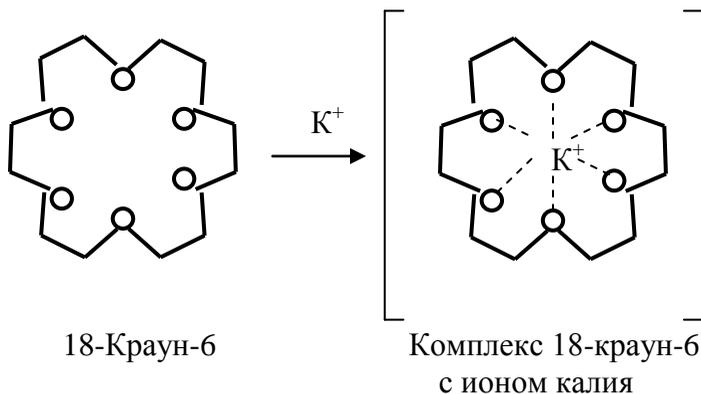
Ионы щелочных металлов, как правило, находятся в растворе в виде сравнительно простых акваионов типа $Me(H_2O)_n^+$, где $n = 4, 6, 8$. Ионы металлов Mg^{2+} и Ca^{2+} существуют в виде аквакомплексов или образуют сравнительно непрочные комплексы с различными лигандами.

В последние годы большой интерес привлекли к себе некоторые группы макроциклических лигандов, способность которых к селективному связыванию катионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} очень велика. Это циклические эфиры, криптанды и некоторые природные ионофоры – вещества, способные селективно связывать

ионы металлов и осуществлять их перенос через биомембраны.

К ним относятся антибиотики нескольких типов структур и их синтетические аналоги.

Циклические эфиры или краун-эфиры (crown – корона по английски) – своеобразные ловушки катионов. Образуют стабильные комплексы с рядом катионов обычно в соотношении 1:1, облегчают транспорт ионов через клеточные мембраны. Примером может служить 18-краун-6, образующий прочный комплекс с ионом калия.



Криптан

Криптанты – полициклические хелатообразующие соединения, с которыми катионы металла взаимодействуют таким образом, что ион металла находится в циклической полости лиганда. Так, изображенный

криптанд высокоселективен по отношению к катиону стронция.

Ионофорные антибиотики встречаются в природе и оказывают существенное влияние на проницаемость мембран для катионов. К ним относятся валиномицин, грамицидин S и др. Конформация валиномицина напоминает браслет, внутренняя полость которого точно соответствует ионному радиусу иона K^+ , который таким образом оказывается «окутанным» гидрофобной оболочкой валиномицина и легко переносится через мембраны. С ионами Na^+ валиномицин практически не взаимодействует.

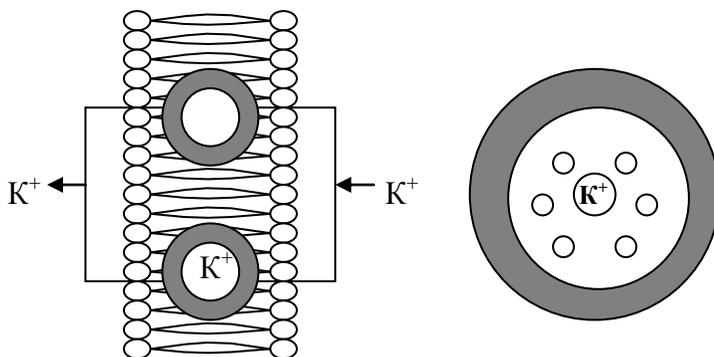


Рисунок 8.1 – Транспорт катиона через биомембрану с участием валиномицина

Ионы переходных металлов в пищеварительном тракте связываются в более или менее прочные комплексы со сравнительно простыми библигандами (аминокислотами, карбоновыми кислотами, углеводами и др.). В таком виде ионы металлов проходят сквозь клеточные мембраны. Не только всасывание ионов металлов, но и их транспорт и распределение в организме связаны с образованием комплексных соединений: ионы металлов или их простые комплексы, прошедшие через мембраны, либо остаются внутри клетки, либо взаимодействуют с

высокомолекулярными транспортными протеинами, нуклеотидами, нуклеиновыми кислотами и в составе такого металлокомплекса выполняют свою основную функцию.

Наиболее часто ион металла взаимодействует с апоферментом, образуя металлофермент (биологический катализатор), – в подавляющем большинстве случаев комплексное соединение с высокой специфичностью ионов металлов, среди которых чаще других встречаются ионы железа, меди, кобальта, цинка, марганца, молибдена.

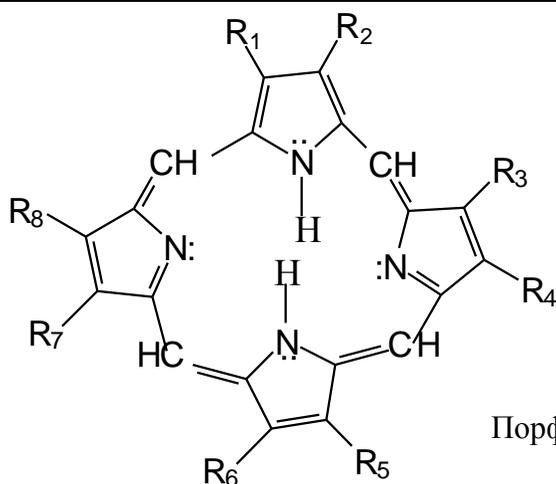
В металлосодержащих ферментах ионы металлов входят в состав активного центра (простетической группы) и, непосредственно взаимодействуя с группами активного центра, повышают их активность или блокируют. Многие ферменты вообще неактивны в отсутствие ионов металлов, например, при удалении ионов цинка из фермента крови карбоангидразы фермент теряет активность; тоже происходит при замене ионов цинка ионом другого металла. В металлотрзависимых ферментах ион металла, слабо связанный с ферментом, необходим для активирования биологического катализатора. Известны ферменты, действие которых активизируется некоторыми ионами металлов, например, фермент енолаза активизируется ионами Mg^{2+} , Mn^{2+} , K^+ , амилаза – ионами Ca^{2+} и т.д. В результате действия фермента и субстрата образуется внутриклеточное соединение – «белок-металлический ион», в котором ион металла связан как с субстратом, так и с белком. Предполагают, что в металлотрзависимых ферментах ионы металлов, ускоряющие реакцию, могут легко отщепляться.

Комплексы ионов металлов с протеинами могут давать металлопротеиды и другого назначения. Комплексы, содержащие ионы железа (II), запасают, транспортируют O_2 , обеспечивают ткани кислородом, с помощью которого энергия химических связей органических соединений превращается в особую форму

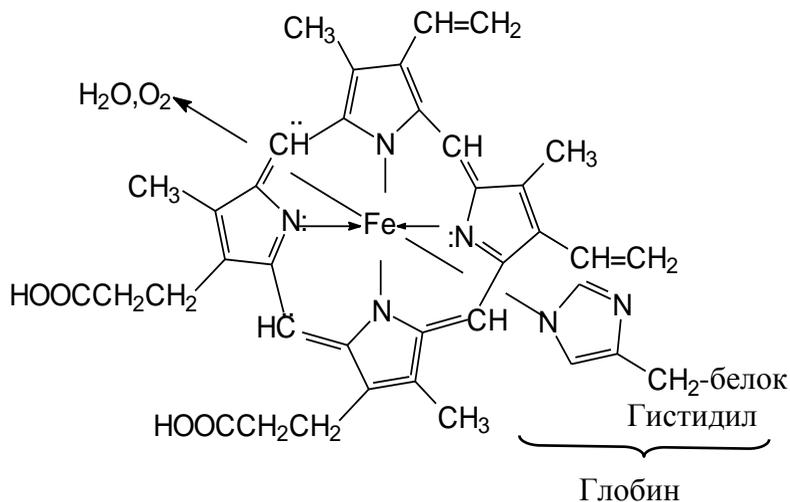
энергии – АТФ – универсальное энергетическое топливо всего живого. Например, гемоглобин – важнейшее комплексное соединение живого организма, участвующее в переносе кислорода из легких в клетки тканей, миоглобин – накапливающий кислород в мышцах, структурно гомологичен гемоглобину; цитохромы – гемосодержащие белки, выполняющие в живом организме функции переносчиков электронов от окисляемого субстрата к кислороду, оксидазы и пероксидазы – катализ окисления кислородом и пероксидом; каталазы – катализ разложения пероксида водорода и т.д.

Во всех указанных железосодержащих биоконплексах – гемопротеинах – атом железа находится в центре плоской порфириновой системы, образует гем. Порфирины – высокосопряженные молекулы, содержащие четыре пиррольных кольца и удовлетворяющие условиям ароматичности. Все восемь атомов углерода пиррольных колец являются замещенными, причем они оказывают большое влияние на биосвойства порфириновой системы.

В молекуле порфирина два протона, связанные с азотом, могут быть легко заменены на атом металла. Две связи двух оставшихся атомов азота с атомом железа образуются по донорно-акцепторному механизму.



Порфирин



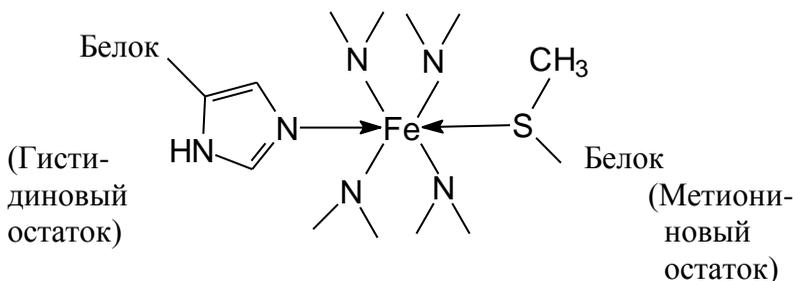
Гемоглобин, миоглобин

В гемоглобине белковая часть (глобин) соединена с простетической группой – гемом. В геме координационное число иона железа (II) равно шести: он находится в плоскости порфиринового квадрата, образованного четырьмя пиррольными кольцами, и связан с четырьмя атомами азота пиррольных ядер.

Еще две связи направлены перпендикулярно к этой плоскости: одной осуществляется связь с глобином с помощью гистидинового остатка, другой – по другую сторону плоскости порфиринового цикла – связь с кислородом. В отсутствие кислорода шестое свободное координационное место занимает молекула воды. При взаимодействии гемоглобина с попавшим в легкие кислородом происходит замещение молекулы воды на молекулу кислорода, приводящее к образованию оксигемоглобина. Ион железа (II) не окисляется в ион железа (III), так как молекула O_2 находится в гидрофобном окружении. Захваченный гемоглобином кислород

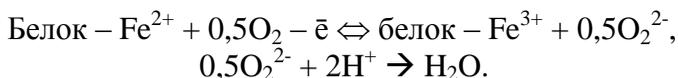
переносится в клетки тканей организма, где отдается путем диссоциации. Действие оксида углерода (II) как яда связано с тем, что он гораздо прочнее связывается с ионом железа (II), чем кислород, и блокирует действие гемоглобина.

В процессах тканевого дыхания кислород может участвовать только в активном (восстановленном) состоянии. Активация кислорода происходит при участии большой группы комплексных соединений – цитохромной системы (цв, цс, цс₁, ца, цаа₃). По химической структуре она представляет собой сложные белки, небелковая часть которых представлена железосодержащим комплексом – гемом, а пятое и шестое координационные места заняты гистиридиновым и метиониновым остатками полипептидной цепи:



Прочная связь катиона железа с серой метионина предотвращает связывание кислорода с гемом.

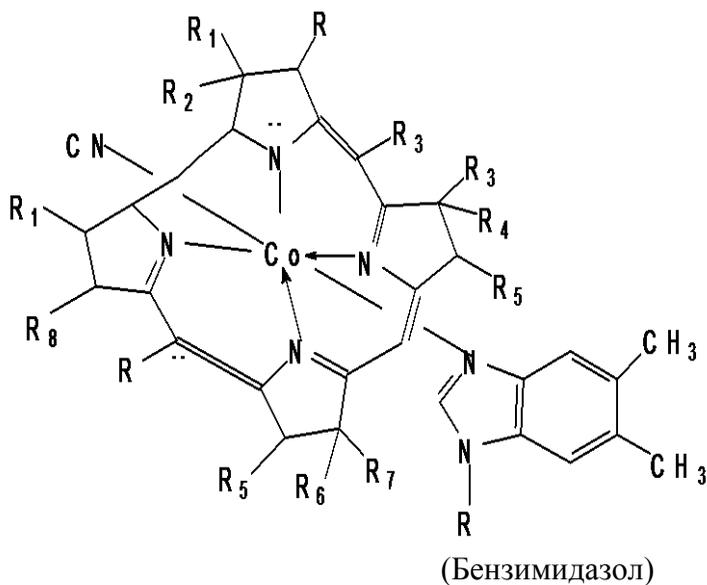
Перенос электрона цитохромом не сопровождается изменением степени окисления железа:



Изменение степени окисления железа лежит в основе механизма транспорта электронов от окисляемого субстрата к молекулярному кислороду. Гем цитохромоксидазы (цаа₃) отличается от других тем, что в

его образовании принимают участие ионы железа и ионы меди, благодаря изменению степеней окисления которых молекула кислорода, принимая четыре электрона, полностью восстанавливается.

Витамин В₁₂ (цианкобаламин) – комплексное соединение, содержащее ионы кобальта (III), необходим для нормального кроветворения. Структура этого витамина включает частично сопряженное корриновое кольцо, структурно родственное порфириновому (содержит на одну –CH= группу меньше).



Витамин В₁₂

В витамине В₁₂ ион-комплексобразователь кобальт (III), координационное число которого равно шести, связан с четырьмя атомами азота пиррольных ядер, лежащих в одной плоскости, пятым лигандом служит цианид - ион, шестым – атом азота гетероцикла бензимидазола. Почти все ионы кобальта в организме связаны с витамином В₁₂, который участвует в процессах метилирования при образовании таких важных

соединений, как адреналин, холин, тимин, креатин. Кроме того, витамин В₁₂ участвует во внутримолекулярном переносе атомов при синтезе различных метаболитов организма. Участие витамина В₁₂ в кроветворении связано с его ценными для организма свойствами, однако механизм действия ионов кобальта (III) в этом процессе не выяснен.

Итак, специфические функции микроэлементов в живом организме связаны с процессами комплексообразования между белками и ионами соответствующих металлов. Со временем металлопротеины разрушаются и остатки протеинов выводятся из организма. Ионы металлов либо тоже выводятся, либо снова включаются в метаболическую цепь, например ион железа.

К группе металлопротеинов относятся также хлорофиллсодержащие белки. Хлорофилл – комплексное соединение, центральным ионом в котором является ион магния, лигандами – четыре атома азота пиррольных колец. В процессе фотосинтеза хлорофилл растений поглощает оксид углерода (IV) и воду, превращая их в сложные органические вещества – крахмал, сахарозу и др. Без хлорофилла невозможна жизнь на Земле.

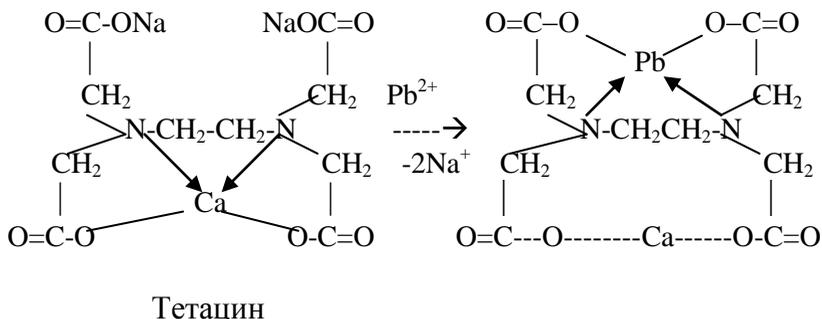
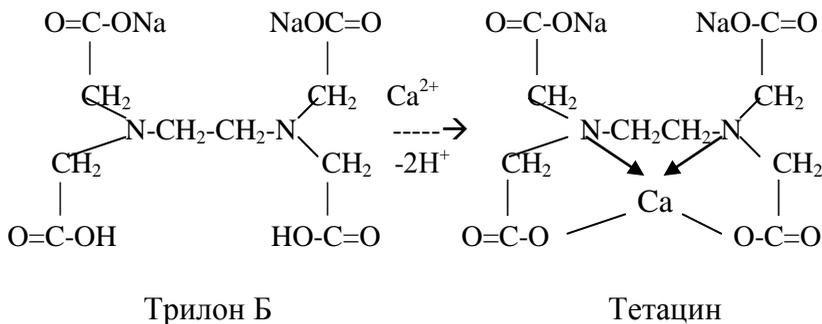
Биосистемы взаимодействуют не только с ионами «металлов жизни» (натрия, калия, кальция, магния, железа, меди, кобальта, цинка, марганца, молибдена), но и с ионами других металлов. В связи с этим важно изучить на молекулярном уровне механизм отравления ионами ртути, мышьяка, висмута, бериллия и др. Как известно, ионы ртути, мышьяка, висмута, свинца блокируют SH-сульфгидрильные группы протеинов, вытесняют из активных центров ферментов ионы меди и цинка, могут взаимодействовать с ДНК и РНК, металлопротеинами и фосфолипидами мембран, где все процессы протекают путем образования комплексных соединений. Знание свойств координационных соединений можно

использовать для диагностических целей или для контроля за ходом лечения основного заболевания.

Многие лекарственные препараты представляют собой лиганды, специфически взаимодействующие с ионами металлов или группами ионов металлов. Например, с ионами металлов или вредным избытком ионов биометаллов избирательно взаимодействуют вещества, называемые **детоксикантами (антидотами)**. В качестве антидотов при отравлении ионами тяжелых металлов и редкоземельных элементов (особенно в острых стадиях, когда еще нет прочных связей между ионами токсичных металлов и биолигандами) используют комплексоны^{х)} (например, кальций-натриевую соль ЭДТА). Комплексные соединения указанных ионов металлов с комплексоны относительно малотоксичны, более прочны, чем комплексные соединения тех же ионов с протеинами, а также липидорастворимы, т.е. способны проходить наружу через клеточные мембраны, сравнительно быстро выводиться с мочой. Комплексоны, однако, могут вызвать побочные эффекты, так как образуют комплексы не только с теми ионами металлов, которые нужно вывести из организма, но и с другими, которые необходимы. Комплексоны применяют также в качестве антиоксидантов при хранении лекарственных препаратов, витаминов, донорской крови и т.д.

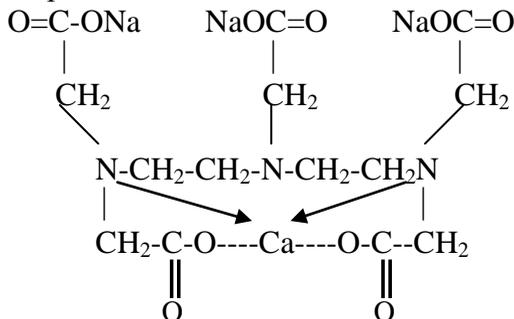
Среди комплексонов наибольшее распространение получили различные соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), особенно динатриевая соль, известная как трилон Б. Его применяют при отравлениях соединениями кальция (CaO , Ca(OH)_2 , CaC_2 и т.д.). При этом трилон Б, связывая ионы кальция, превращается в тетацин:

^{х)} Комплексоны представляют собой многоосновные органические кислоты (или их соли), содержащие аминогруппы (аминокислоты).

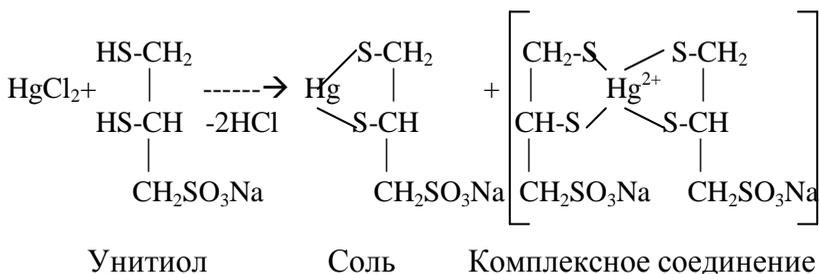
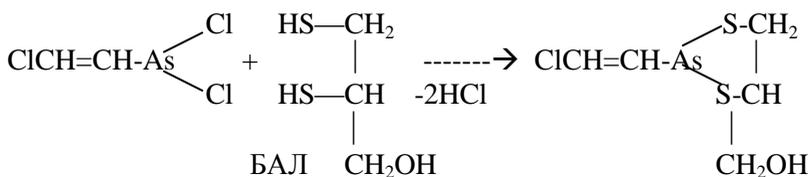


Тетацин является эффективным антидотом при отравлении солями свинца, кадмия, ртути, кобальта и бария.

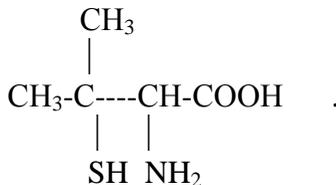
При отравлении радиоактивными элементами успешно применяют пентацин



Сильными антидотами при отравлении производными тяжелых металлов служат тиолы, содержащие более одной SH-сульфгидрильной (тиольной или меркапто-) группы. Примером могут служить 2,3-димеркаптопропанол-1 (британский антилюизит, БАЛ). При замене гидроксильной группы на остаток сульфата натрия для лучшей растворимости в воде получают унитиол



Высокой антидотной эффективностью при хронических формах отравлений солями тяжелых металлов, особенно свинцовыми, обладает D-пеницилламин (D-ПАМ), защитное действие которого обусловлено наличием трех групп: SH-сульфгидрильной, NH₂-аминной и -COOH – карбоксильной.



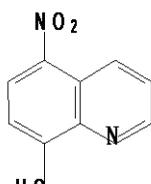
Д-пеницилламин (Д-ПАМ)

В отличие от соединений яд-ЭДТА, соединения яд-дитиол мало или почти нерастворимы в воде, что уменьшает скорость его выведения из организма.

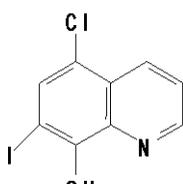
В настоящее время осуществляется направленный поиск химиотерапевтических средств, изучаются возможности применения комплексных соединений в качестве лекарственных препаратов. Вместе с тем необходимо учитывать, что комплексные соединения могут образовываться в организме и при введении лекарственных препаратов и существенно влиять на их свойства.

С древних времен известно бактерицидное действие «серебряной» воды, полученной при ее обработке либо серебряным крестом («священная вода»), либо серебряной посудой. Так, Петр I для дезинфекции воды из Невы приказал пропускать воду через серебряные пластины. Этот метод в Санкт-Петербурге в центре города сохранился до сих пор. Бактерицидное действие серебра можно объяснить тем, что даже ничтожная концентрация ионов серебра, возникающая при обработке воды серебром, достаточна для подавления активности тиольных (HS-содержащих) ферментов микроорганизмов.

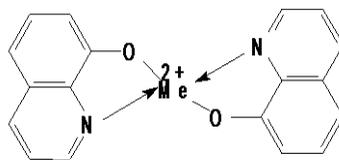
В основе бактерицидного действия производных 8-гидроксихинолина: 8-гидрокси-5-нитрохинолина (5-НОК, нитроксолин), 8-гидрокси-7-иод-5-хлорхинолина (энтеросептол) и других лежит их способность к образованию прочных хелатных комплексов с ионами некоторых металлов. Таким образом, происходит связывание микроэлементов, необходимых для жизнедеятельности бактерий.



5-НОК
(нитроксолин)

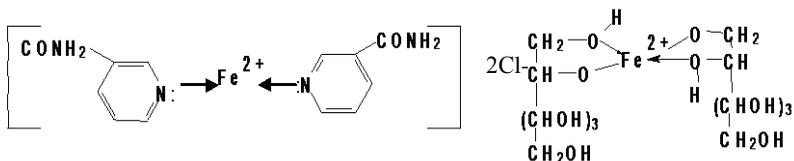


Энтеросептол



Хелат 8-гидроксихинолина с ионом двухвалентного металла

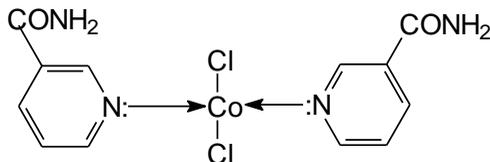
Для профилактики и лечения железодефицитных анемий применяют лекарственные препараты двух- и трехосновного железа: ферамид (никотинамид железа (II)), фербитол (комплекс шестиатомного спирта – сорбита – с железом II), феррум и другие.



Ферамид

Фербитол

Для улучшения кроветворения, усвоения организмом железа и стимуляции процессов образования белковых комплексов, синтеза гемоглобина и других применяют комплексные соединения кобальта, например, коамид (дихлорникотинамид кобальта).



В результате деятельности человека существенно изменяется баланс поступления различных веществ в окружающую среду, в результате чего она изменяется. Биологические системы, регулирующие концентрацию различных элементов и их соединений, не успевают быстро приспосабливаться к новой окружающей среде, и именно в этом заключается проблема «окружающей среды». В настоящее время важнейшей задачей является определение поступления в окружающую среду различных веществ в результате деятельности человека, взаимодействие их с живыми организмами на разных уровнях и разработка систем эффективных мероприятий,

направленных как на предотвращение дальнейшего загрязнения окружающей среды, так и на создание необходимых биологических защитных средств.

Элементы, попадающие в окружающую среду, можно условно подразделить на токсичные и нетоксичные. Ртуть, свинец, кадмий и их соединения отличаются наибольшей токсичностью. Загрязнение окружающей среды этими металлами или их соединениями объясняется попаданием из электрохимических производств (ртуть), выхлопных газов (свинец), отходов металлургической и атомной промышленности (кадмий). Существенную роль в загрязнении окружающей среды различными токсичными элементами играет появление в водоемах комплексонов и других потенциальных лигандов, вырабатываемых промышленностью. Наличие их в водоемах может приводить к распространению осадков солей и гидроксидов металлов, а также к переводу путем комплексообразования ионов металлов в формы, проникающие сквозь биомембраны и попадающие таким образом в организмы рыб и других морских животных.

Попадание в организм комплексонов и комплексонатов (комплексных соединений ионов металлов с комплексонами) может вызвать тяжелые последствия, например, появление опухолей, мутагенез, нарушение обмена веществ. Токсичными могут оказаться даже «металлы жизни», если их концентрация достаточно высока и они присутствуют в легко доступных для организма формах: это чаще всего комплексные соли со значительной растворимостью как в водной, так и в неводной средах. В целях охраны окружающей среды необходимо иметь сведения о загрязнении атмосферы, почвы неметаллическими соединениями, например, оксидом углерода (II), оксидом углерода (IУ), оксидом серы (IУ), оксидом азота (IУ), растворимыми фосфатами (удобрения), детергентами. Появление в избытке оксида углерода (IУ), нитратов, нитритов и других соединений

существенно влияет на биосферу, в частности, на растительный мир. Оксиды азота, оксид углерода (II) могут взаимодействовать с некоторыми металло-протеинами, изменяя их активные центры. Исследования показали, что при этом происходит блокирование активных центров путем присоединения указанных веществ к ионам металлов.

Реакции комплексообразования лежат в основе значительного числа методов химического анализа. Их широко используют для обнаружения, определения, маскирования, растворения, разделения, концентрирования веществ. Комплексные соединения обладают рядом свойств, благодаря которым широко используются в аналитической химии.

Ионы – комплексообразователи и лиганды, находясь в составе устойчивых комплексов, практически отсутствуют в растворе в свободном виде и не всегда обнаруживаются химическими реакциями.

Комплексные соединения часто имеют характерную окраску. На этом свойстве основаны многие реакции качественного и количественного определения веществ. В фармации присутствие некоторых ионов металлов устанавливается по образованию комплексных соединений с определенными реагентами. Например, ионы меди (II) дают в избытке аммиака комплексный ион синего цвета – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, ионы железа (II) с гексацианоферратом (III) калия – комплекс синего цвета, $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, ион ртути (II) с иодидом калия образует ярко-красный осадок иодида ртути (II), растворимый в избытке KI с образованием бесцветного комплексного иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$ и т.д. В санитарно-гигиенической практике, например, при исследовании химического состава воды и почвы количественные определения аммонийного азота, фторид-ионов, ионов железа, меди, цинка и других веществ основаны на образовании специфически окрашенных комплексных соединений.

Многие реакции комплексообразования, особенно в случае образования очень прочных комплексов, могут быть использованы для количественного определения веществ. Особый интерес представляет метод комплексомерии, основанный на применении комплексонов. Наиболее широко применяют комплексон, называемый **трилоном Б**. В практике биохимических лабораторий метод комплексомерии позволяет определить содержание ионов кальция, магния, железа, а также фосфатов в крови, глюкозы в цереброспинальной жидкости, а также концентрации многих лекарственных веществ в биологических жидкостях и растворах. В санитарно-гигиенической практике этот метод применяют для определения жесткости воды, химического состава почв и пищевых продуктов.

8 ОБУЧАЮЩИЕ УПРАЖНЕНИЯ

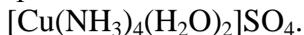
Упражнение 1 Составить координационные формулы комплексных соединений по следующим эмпирическим формулам:

а) $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$.

Координационные числа меди (II) и железа (III) равны шести.

Решение. Комплексообразователями в указанных комплексных соединениях являются Cu^{2+} и Fe^{3+} , лигандами – молекулы NH_3 , H_2O и ионы CN^- :

Нейтральные молекулы NH_3 и H_2O координируются вокруг центрального иона Cu^{2+} с помощью электронодонорных атомов N и O соответственно. Образуется внутренняя сфера – комплексный катион, к которому притягиваются противоионы $-\text{SO}_4^{2-}$ (внешняя координационная сфера). Координационную формулу катионного комплексного соединения записывают следующим образом:



б) отрицательно заряженные ионы CN⁻ координируются вокруг иона Fe³⁺, образуя внутреннюю сферу – анионный комплексный ион, к которому притягиваются ионы K⁺ (внешняя координационная сфера). Координационную формулу анионного комплекса записывают следующим образом: K₃[Fe(CN)₆].

Упражнение 2 Определить, чему равны заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях [Ag(NH₃)₂]Cl, K₂[Zn(CN)₄], [Pt(NH₃)₂Cl₂]. К какому типу по заряду комплексного иона относятся эти соединения? Дать им название.

Решение. Прежде всего следует определить комплексообразователь и лиганды, которые составляют внутреннюю сферу комплексного соединения. Внутренняя сфера комплекса выделяется квадратными скобками. Если во внутреннюю сферу входит атом металла, то он является комплексообразователем. Следовательно, комплексообразователь первого соединения – Ag, второго – Zn, третьего – Pt. Координационное число комплексообразователя определяется числом лигандов, входящих во внутреннюю сферу комплексного соединения. Отсюда координационное число иона серебра равно двум, иона цинка и иона платины – четырем.

Определим заряд комплексных ионов. Для этого воспользуемся принципом электронейтральности молекулы комплексного соединения. Согласно этому принципу молекула в целом электронейтральна, а составляющие ее ионы несут на себе некоторые заряды, равные степеням окисления, сумма которых равна нулю.

Зная, что циан-ион и ион хлора имеют заряд 1⁻, ион калия 1⁺, а молекулы аммиака электронейтральны, найдем заряды комплексных ионов



Используя все тот же принцип электронейтральности, найдем степень окисления ионов – комплексообразователей. В соединении $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ хлор имеет степень окисления 1-, молекула аммиака – электронейтральна и степень окисления серебра 1+. Рассуждая аналогично, найдем степени окисления: цинка – 2+ и платины – 2+.

В зависимости от знака заряда комплексного иона различают катионные, анионные и нейтральные комплексы. В приведенной задаче $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – катионный, $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ – анионный, а $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – нейтральный комплексы.

Названия приведенных комплексных соединений следующие:

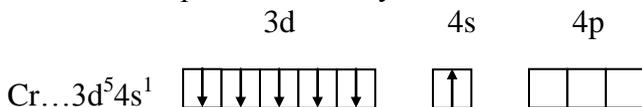
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – диамминсеребра (I) хлорид;

$[\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]]$ – тетрацианоцинкат (II) калия;

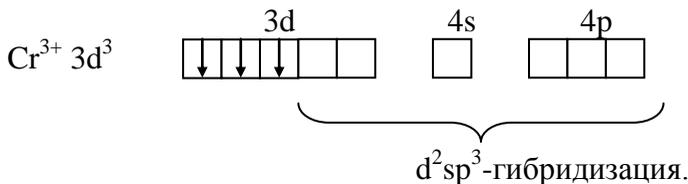
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлордиамминплатина.

Упражнение 3 Используя метод валентных связей, установите строение и пространственную конфигурацию комплексного иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

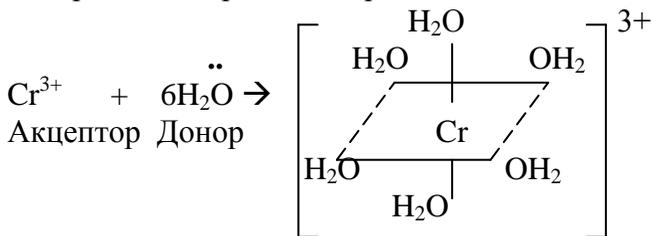
Решение. Конфигурации валентных электронов атома хрома и схема распределения электронов по валентным орбиталям следующие:



Комплексообразователь – ион хрома III



Ион хрома Cr^{3+} имеет шесть свободных орбиталей и является акцептором, а, следовательно, может присоединять шесть молекул воды H_2O , являющихся донорами электронных пар:



В образовании донорно-акцепторной связи принимают участие шесть d^2sp^3 -гибридных орбиталей, и данный аквакомплекс имеет форму октаэдра.

Упражнение 4 Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ соответственно равны: $6,2 \cdot 10^{-36}$; $1,0 \cdot 10^{-37}$; $1,0 \cdot 10^{-44}$. Какой из этих ионов является более прочным? Напишите выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов и формулы соединений, содержащих эти ионы, и дайте им название.

Решение. Сравнивая константы нестойкости указанных ионов, видно, что она имеет самое меньшее значение для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, поэтому этот ион является более прочным.

Запишем K_{H} для указанных ионов:

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Co}^{3+}][\text{NH}_3]^6}{[[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}]} ; \quad K_{\text{H}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]}$$

$$K_H = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]}$$

Формулы соединений, содержащих указанные ионы и их названия:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}$ – гексаамминкобальта (III) хлорид;

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (II) калия;

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Садовнича Л.П., Хухрянский В.Г., Цыганенко А.Д. Биофизическая химия. – К.: Высшая школа, 1986.
2. Равич-Щербо М.И., Новиков В.В. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1975.
3. Зеленин К.Н. Химия – Санкт-Петербург: Специальная литература, 1997.