



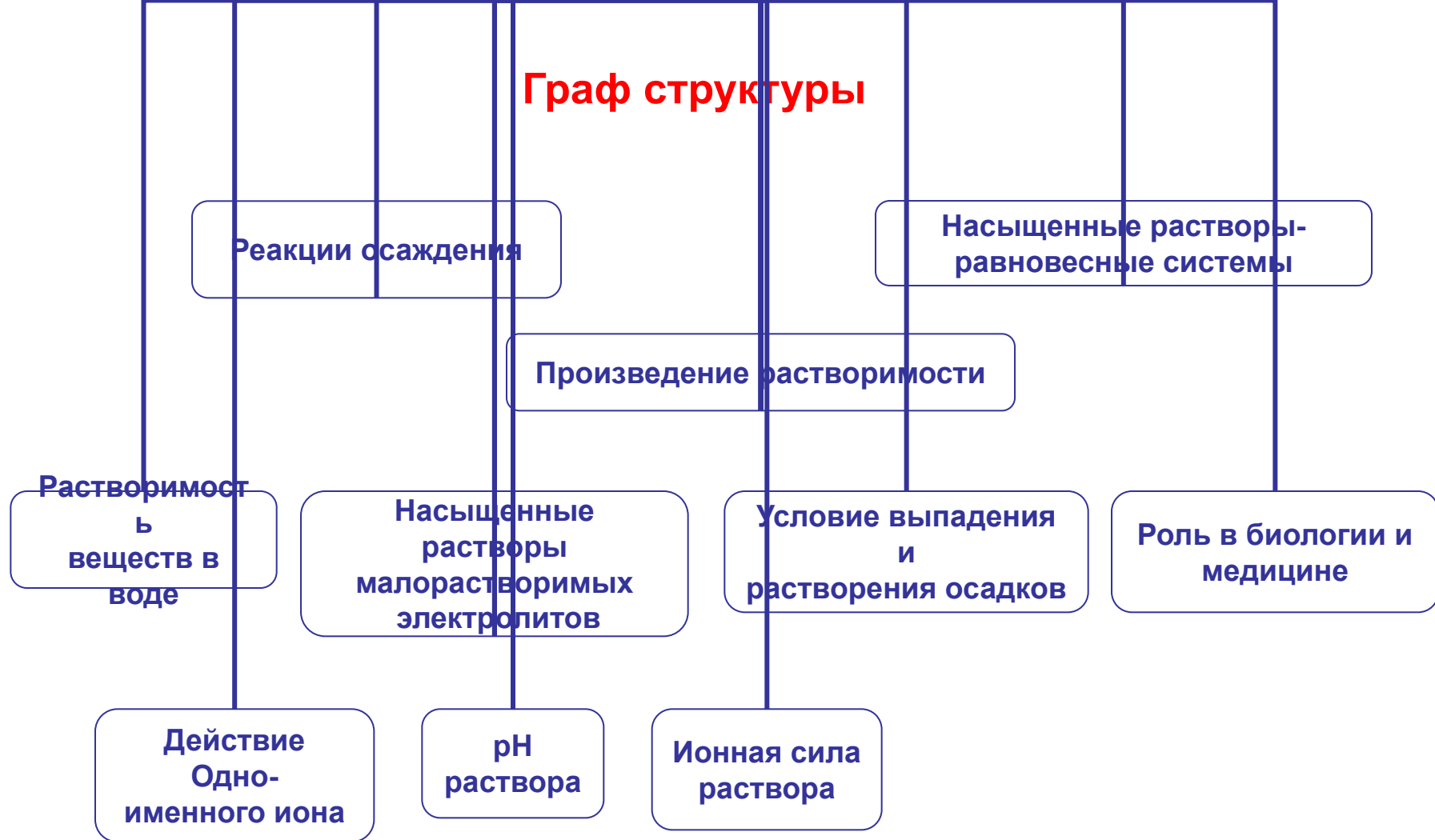
Кафедра общей и медицинской химии

Лекция
«Произведение растворимости
(Константа растворимости)»

«Строение комплексных
(координационных)
соединений. Устойчивость в
растворах»

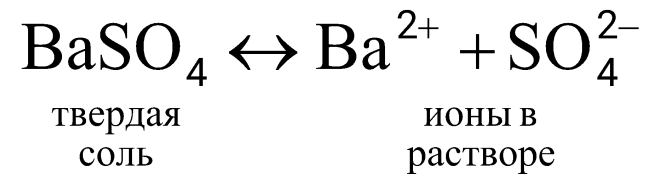
Произведение растворимости (ПР или K_s)

Граф структуры



Насыщенные растворы

Насыщенным называется раствор, в котором вещество более не растворяется и между твердой солью и перешедшими в раствор ионами устанавливается равновесие:



$$K_p = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{BaSO}_4]}$$

Знаменатель дроби - концентрация твердой соли - представляет собою постоянную величину, которую можно ввести в константу.

$$K_p [\text{BaSO}_4] = \text{ПР}$$

$$\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

4

Произведение растворимости –
произведение концентраций ионов трудно растворимого соединения в насыщенном растворе при данной температуре

Если трудно растворимое вещество содержит два или несколько одинаковых ионов, концентрации этих ионов должны быть возведены в соответствующие степени:



$$\text{ПР}_{\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2$$

Чем меньше ПР, тем хуже растворимо вещество!

Произведения растворимости некоторых веществ при 25 °С

Соединение	Произведение растворимости	Соединение	Произведение растворимости
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	CuS	$6 \cdot 10^{-36}$
AgI	$1 \cdot 10^{-16}$	Cu ₂ S	$1 \cdot 10^{-48}$
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-17}$	HgS	10^{-52}
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
CaSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-4}$	ZnS	10^{-23}

Использование произведения растворимости (ПР или Ks)

1. Для сравнения растворимости веществ (s)

Чем меньше ПР, тем хуже растворимо вещество!

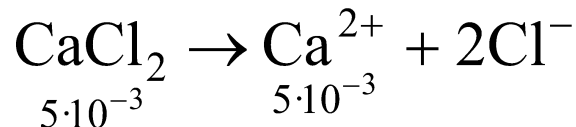
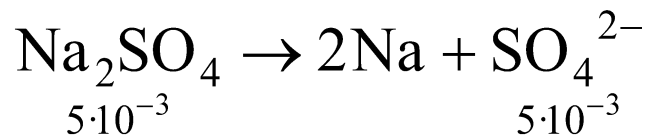
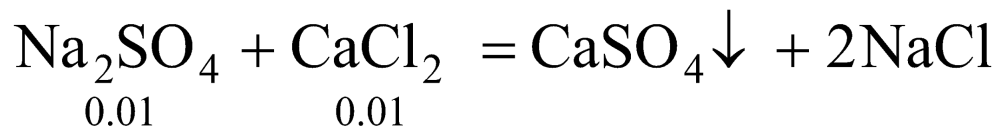
2. Для прогнозирования выпадения осадка:

ПИ < ПР - осадка не будет

ПИ > ПР – осадок выпадает

(ПИ – произведение концентраций ионов,
иногда обозначают - Ks)

Выпадет ли осадок при смешении 0.01н растворов Na_2SO_4 и CaCl_2 ?



$$\text{ПИ} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{ПР} (\text{CaSO}_4) = 1,3 \cdot 10^{-4}$$

3. Для установления последовательности выпадения осадка
(чем меньше K_{sp} , тем раньше выпадает осадок!!!)

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{sp}(\text{AgBr}) = 6 \cdot 10^{-13}$$

$$K_{sp}(\text{AgI}) = 1,6 \cdot 10^{-16}$$

4. Для подбора более эффективного осадителя:
(чем меньше K_{sp} образующегося осадка,
тем эффективней осадитель!!!)

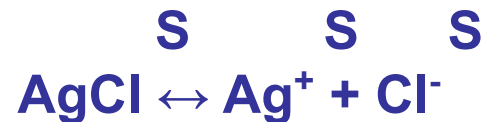
К раствору Na_2S для более эффективного удаления ионов S^{2-} нужно добавить $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$?

$$K_{sp}(\text{HgS}) = 1,6 \cdot 10^{-52}$$

$$K_{sp}(\text{PbS}) = 2,5 \cdot 10^{-27}$$

5. Для расчета растворимости солей.

Рассчитать растворимость хлорида серебра, если $ПР (AgCl) = 1,8 \cdot 10^{-10}$

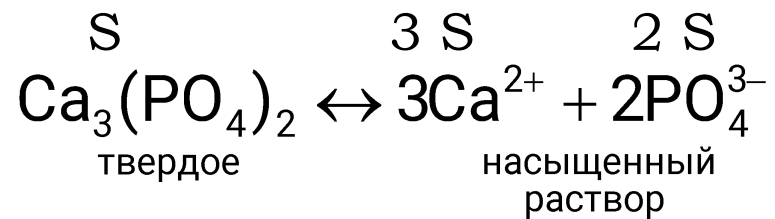


$$ПР (AgCl) = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = S \cdot S = S^2 = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$S (AgCl) = 1,34 \cdot 10^{-5} \quad (\text{ моль/л })$$

Рассчитать растворимость фосфата кальция, если

$$\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 2,0 \cdot 10^{-29}$$



$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3\text{S})^3 \cdot (2\text{S})^2 = 108\text{S}^5$$

$$\text{S} = \sqrt[5]{\frac{\text{ПР}}{108}} = \sqrt[5]{\frac{2,0 \cdot 10^{-29}}{108}} = \sqrt[5]{1,8510^{-31}}$$

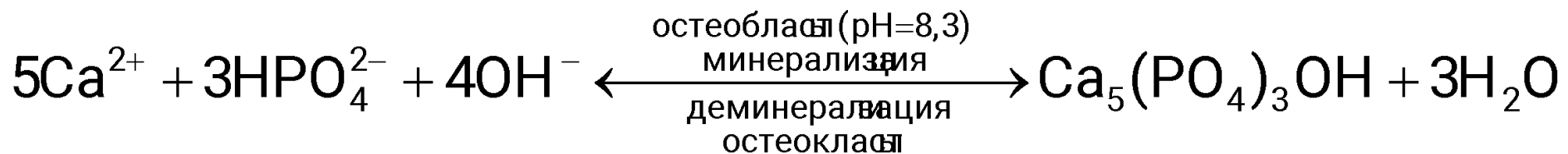
$$\text{S} = 7 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$\text{A}_x \text{B}_y \quad \text{S} = \sqrt[x+y]{[\text{A}]^x \cdot [\text{B}]^y}$$

NB! При добавлении к насыщенному раствору малорастворимого электролита раствора сильного электролита, не имеющего с ним общих ионов, повышается ионная сила раствора, понижается коэффициент активности f , следовательно, произведение активностей ионов становится меньше PR , т.е. раствор становится ненасыщенным, происходит растворение осадка. Это явление называется ***солевым эффектом***.

Значение ПР в медицине

1. Образование костной ткани:



$$\text{ПР}_{\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}} = 1,6 \cdot 10^{-58}$$

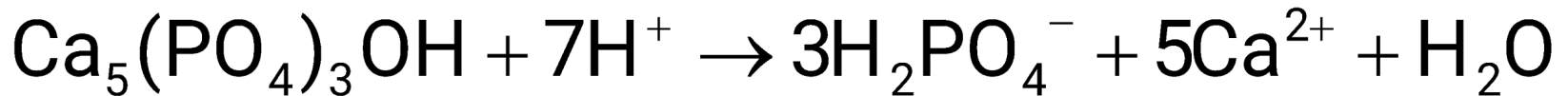
В поверхностных слоях кости образуется некоторое количество аморфного фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - более растворимой соли ($\text{ПР} = 2,0 \cdot 10^{-29}$), которая постепенно превращается в гидроксиапатит.

Аморфный фосфат кальция является лабильным резервом ионов кальция и фосфатов в организме. С возрастом содержание аморфного фосфата кальция в костной ткани уменьшается.

При небольшом повышении содержания H^+ кость начинает растворяться, отдавая вначале катионы кальция:



При большей кислотности среды происходит ее полный распад:



2. Защита от кариеса:

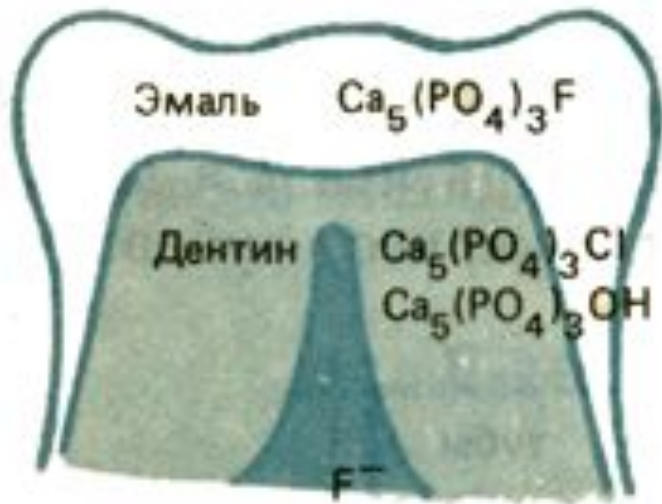
В полости рта в результате жизнедеятельности микробов образуются достаточно сильные кислоты: пировиноградная, молочная, янтарная, которые разрушают зубы не только вследствие повышения кислотности среды, но и в результате связывания катионов кальция в устойчивые комплексные соединения.

Физико-химическим фактором, защищающим зубы от разрушения, является повышенная концентрация ионов кальция в слюне.

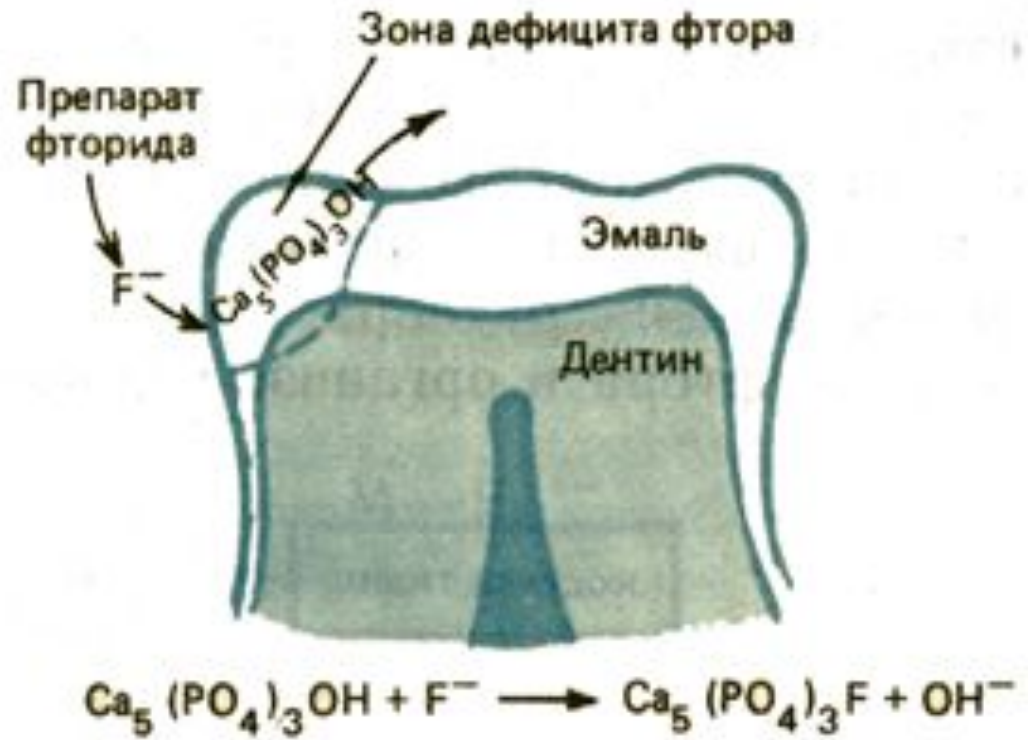
Замена гидроксид-аниона на фторид-анион значительно повышает твердость и устойчивость зубной эмали к растворению.

$$P_{Ca_5(PO_4)_3F} = 2 \cdot 10^{-72}$$

Образование защитного эмалевого слоя



Лечение кариеса фторидами



3. Рахиты различной этиологии:

Бериллиевый рахит (бериллиоз) - вытеснение ионов Ca^{2+} ионами Be^{2+} из костей и их размягчение вследствие меньшего радиуса иона Be^{2+} .

Стронциевый рахит - замещение ионов Ca^{2+} ионами стронция в костях. Вследствие большего радиуса иона Sr^{2+} происходит ломкость костей. Заболевание характерно для регионов с повышенным содержанием стронция в почве.

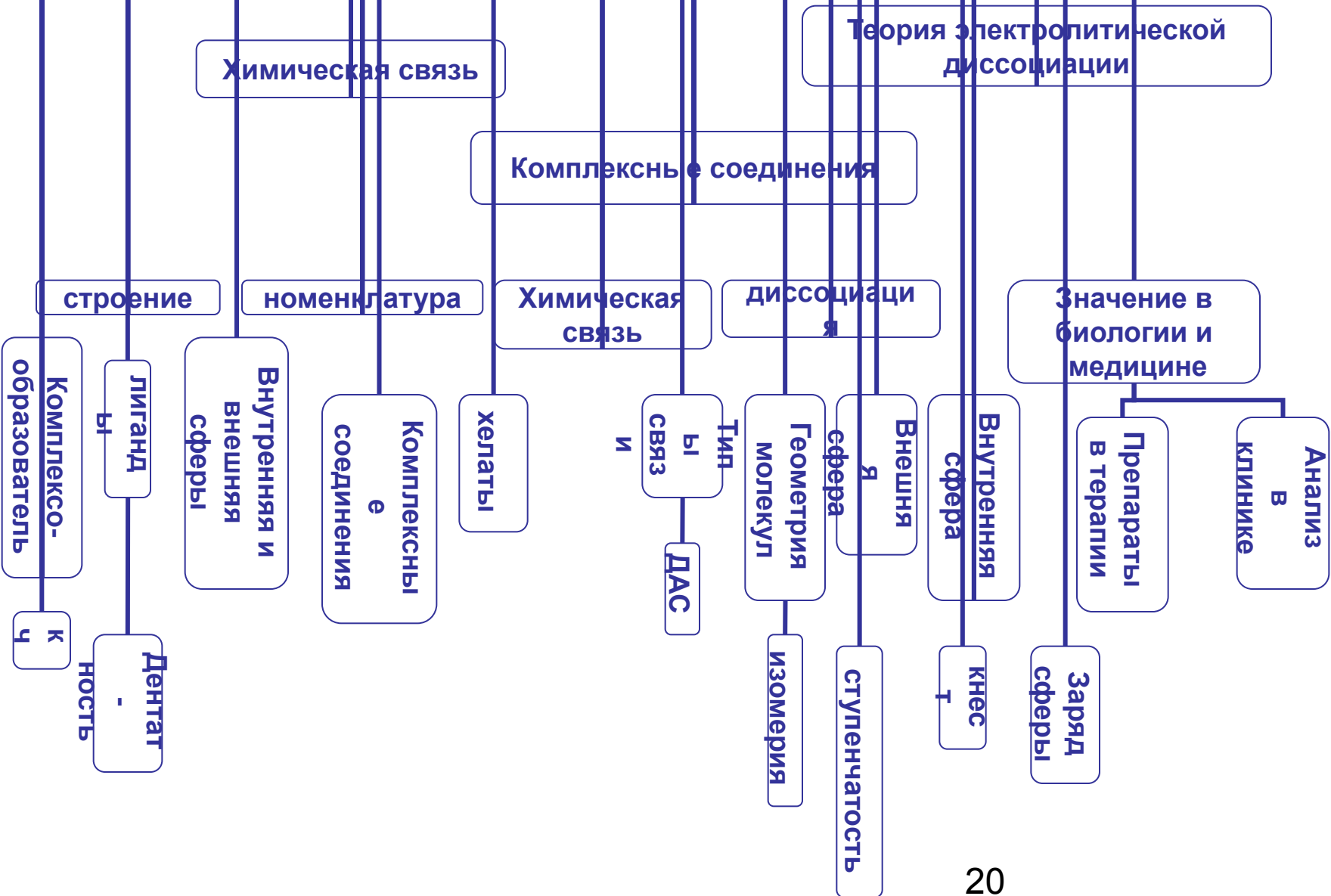
Особую опасность представляет радиоактивный изотоп стронций-90, который, оседая в костях, облучает костный мозг и нарушает костномозговое кроветворение.

4. Детоксикация при отравлениях:

Отравление тяжелыми металлами (Pb, Hg, Cd) приводит к блокаде $-SH$ -групп белковых фрагментов. Вводятся растворимые сульфиды (Na_2S , K_2S) для образования труднорастворимых осадков PbS , HgS , CdS с последующим выведением из организма.

**«Строение комплексных
(координационных)
соединений. Устойчивость в
растворах»**

Граф структуры



Комплексные соединения

- устойчивые химические соединения сложного состава, в которых имеется хотя бы одна связь, образованная по донорно-акцепторному механизму.



**Альфред Вернер
(12.12.1866-15.11.1919)**

Нобелевская премия (1913 г.) «в знак признания его работ о природе связей атомов, которые позволили по-новому взглянуть на результаты ранее проведенных исследований и открыли новые возможности в области неорганической химии».



Fe^{2+} – центральный ион–комплексообразователь – акцептор электронов (кислота Льюиса)

CN^- – лиганды внутренней сферы - доноры электронов (основания Льюиса)

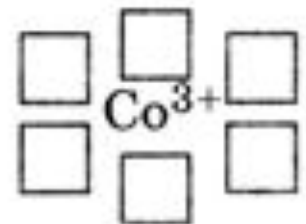
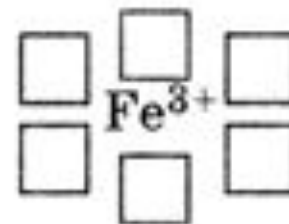
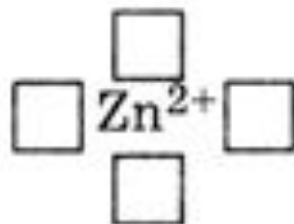
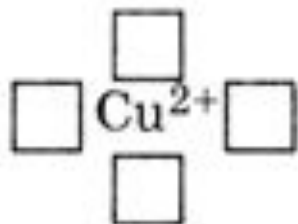
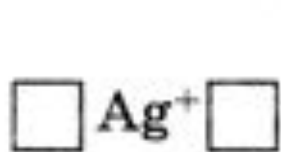
K^+ –ионы внешней сферы (связь ионного типа – непрочная);

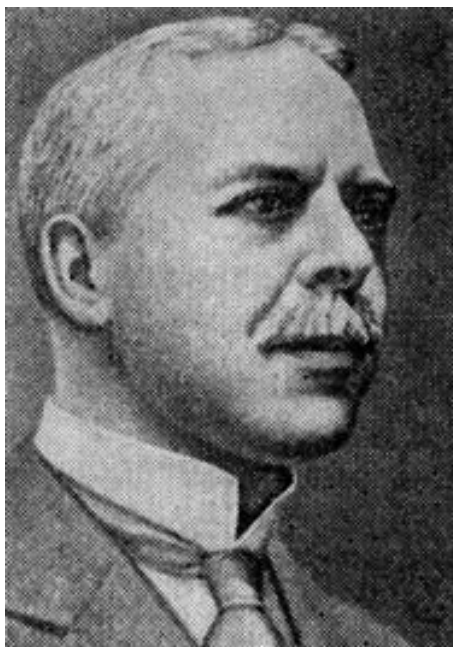
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – внутренняя сфера

Связь с комплексообразователем реализуется по донорно-акцепторному механизму, прочная

()₆ – координационное число - показывает, сколько донорно-акцепторных связей может образовывать моодентатный лиганд

Ионы-комплексообразователи - кислоты Льюиса





ЛЬЮИС Гилберт Ньютон
(23.10 1875–23.03 1946)

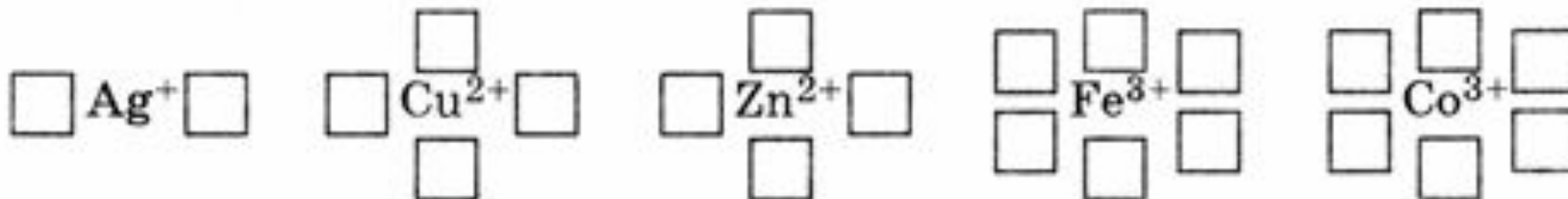
Во время первой мировой войны – полковник Военно-химической службы США (разрабатывал способы защиты от отравляющих газов).

3. По Льюису

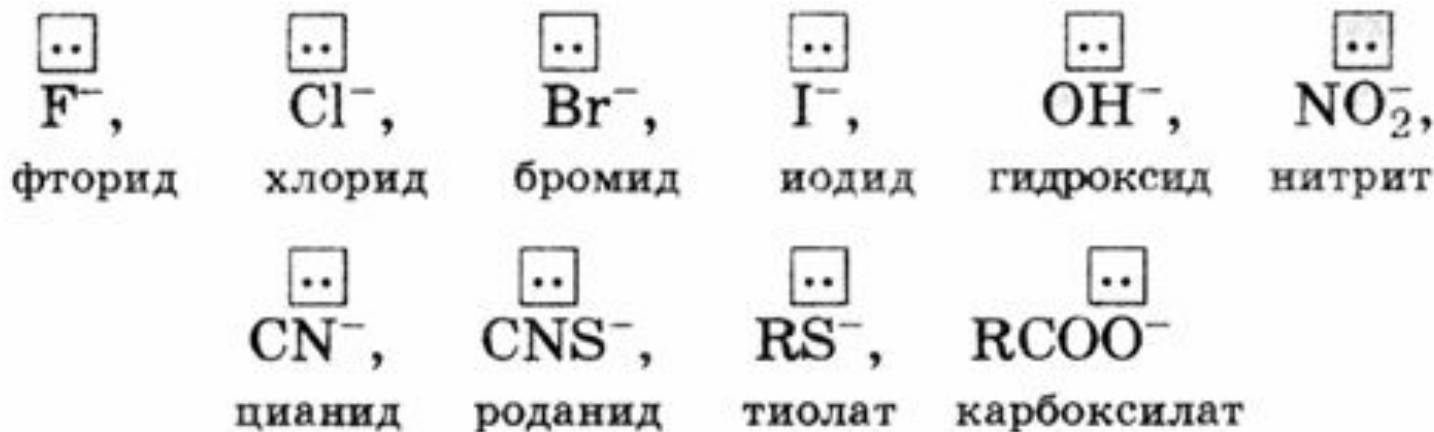
Кислота - вещество, принимающее электронные пары – акцептор электронов;

Основание - вещество, поставляющее электроны для образования химической связи – донор электронов.

Кислота - акцептор электронов.



Основание - донор электронов.

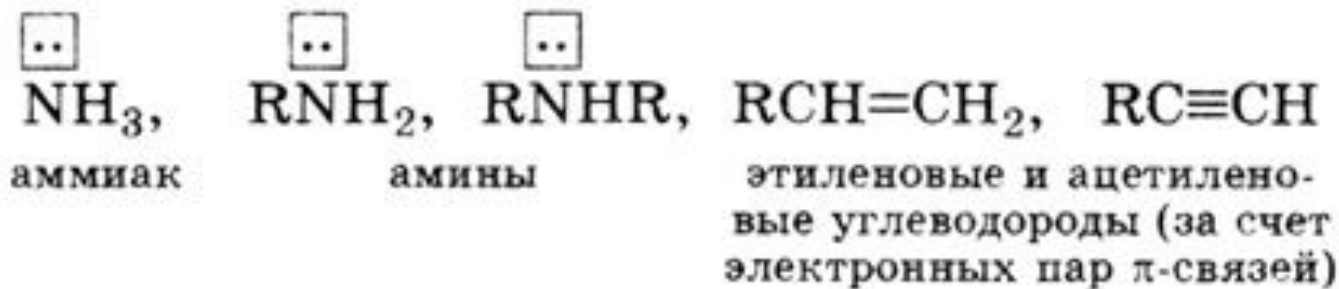
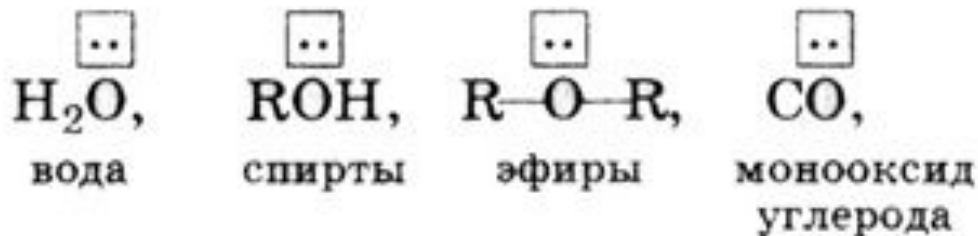
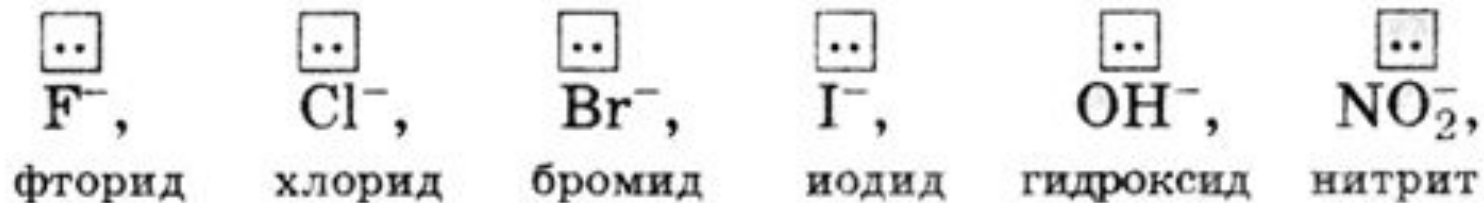


Теория Льюиса рассматривает разные химические процессы как однотипные:

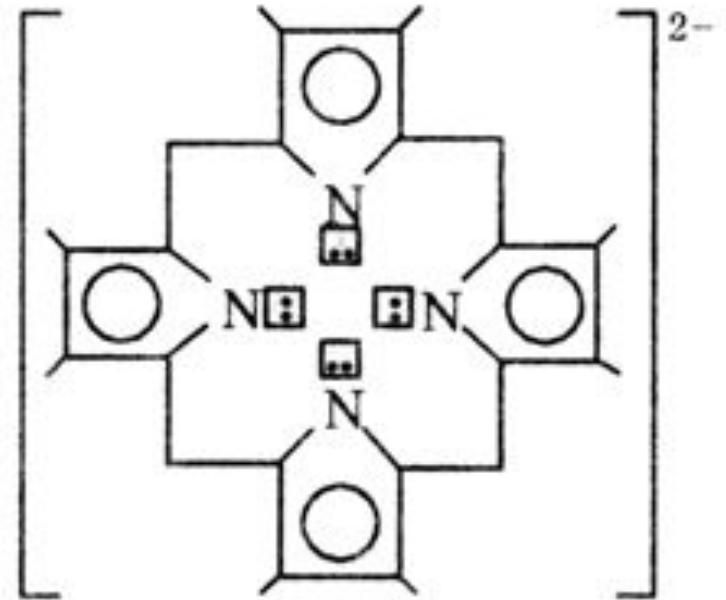
- ✓ реакцию нейтрализации в водных растворах,
- ✓ взаимодействие аминов с галогенидами
- ✓ комплексообразование.

Лиганды – доноры электронных пар (основания Льюиса)

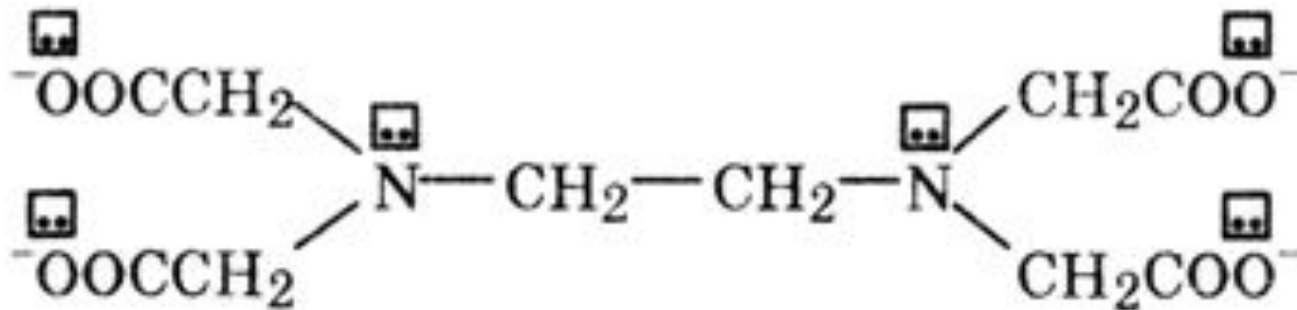
Монодентатные - образуют одну координационную связь



Полидентатные – хелаты
(от греческого
«клешня краба»)

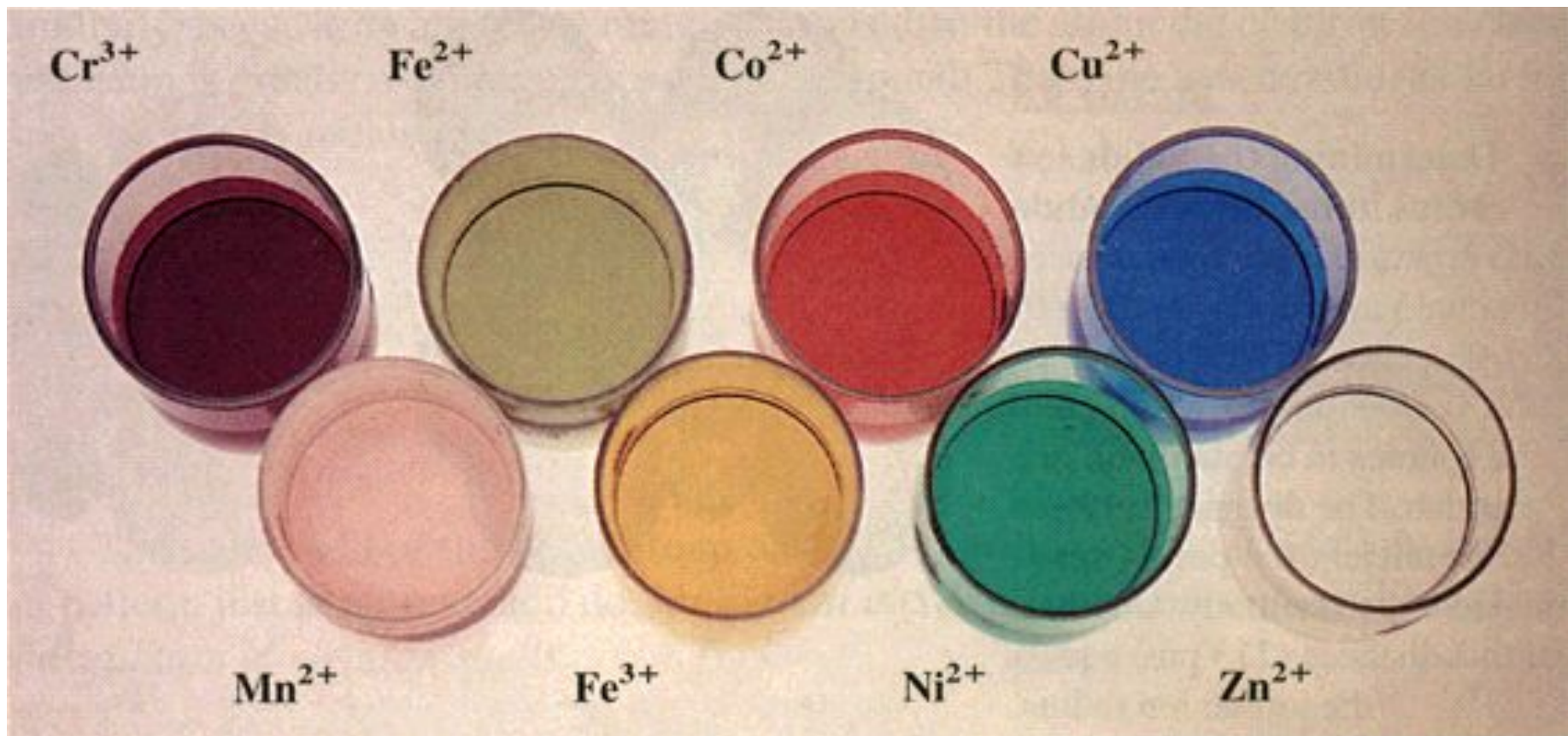


**Анион порфирина-
4-дентатный лиганд**



**Анион этилендиаминхетрауксусной
кислоты (ЭДТА) - 6-дентатный лиганд**

Большинство комплексных соединений, как и сами ионы металлов, имеют окраску



КЛАССИФИКАЦИЯ

1. По заряду внутренней сферы:

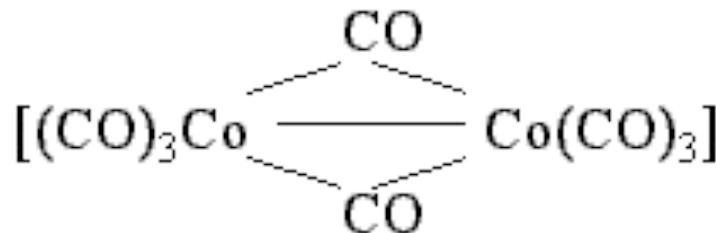
- катионного типа: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$
- анионного типа: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$
- нейтрального типа: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

2. По принадлежности к определенному классу соединений:

- комплексные кислоты: $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$
- комплексные основания: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
- комплексные соли: $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

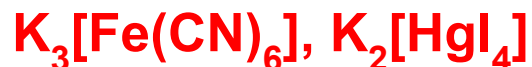
3. По числу атомов комплексообразователя

- мооядерные: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,
- полиядерные (мостиковые, кластерные):



4. По природе лигандов внутренней сферы:

-ацидокомплексы (анионы кислотных остатков):



-аквакомплексы:



-аммиакаты: (разлагаются при нагревании):



-гидроксокомплексы:

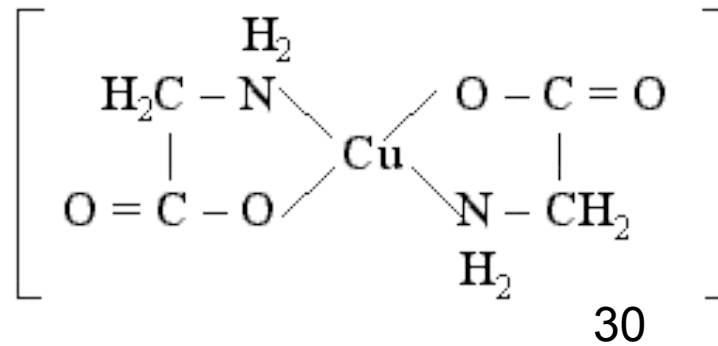
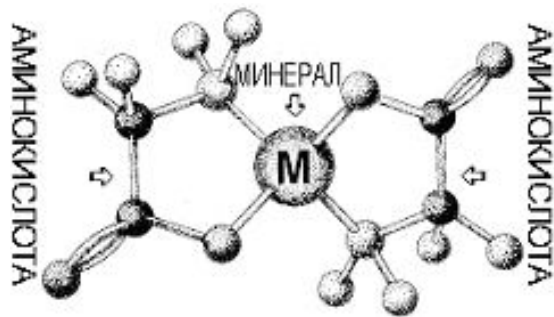


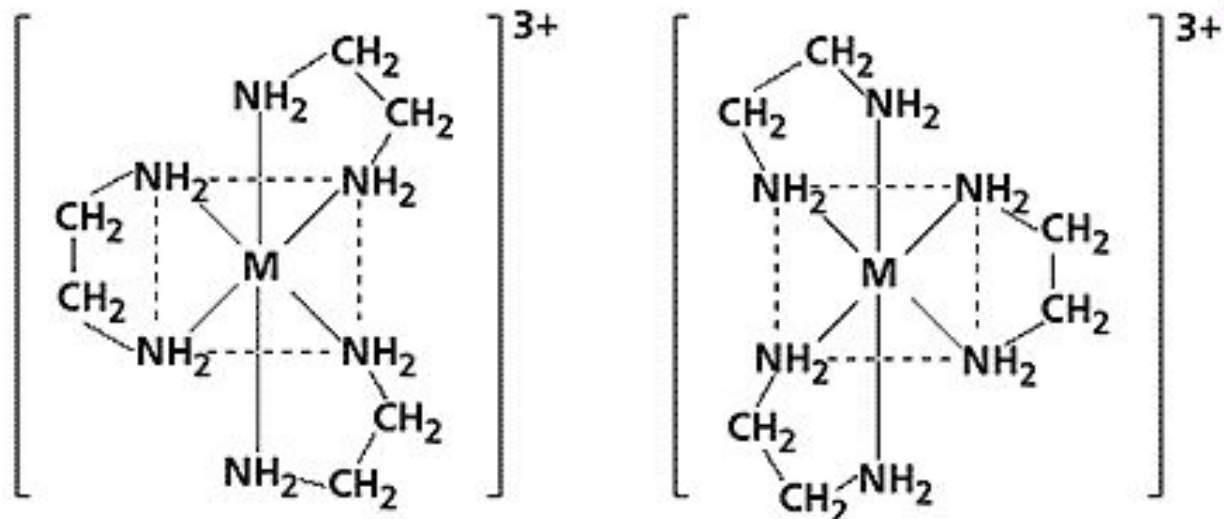
- гидридные (получают только в неводных средах):



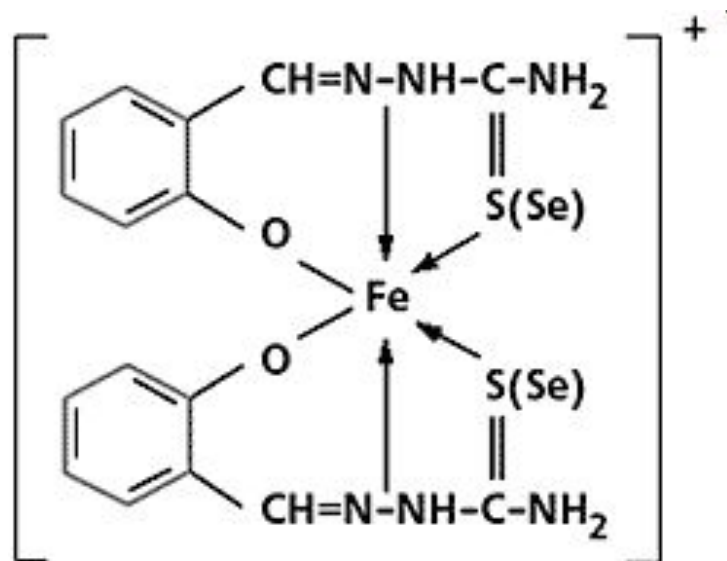
- оксалатные ($C_2O_4^{2-}$), карбонатные (CO_3^{2-}), цианидные (CN^-), галогенидные (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), роданидные (CNS^-),- карбонилы (CO)

5. Хелатные соединения - в их состав входят полиидентатные лиганды:





лиганд – 1,2-этилендиамин



Хелаты железа (II) с тио- или селеносемикарбазонами

Изомерия комплексных соединений

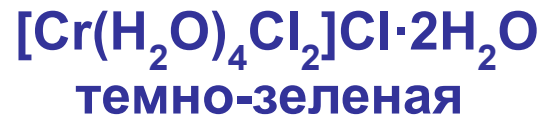
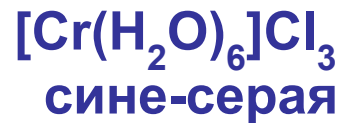
1. Ионизационная изомерия - различное распределение ионов между внутренней и внешней сферами комплекса:



2. Координационная изомерия - различное распределение комплексообразователей или лигандов между комплексными катионами и анионами:

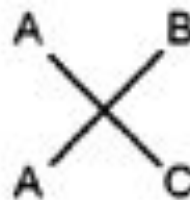


3. Гидратная изомерия определяется характером связей молекул воды, входящих в состав комплекса

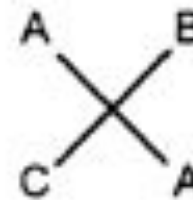


4. Геометрическая изомерия

В плоском квадратном комплексе с двумя одинаковыми лигандами возникает возможность существования *цис*- и *транс*-изомеров.

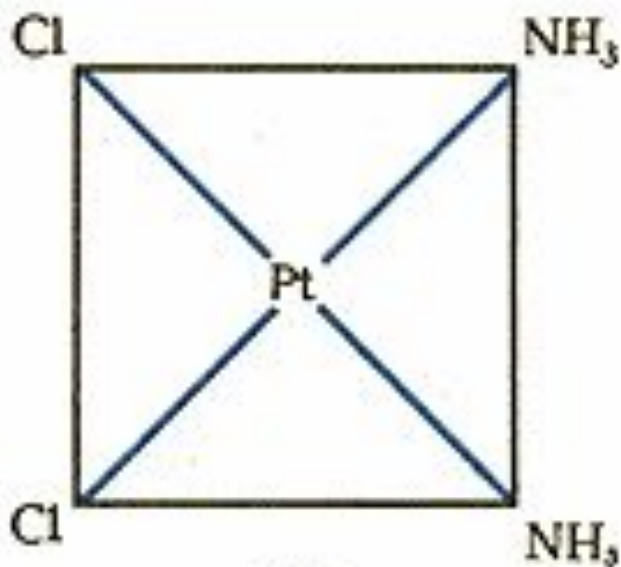


цис-изомер

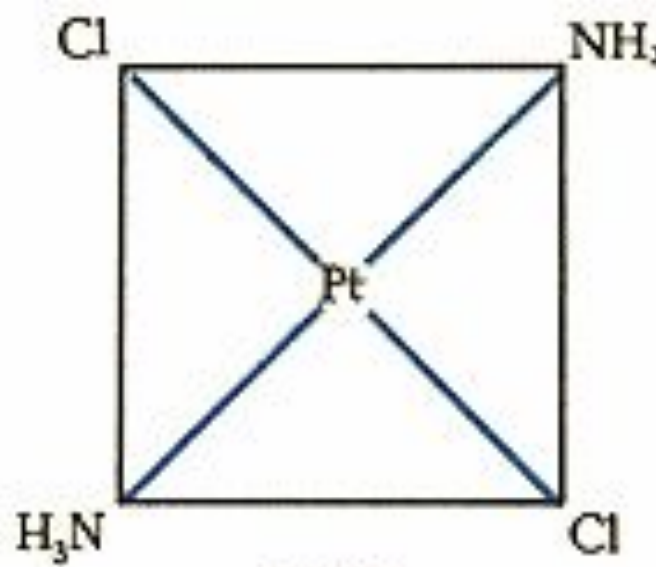


транс-изомер

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ существует в виде двух геометрических изомеров.



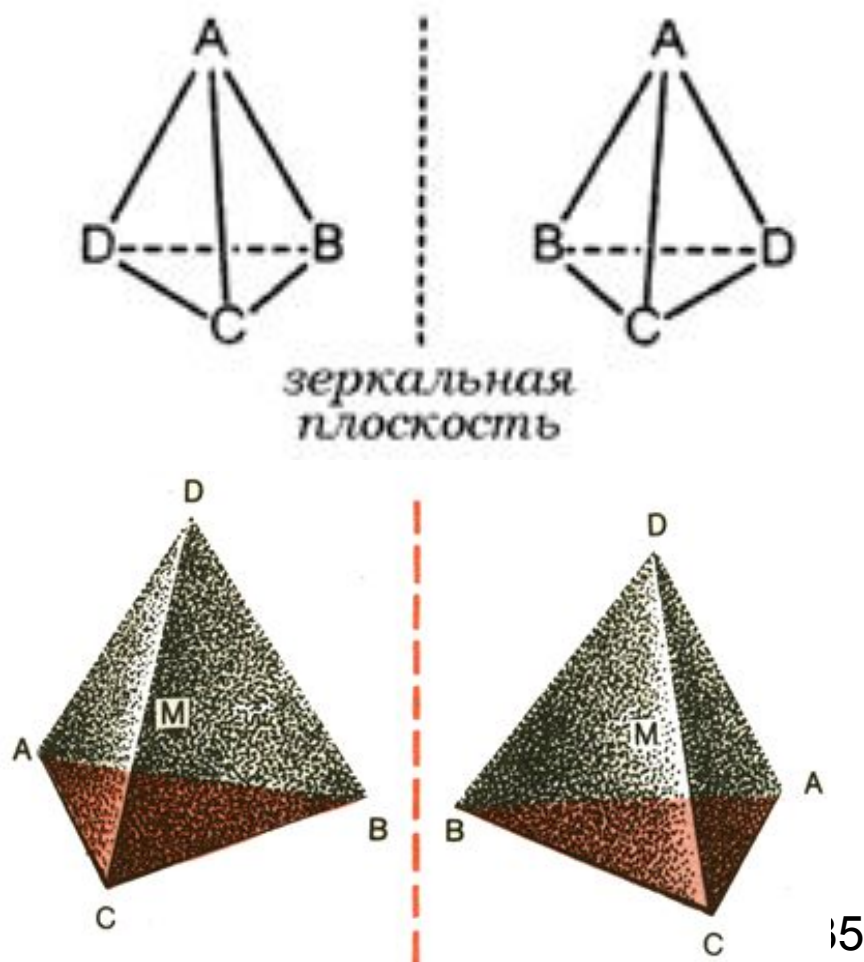
цис

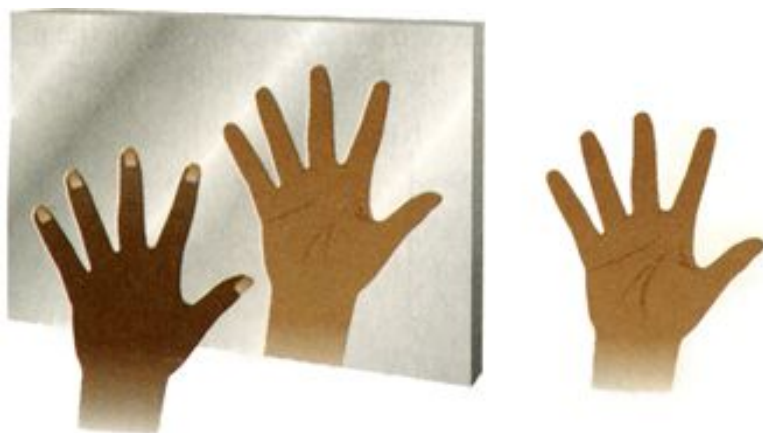
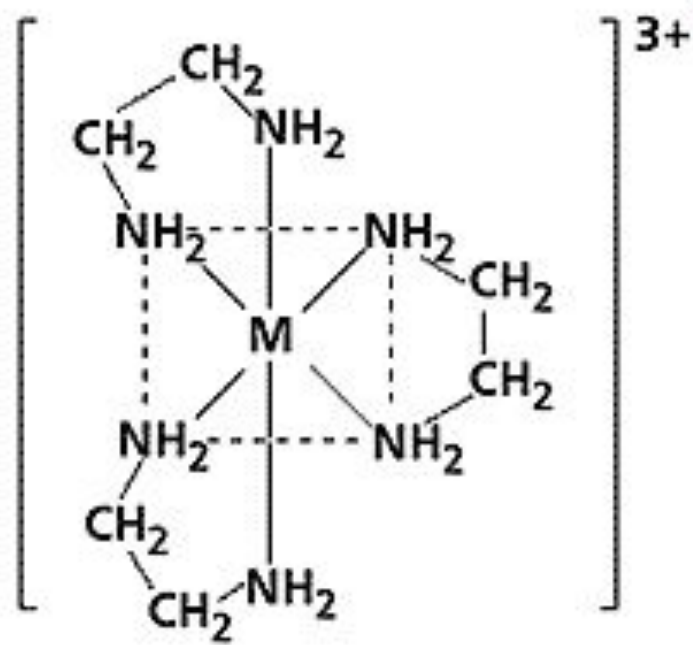
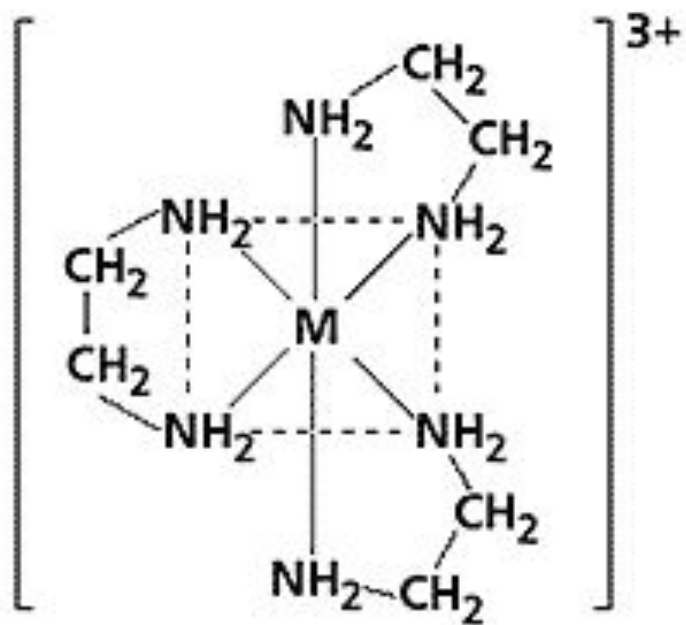


транс

5. Оптическая изомерия

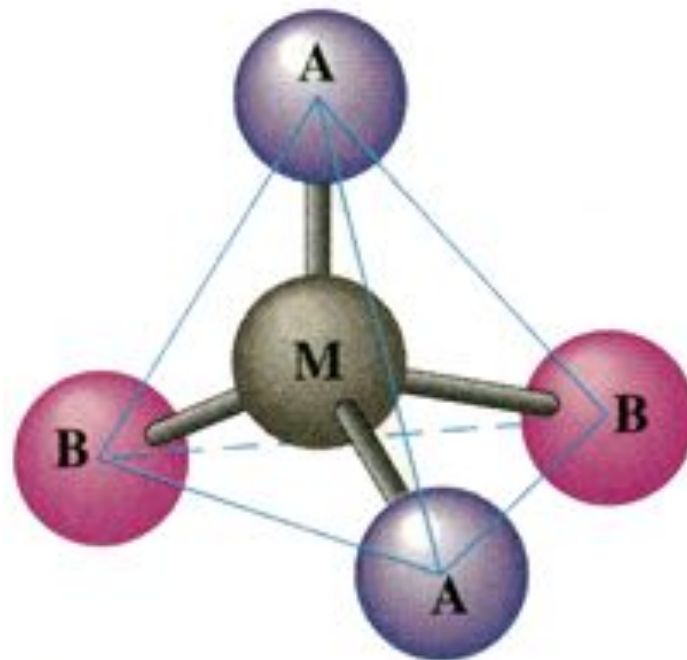
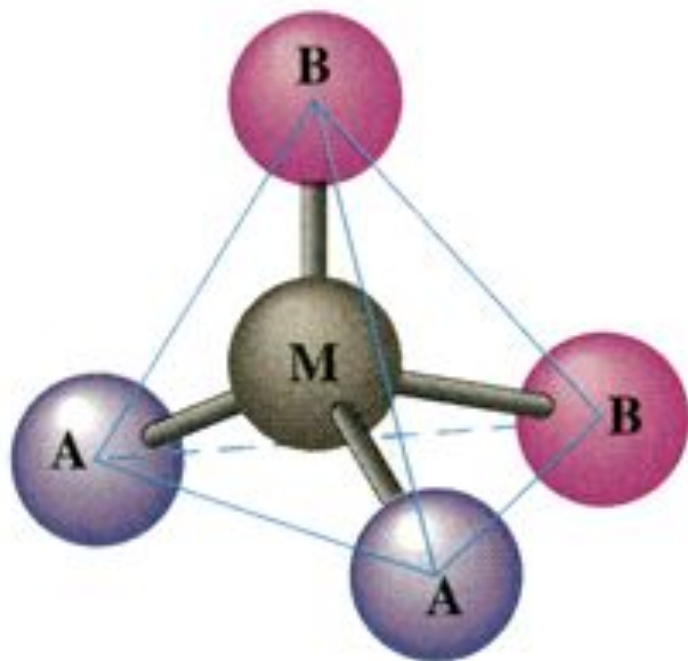
Изомеры с разными заместителями относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отображение (энантиомеры - оптические антиподы)





Характерная их особенность - способность вращать плоскость поляризации плоскополяризованного луча.

**Тетраэдрические комплексы MA_2B_2
оптической изомерией не обладают, поскольку имеют
одинаковые заместители!**



Номенклатура

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

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетраамминмеди (II)

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлориддиамминплатина (II)

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$	хлорид гексамминплатины (IV)
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	пентакарбонилжелезо (0)
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	гексацианоферрат (II) калия
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	гексацианоферрат (III) калия


Получение комплексных соединений:



Строение комплексных соединений:

1. $[Ag(NH_3)_2]Cl$

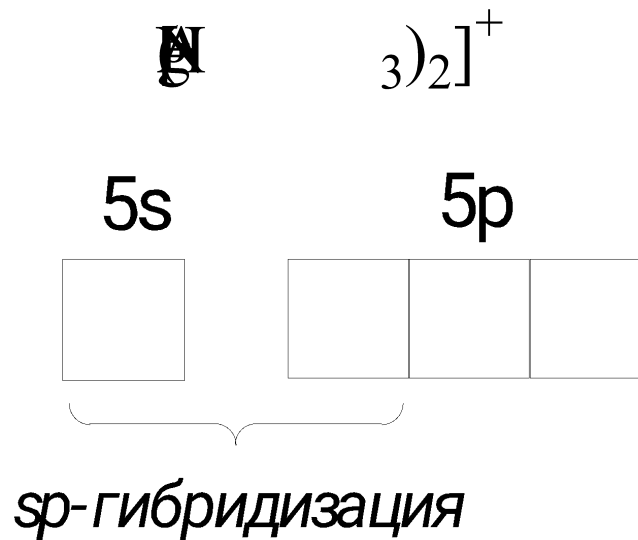


ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА																							
I																							
VII																							
VIII																							
IX																							
X																							
XI																							
XII																							
XIII																							
XIV																							
XV																							
XVI																							
XVII																							
XVIII																							
1	H 1.00794(7) ВОДОРОД																	2	He 4.002602(2) ГЕЛИЙ	 Периодический закон открыт Д.И.МЕНДЕЛЕЕВЫМ в 1869 году			
2	Li 6.941(2) ЛИТИЙ	Be 9.012182(2) БЕРИЛЛИЙ	3	4	B 10.811(3) БОР	5	C 12.010(1) УГЛЕРОД	6	N 14.0074(7) АЗОТ	7	O 15.9994(3) КИСЛОРОД	8	F 18.9984032(3) ФТОР	9	Ne 20.1797(6) НЕОН								
3	Na 22.98976928(6) НАТРИЙ	Mg 24.30409(4) МАГНИЙ	11	12	Al 26.9815386(3) АЛЮМИНИЙ	13	Si 28.0855(3) КРЕМНИЙ	14	P 30.973762(4) ФОСФОР	15	S 32.065(6) СЕРА	16	Cl 35.4527(8) ХЛОР	17	Ar 39.948(1) АРГОН								
4	K 39.0983(1) КАЛИЙ	Ca 40.078(4) КАЛЬЦИЙ	19	20	Sc 44.955910(9) СКАНДИЙ	21	Ti 47.88(2) ТИТАН	22	V 50.9415(1) ВАНАДИЙ	23	Cr 51.9961(6) ХРОМ	24	Mn 54.938045(1) МАРГАНЕЦ	25	Fe 55.847(3) ЖЕЛЕЗО	26	Co 58.93320(3) КОБАЛЬТ	27	Ni 58.69(3) НИКЕЛЬ			28	
	Cu 63.546(3) МЕДЬ	Zn 65.38(2) ЦИНК	29	30	Ga 69.723(4) ГАЛЛИЙ	31	Ge 72.61(2) ГЕРМАНИЙ	32	As 74.921595(2) АРИСТОВ	33	Se 78.96(1) СЕЛЕН	34	Br 79.904(1) БРОМ	35	Kr 83.80(1) КРИПТОН								
5	Rb 85.4678(3) РУБИДИЙ	Sr 87.62(1) СТРОНЦИЙ	37	38	Y 88.90584(2) ИТРИЙ	39	Zr 91.224(2) ЦИРКОНИЙ	40	Nb 92.90638(2) НИОБИЙ	41	Mo 95.94(1) МОЛИБДЕН	42	Tc 97.9072 ТЕХНЕЦИЙ	43	Ru 101.07(2) РУТЕНИЙ	44	Rh 102.90550(3) РОДИЙ	45	Pd 106.42(1) ПАЛЛАДИЙ			46	
	Ag 107.8682(2) СЕРЕБРО	Cd 112.411(6) КАДМИЙ	47	48	In 114.818(1) ИНДИЙ	49	Sn 118.710(7) ОЛОВО	50	Sb 121.757(3) СВЯТЫЙ	51	Te 127.60(3) ТЕЛЛУР	52	I 126.90447(3) ИОД	53	Xe 131.29(2) КСЕНОН								
6	Cs 132.90545(3) ЦЕЗИЙ	Ba 137.327(7) БАРИЙ	55	56	La-Lu * ЛАНТАНОИДЫ	71	Hf 178.49(2) ГАФНИЙ	72	Ta 180.9479(1) ТАНТАЛ	73	W 183.85(2) ВОЛЬФРАМ	74	Re 186.207(1) РЕЙНИЙ	75	Os 190.2(1) ОСМИЙ	76	Ir 192.22(3) ИРИДИЙ	77	Pt 195.08(3) ПЛАТИНА	78			
	Au 196.96654(3) ЗОЛОТО	Hg 200.59(2) РУТУТЬ	79	80	Tl 204.3833(2) ТАЛЛИЙ	81	Pb 207.2(1) СВИНЕЦ	82	Bi 208.98037(2) ВИСМУТ	83	Po 209 ПОЛОНИЙ	84	At 209 АСТАТ	85	Rn 222 РАДОН								
7	Fr 223.0187 ФРАНЦИЙ	Ra 226.0254 РАДИЙ	87	88	Ac(Lr) ** АКТИНОИДЫ	103	(Ku) 261.10 (КУРЧАТОВИЙ)	104	(Ns) 261.10 (НОВАКОВИЧ)	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p>— 0 — элемент</p> <p>— 9 — элемент</p> <p>— 6 — элемент</p> <p>— 1 — элемент</p> </div> <div> <p>Относительные атомные массы приведены по Международной таблице 1988 года (в скобках указаны точность последней значащей цифры).</p> </div> </div>																							
* ЛАНТАНОИДЫ																							
La 138.905(2) ЛАНТАН	Ce 140.12(4) ЦЕРИЙ	Pr 140.9076(3) ПРАЗМЕДИЙ	Nd 144.24(2) НЕОДИМ	Pm 144.9127 ПРОМЕТИЙ	Sm 150.36(2) САМАРИЙ	Eu 151.964(9) ЕВРОПИЙ	Gd 157.25(3) ГАДОЛИНИЙ	Tb 158.92534(2) ТЕРБИЙ	Dy 162.50(2) ДИСПРОЗИЙ	Ho 164.93032(2) ГОЛЬМИЙ	Er 167.26(2) ЕРБИЙ	Tm 168.934(2) ТУЛЬИЙ	Yb 173.054(3) ИТТЕРБИЙ	Lu 174.967(1) ЛУТЕЦИЙ									
** АКТИНОИДЫ																							
Ac 227.0278 АКТИНИЙ	Th 232.0377(1) ТОРИЙ	Pa 231.03688(2) ПРОТАКТИНИЙ	U 238.02891(3) УРАН	Np 237.04817 НЕПУТЧИЙ	Pu 244.06422 ПУТОЧИЙ	Am 243.06136 АМЕРИЦИЙ	Cm 247.07125 КУРИЙ	Bk 247.07125 БЕРКЛИЙ	Cf 251.0832 КАЛИБРОНИЙ	Es 252.0832 ЭЙЗЕНХАЙМОВИЙ	Fm 253.0832 ФЕРМИЙ	Md 258.10 МЕНДЕЛЕВИЙ	(No) 259.10 (НОБЕЛИЙ)	(Lr) 260.10 (ЛОРЕНСЦИЙ)									

1. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

(к.ч = 2)

sp-гибридизация
(прямая линия)



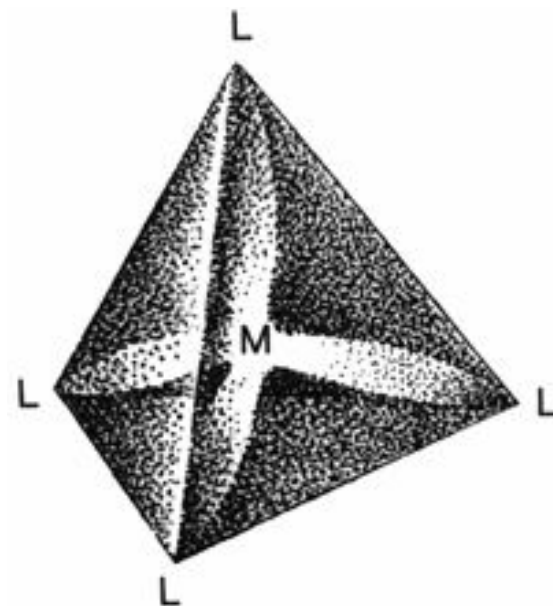
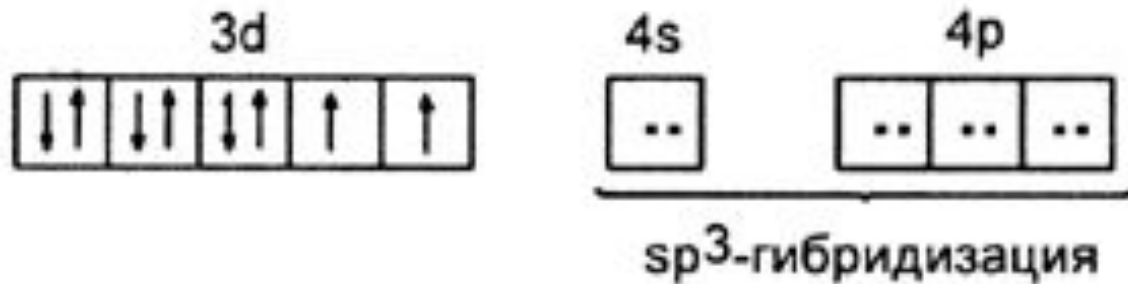
2. $K_2[NiCl_4]$

(к.ч. = 4)

sp^3 – гибридизация
(тетраэдр)

$Ni^{+2} KL 3s^2 3p^6 3d^8 4s^0 4p^0$

$[NiCl_4]^{2-}$



Кристаллическое поле (жесткость) лигандов

$\text{CO, CN}^- > \text{этилендиамин} > \text{NH}_3 > \text{SCN}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$
сильное поле среднее поле слабое поле

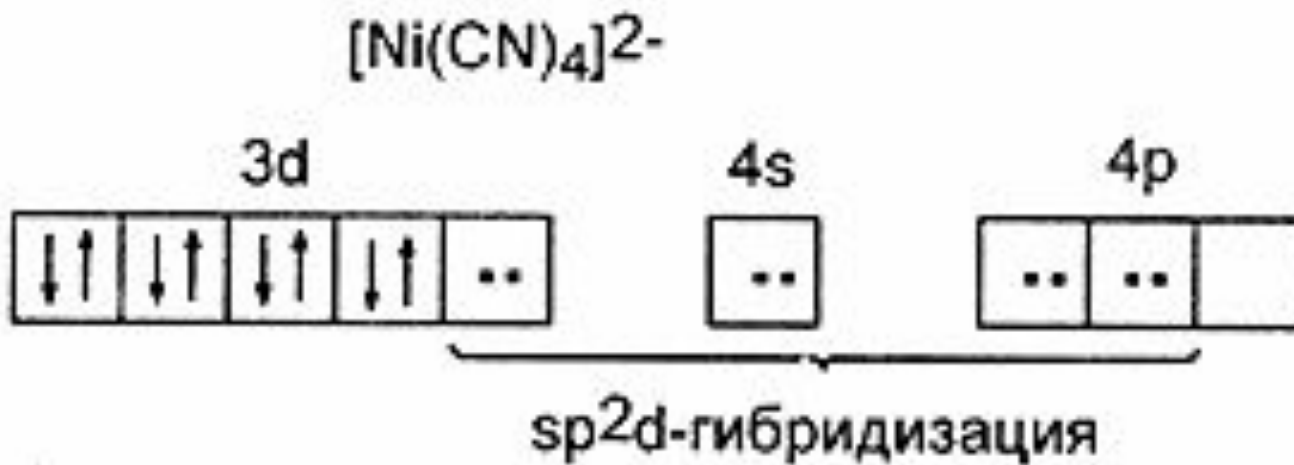
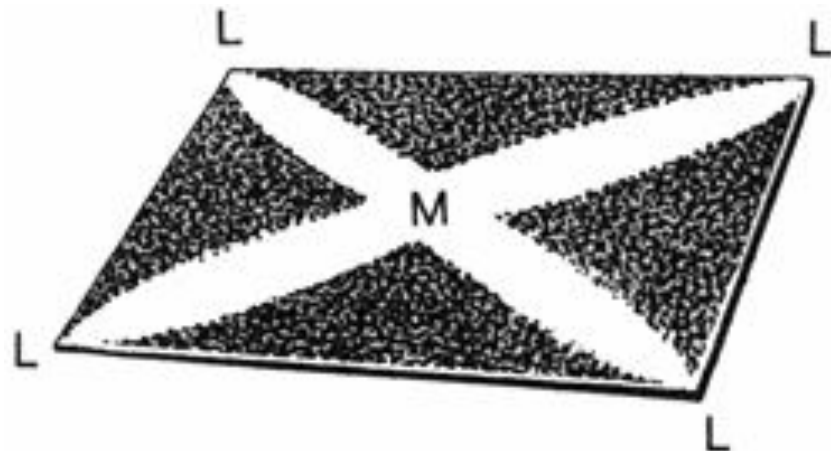
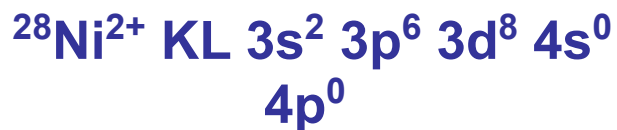
При взаимодействии с жесткими лигандами происходит спаривание d-электронов.

Образуется диамагнитный комплекс с плоским квадратным строением.

3. $K_2[Ni(CN)_4]$

(к.ч. = 4)

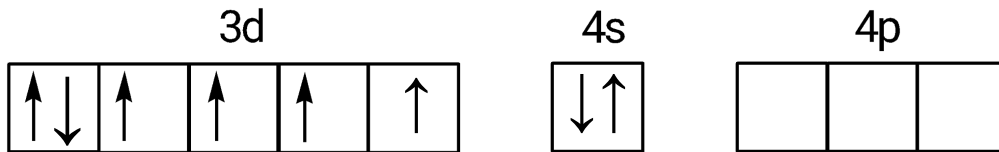
dsp^2 – гибридизация
(плоский квадрат)



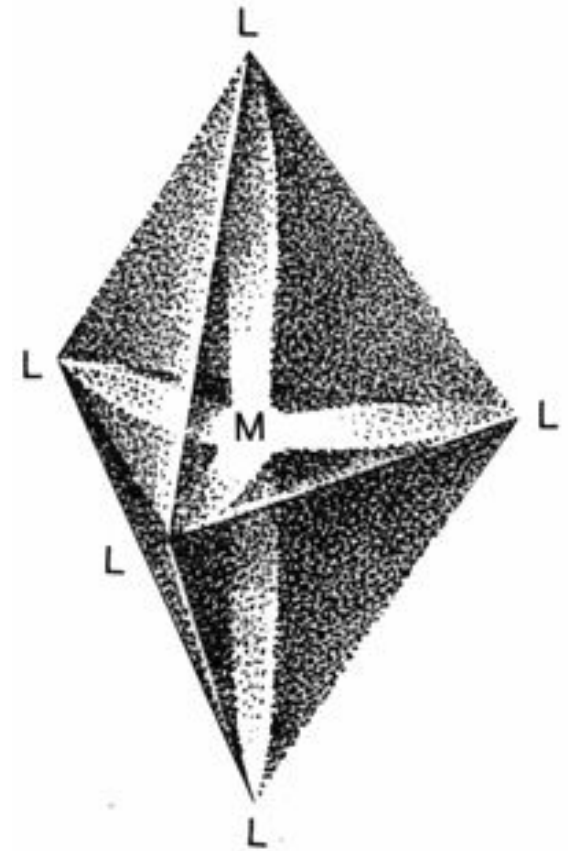
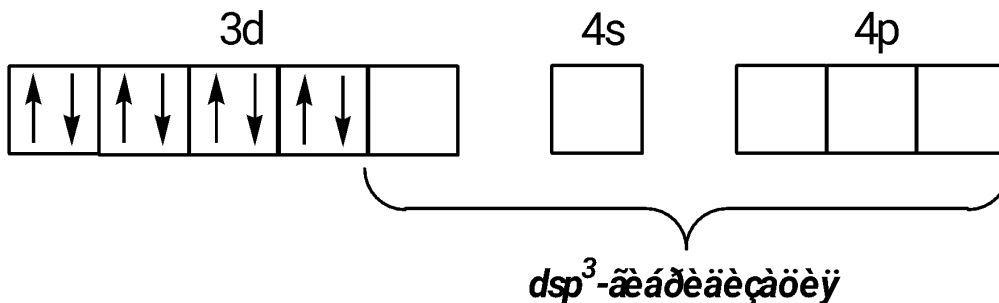
4. Fe(CO)₅

(к.ч. = 5)

dsp³ – гибридизация
(тригональная бипирамида)



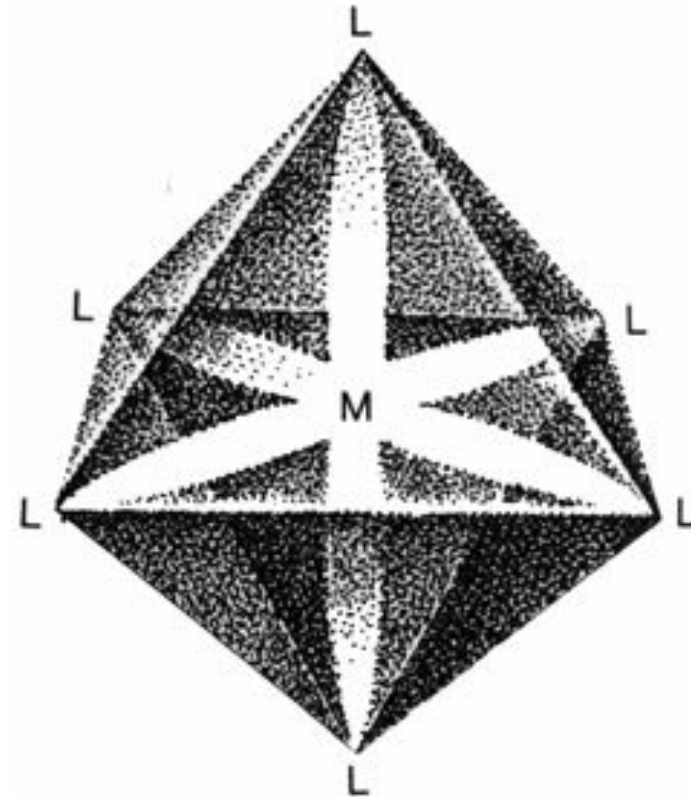
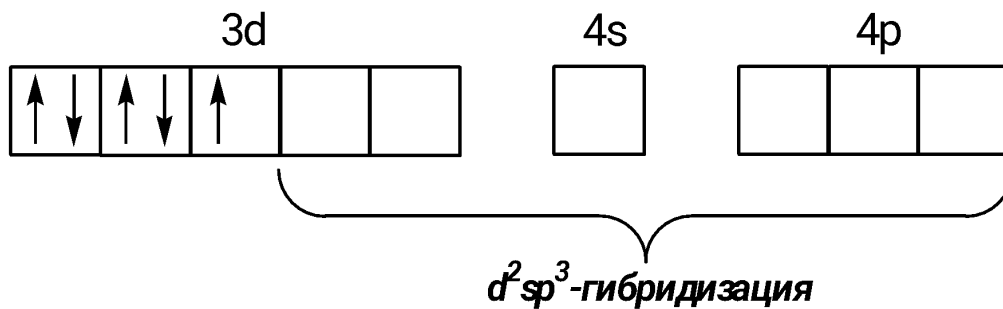
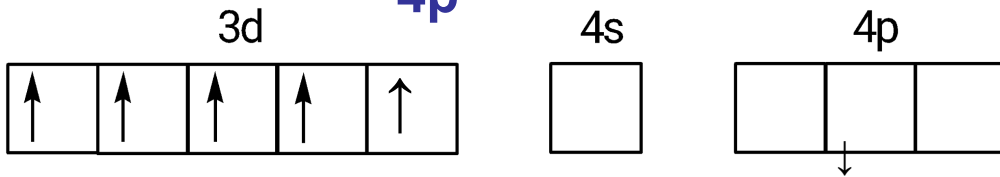
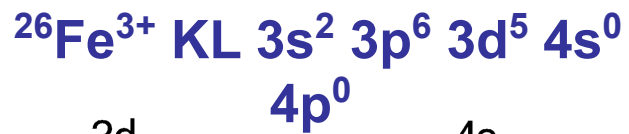
За счет действия кристаллического поля CO s-электроны переходят на d-орбиталь и происходит спаривание всех электронов



5. $K_3[Fe(CN)_6]$

(к.ч. = 6)

d^2sp^3 – гибридизация
(октаэдр)



Комплексные соединения в растворах

Эффективность донорно-акцепторного взаимодействия лиганда и комплексообразователя, а, следовательно, и прочность связи между ними определяется их поляризуемостью - способностью трансформировать свои электронные оболочки под внешним взаимодействием.

По этому признаку реагенты подразделяются на:

- «жесткие» (малополяризуемые)
- «мягкие» (легкополяризуемые)

Жесткие и мягкие кислоты и основания ЖМКО

Кислоты (по Льюису) – акцепторы электронов



Основания (по Льюису) – доноры электронов

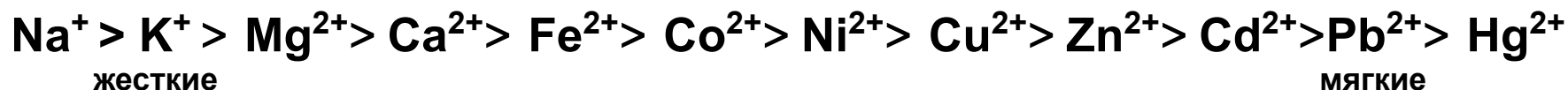


Для «жестких» частиц характерны высокий заряд при небольших размерах

Для «мягких» частиц, наоборот, характерно наличие достаточно большого радиуса и низкого заряда, что обуславливает их высокую поляризуемость

Таким образом, прочность и устойчивость к диссоциации **ковалентной** связи между комплексообразователем и лигандами зависит от их природы, и прежде всего от способности вызывать и проявлять поляризуемость.

Металлы – комплексообразователи



Лиганды



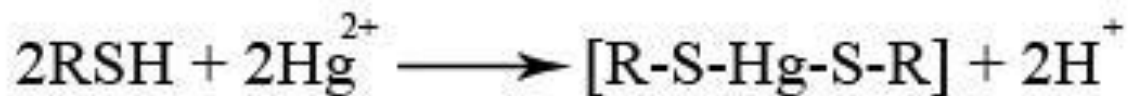
жесткие

мягкие
50

В соответствии с общим принципом «подобное в подобном» наиболее прочная и устойчивая к диссоциации ковалентная связь возникает между мягким комплексообразователем и мягкими лигандами.

С учетом того, что белки, включая ферменты, содержат мягкие легкополяризуемые группы: —COO^- , —NH_2 и —SH , становится понятным, почему все «металлы жизни», относящиеся к d-элементам, в организме встречаются практически только в виде комплексов с биосубстратами.

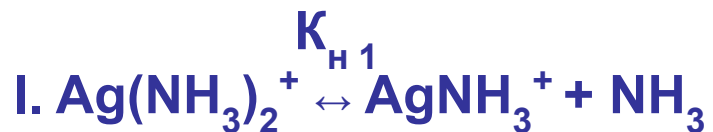
С другой стороны, ясно, почему катионы тяжелых металлов Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} сильно токсичны. Эти катионы очень «мягкие», особенно катион Hg^{2+} , и поэтому активно образуют прочные комплексы с жизненно важными белоксодержащими субстратами, нарушая их метаболизм. Особенно легко в реакцию комплексообразования вступают белки, содержащие группу —SH



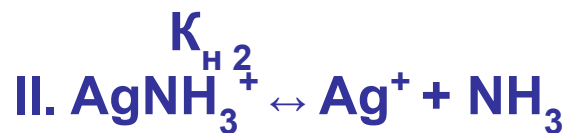
Склонностью к комплексообразованию объясняется также токсичность цианидов, так как анион CN^- (очень мягкий лиганд) активно взаимодействует с катионами d-металлов в комплексах, замещая в них биосубстраты и тем самым инактивируя эти биокомплексы

Катионы Na^+ и K^+ вследствие своей жесткости практически не образуют устойчивых комплексов с биосубстратами и в физиологических средах находятся, в основном, в виде гидратированных ионов. Катионы Mg^{2+} и Ca^{2+} способны образовывать достаточно устойчивые комплексы с белками, и поэтому в физиологических средах они встречаются как в ионизованном, так и в связанном состоянии (в виде комплексов с белками, а также нерастворимых солей – фосфатов оксалатов и уратов).

Константа нестойкости и константа устойчивости



$$\hat{E}_\delta = \hat{E}_{i1} = \frac{[NH_3][AgNH_3^+]}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$



$$\hat{E}_{i2} = \frac{[Ag^+][NH_3]}{[AgNH_3^+]}$$



$$K_H = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

$$K_H = K_{H1} \cdot K_{H2}$$

Чем меньше K_H , тем комплекс прочнее.

$$K_y = 1/K_H$$

Чем больше K_y , тем комплекс прочнее.

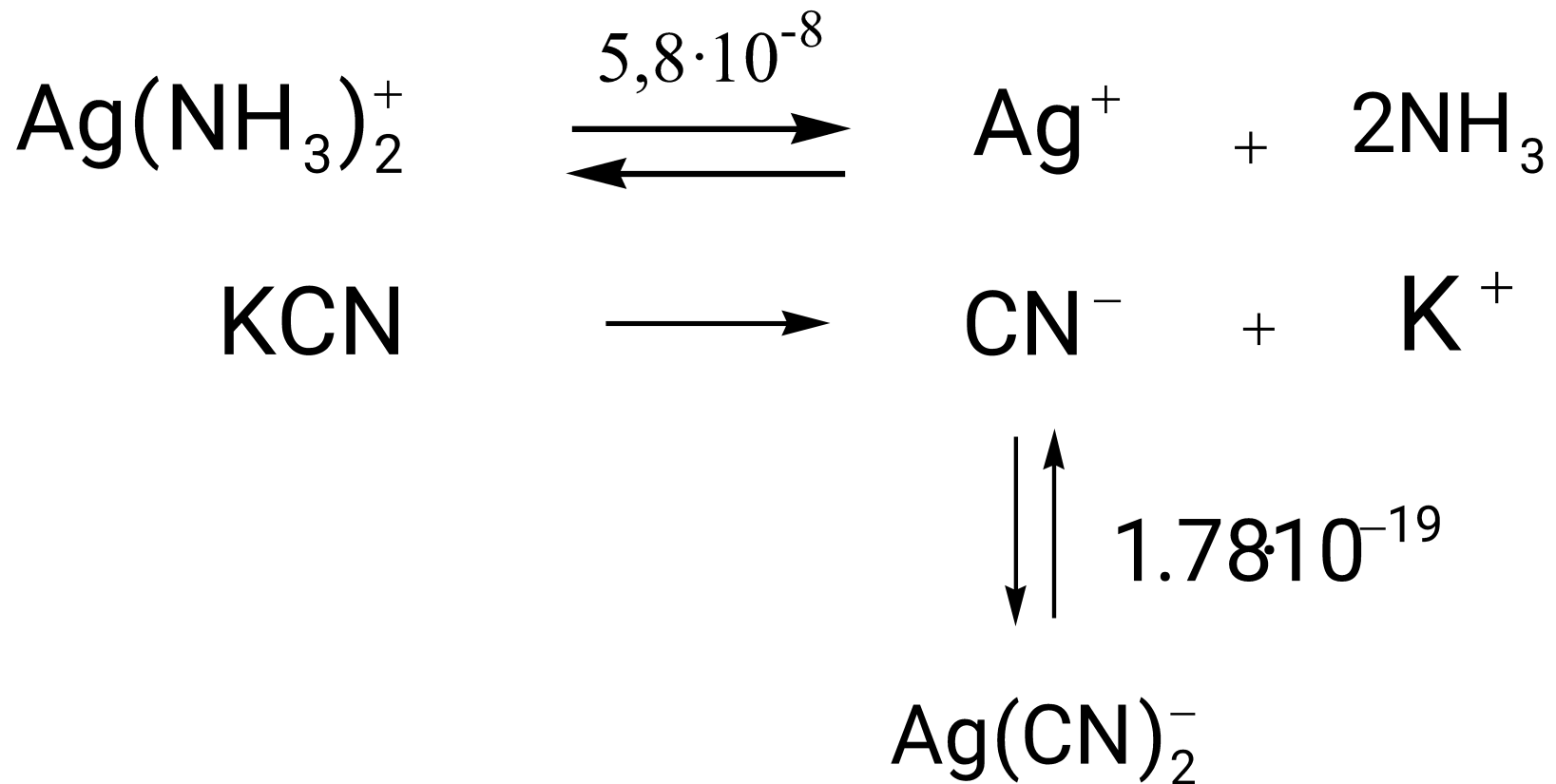
Комплексный ион	$K_{уст.}$	$K_{нест.}$
$Ag(CN)_2^-$	$5,6 \cdot 10^{18}$	$1,78 \cdot 10^{-19}$
$Ag(NH_3)_2^+$	$1,7 \cdot 10^7$	$5,9 \cdot 10^{-8}$
$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	$2,9 \cdot 10^{13}$	$3,45 \cdot 10^{-14}$
$Cd(NH_3)_4^{2+}$	$1,0 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
$Cu(CN)_2^-$	$1,0 \cdot 10^{16}$	$1,0 \cdot 10^{-16}$
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$4,8 \cdot 10^{12}$	$2,08 \cdot 10^{-13}$
$Fe(CN)_6^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{35}$	$1,0 \cdot 10^{-35}$
$Fe(CN)_6^{3-}$	$9,1 \cdot 10^{41}$	$1,1 \cdot 10^{-42}$
$Ni(CN)_4^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{31}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$Ni(NH_3)_6^{2+}$	$5,6 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^{-9}$
$Zn(NH_3)_4^{2+}$	$2,9 \cdot 10^9$	$3,45 \cdot 10^{-10}$
$Zn(OH)_4^{2-}$	$2,8 \cdot 10^{15}$	$3,57 \cdot 10^{-16}$

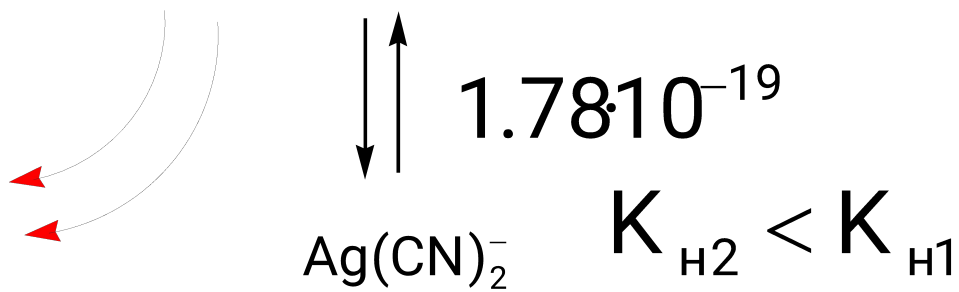
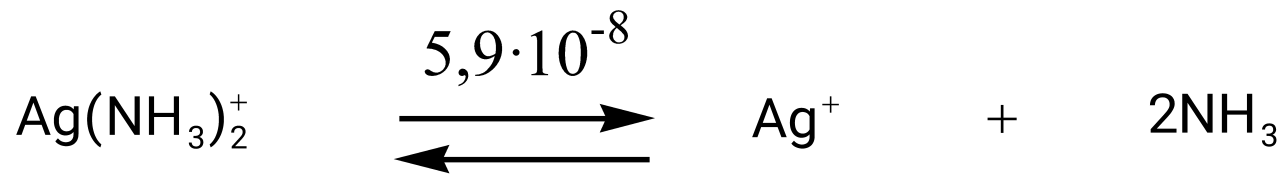
**Смещение равновесия
в растворах комплексных
соединений**

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, равновесие смещается в таком направлении, чтобы свести к минимуму влияние этого воздействия (1834г – Ле Шателье)

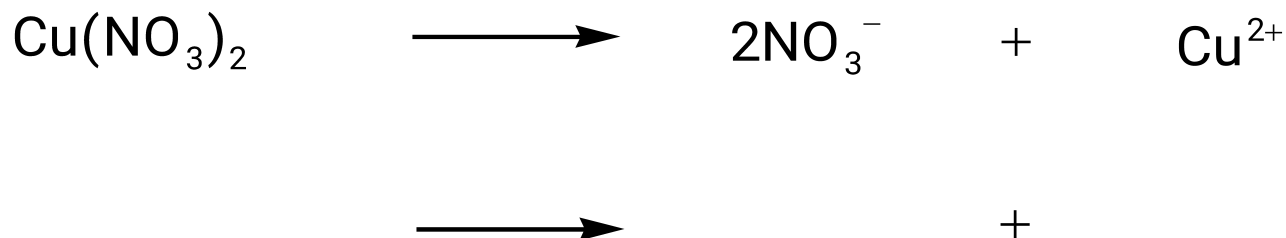
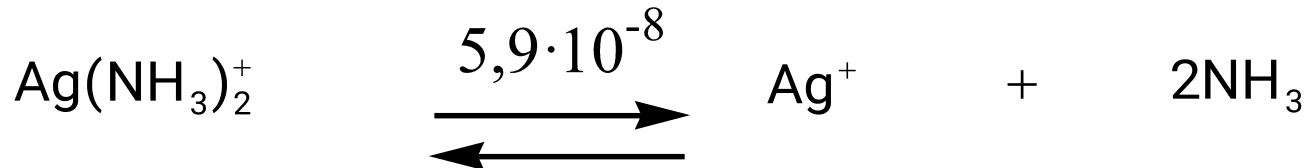
Разрушение комплексов

1. Разрушение по металлу – введение лигандов, образующих с металлом более прочный комплекс

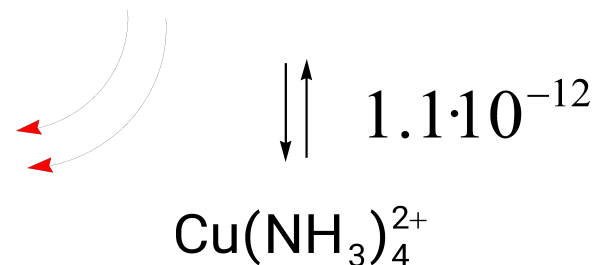




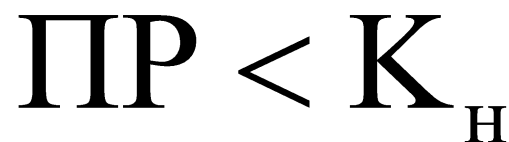
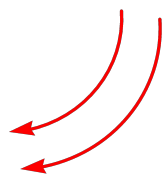
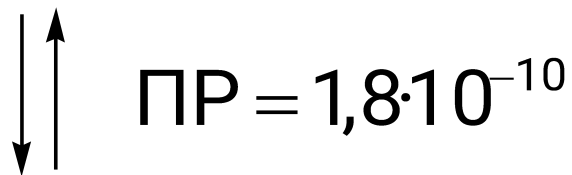
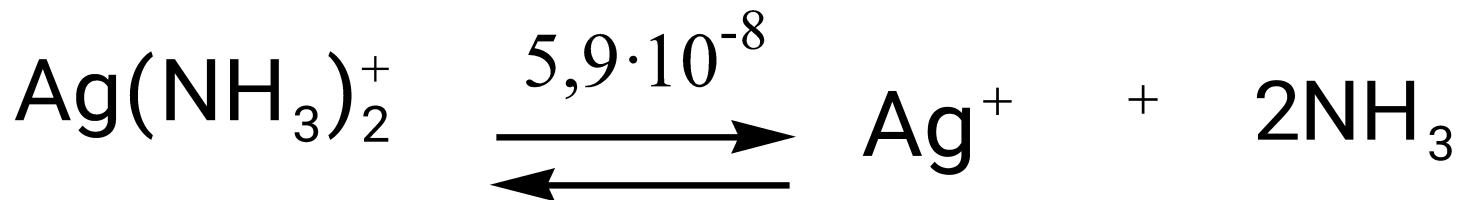
2. Разрушение по лиганду – введение металла, образующего с лигандом более прочный комплекс



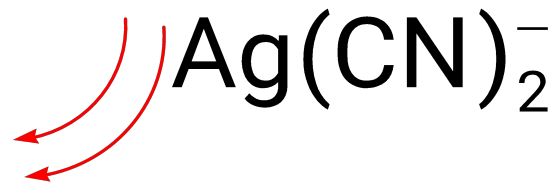
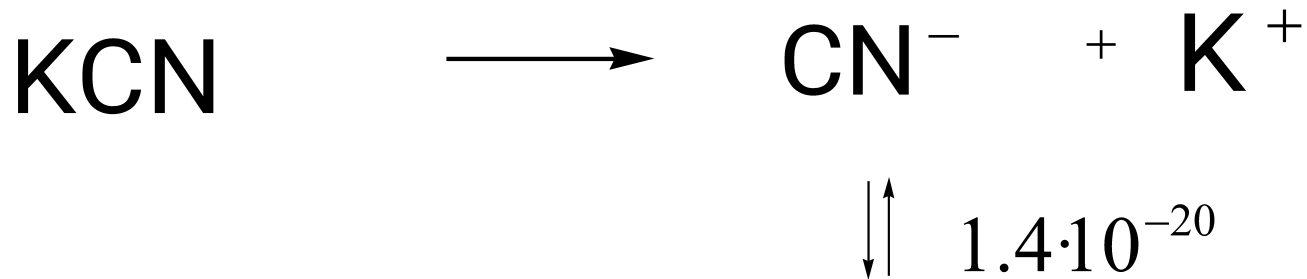
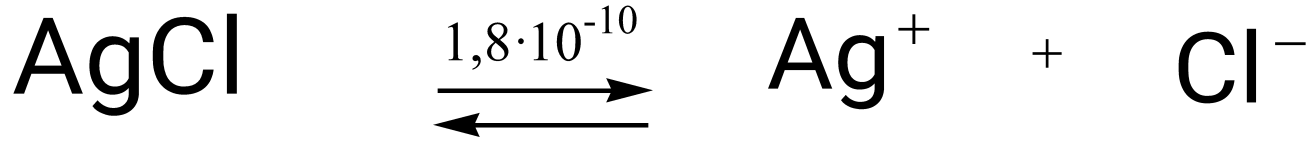
$$K_{\text{H}2} < K_{\text{H}1}$$



Условия выпадения осадка



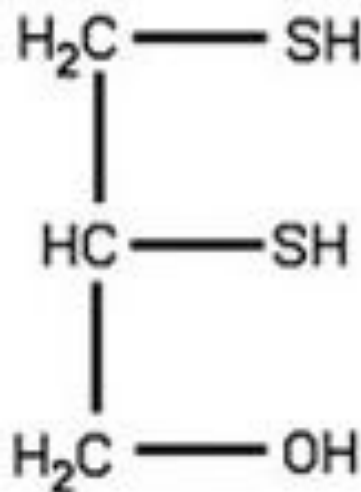
Условия растворения осадка



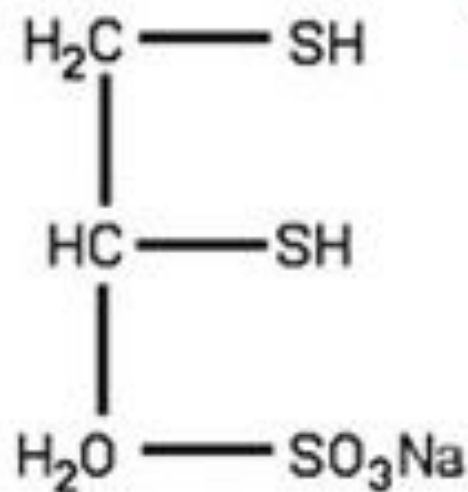
$$K_H <_{61} \text{ПР}$$

Хелатотерапия

- выведение тяжелых металлов из организма под действием хелатирующих реагентов



Британский
антилюизит (БАЛ)



Унитиол

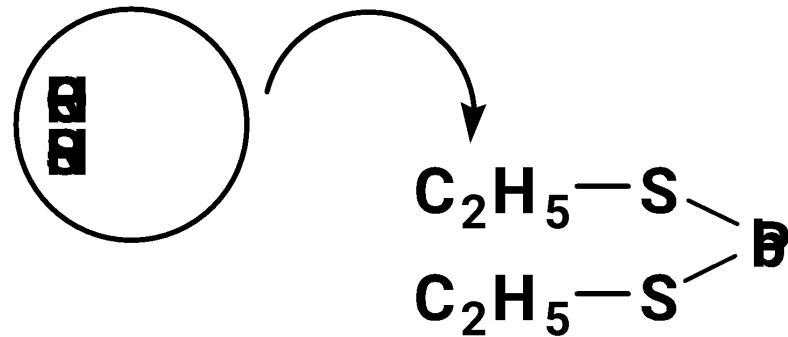
Препараты эффективно выводят из организма As, Hg, Cr, Bi

Два основных принципа хелатотерапии

1. Детоксикант (лиганд) должен эффективно связывать ионы-токсиканты то есть...!!!!!! - **вновь образующиеся соединения должны быть прочнее, чем те, которые существовали в организме**
2. Детоксиант не должен разрушать жизненно необходимые соединения то есть.....!!!!!! – **соединения, которые могут образовываться при взаимодействии детоксиканта и ионов биометаллов должны быть менее прочными, чем существующие в организме**

Медико-биологическое значение комплексов:

1. Ионы d-металлов образуют комплексы с белками, ферментами, аминокислотами;
2. Комплексы с серосодержащими спиртами используются при отравлениях тяжелыми металлами (Pb, Cd, Sn, Hg);



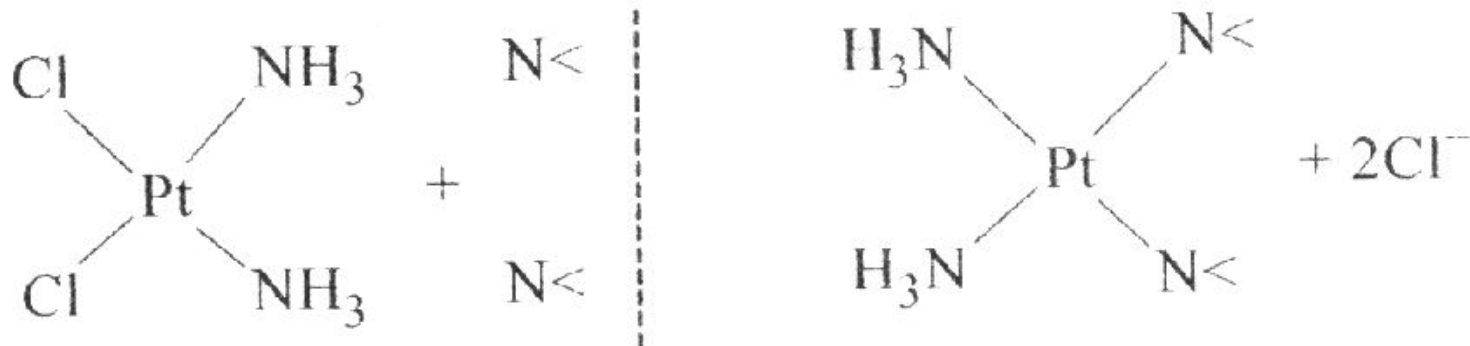
3. Трилон «Б» (ЭДТА) используется при мочекаменной болезни для разрушения камней и выведения осадков;
4. Cu^{2+} -содержащий комплекс - супероксиддисмутаза (СОД) препятствует накоплению в организме свободных радикалов.

5. Трилонометрия применяется для определения:

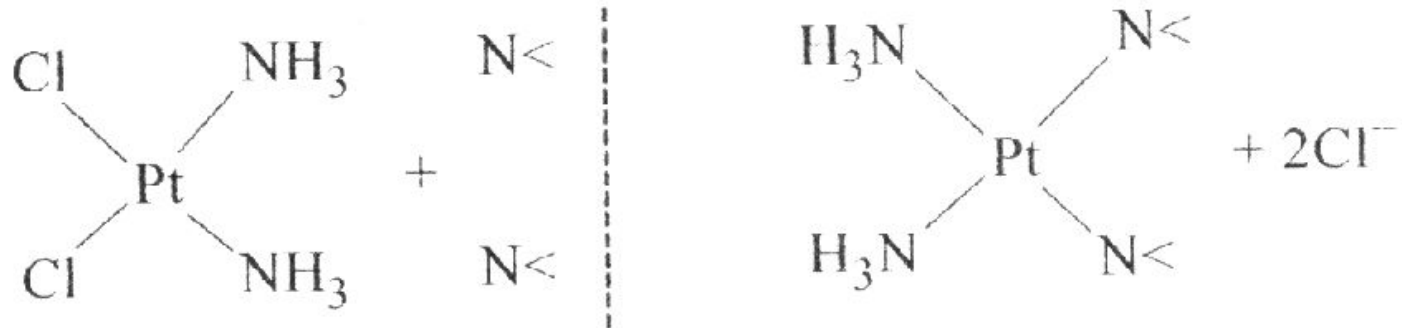
- содержания ионов кальция, цинка, магния, железа в фармпрепаратах,
- общего кальция в сыворотке крови, костях и хрящах
- жесткости воды, обусловленной наличием ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в виде гидрокарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$

6. Цис-изомер дихлордиамминплатины (II) обладает противоопухолевой активностью и применяется в качестве лекарственного средства при онкологических заболеваниях.

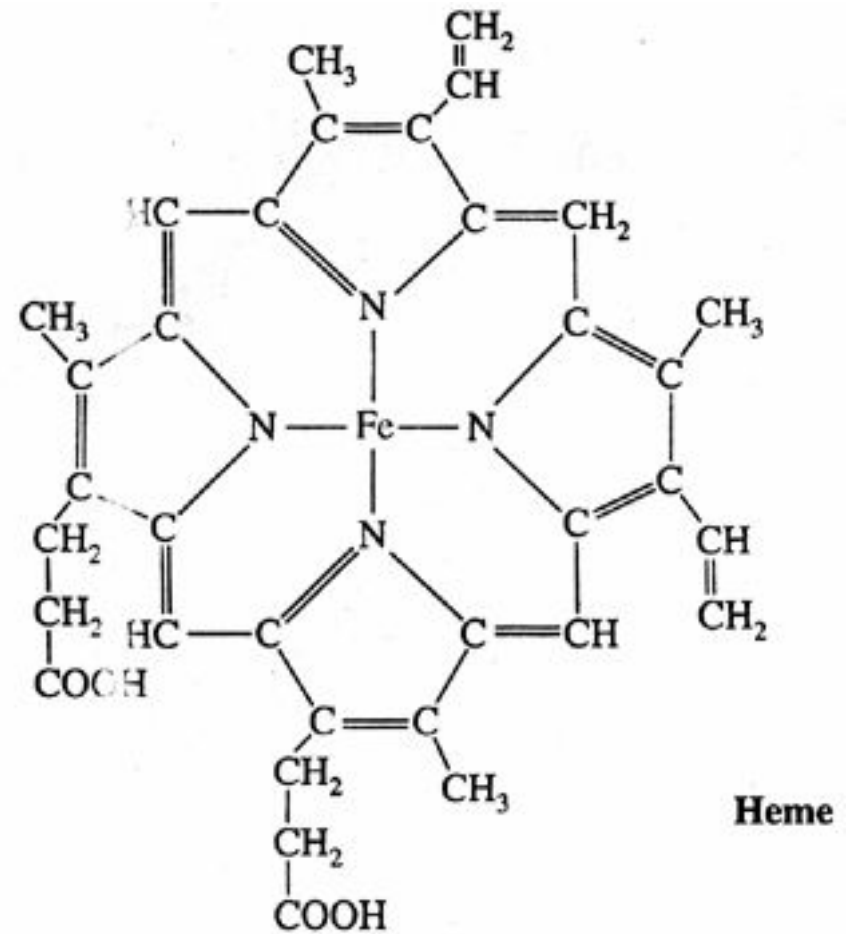
Цис-изомер вступает в организме в конкуренцию с фрагментами, образованными донорными атомами пуриновых и пиридиновых оснований, входящих в состав ДНК и блокирует участки, принимающие участие в процессе передачи генетической информации.



Блокировка происходит благодаря соответствию расстояния между атомами азота в цепи ДНК и препарате.



7. Комплекс порфирина с Fe^{2+} - основа гемоглобина и цитохрома.

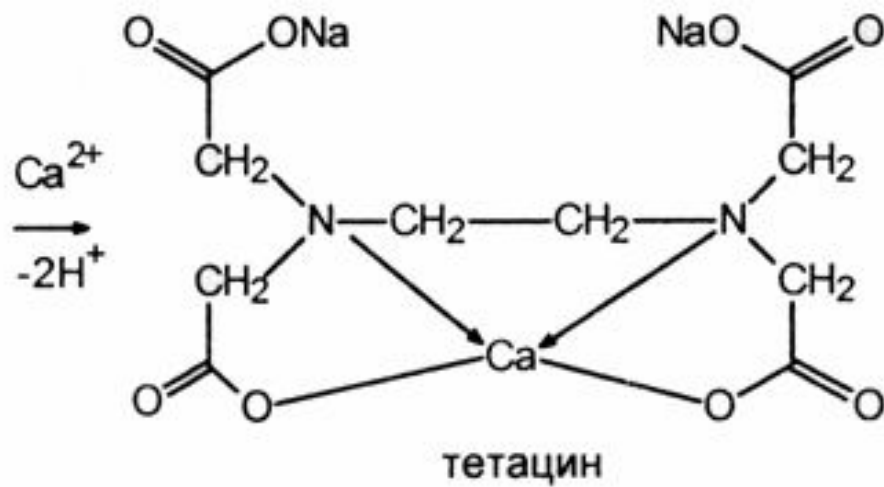
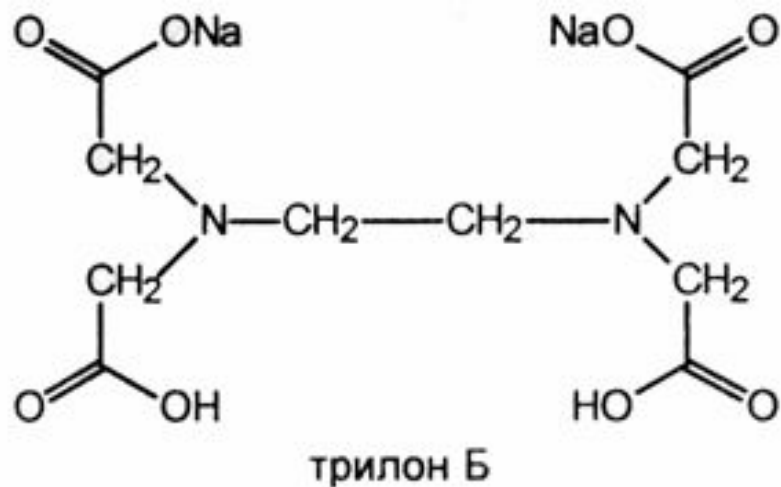


**Среднее содержание гемоглобина в эритроцитах крови –
15 г / 100 мл.**

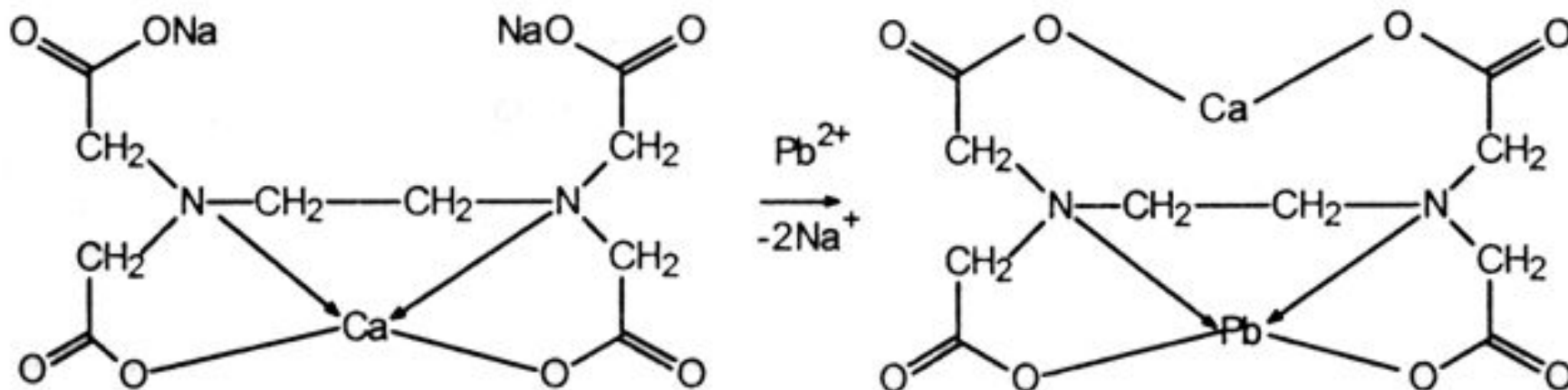
**1 г гемоглобина связывает
1.33 мл кислорода**

8. ЭДТА и его производные используются при почечно-каменной болезни и при отравлениях тяжелыми металлами.

При больших дозах ЭДТА связывает значительное количество ионов кальция, обедняя организм этим элементом, что вызывает расстройство многих функций.

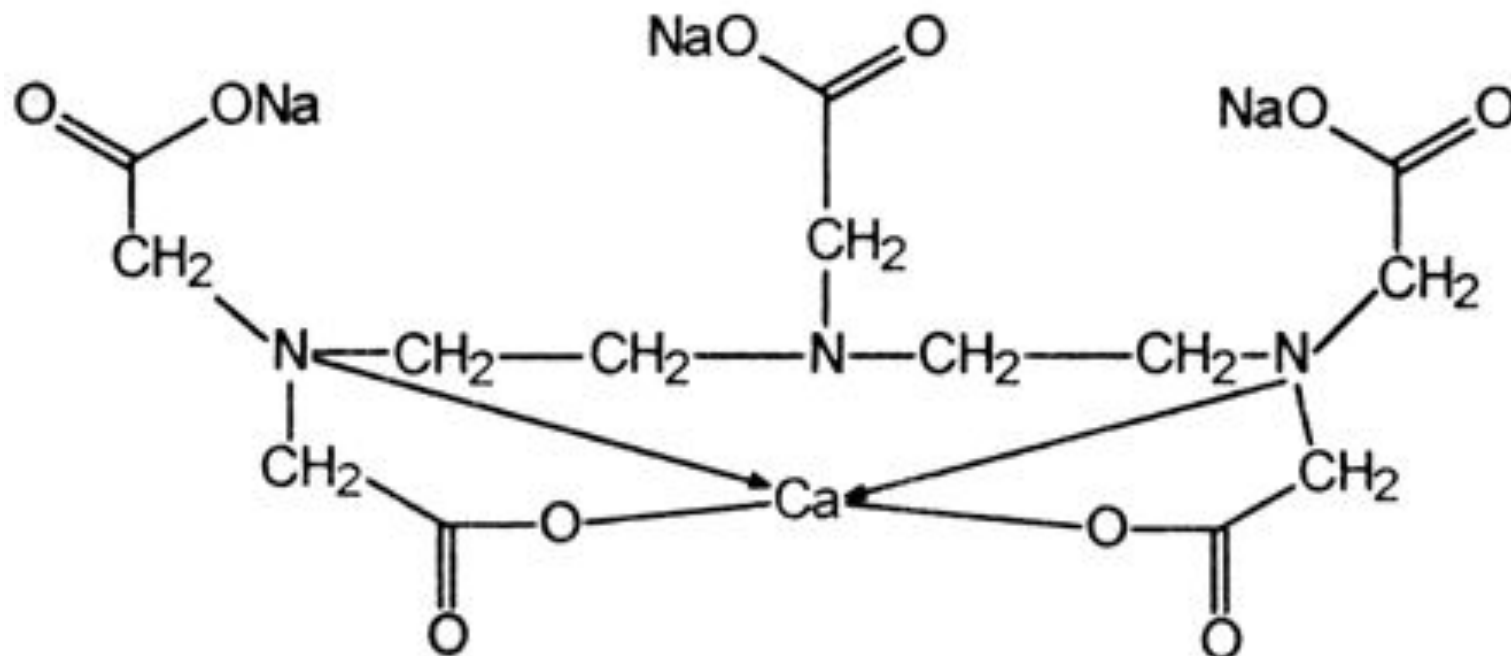


9. Для детоксикации организма при отравлении металлами-токсикантами (свинца, ртути, кадмия, урана) используют препарат тетацин-кальций (Na_2CaTr), имеющий низкое сродство к ионам кальция.



При долгом приеме тетацин-кальция рекомендуется принимать препараты железа и витамина B_{12} , чтобы уменьшить побочное действие препарата, связанное с образованием им комплексов с катионами железа или кобальта, входящих в состав важных биок комплексов,

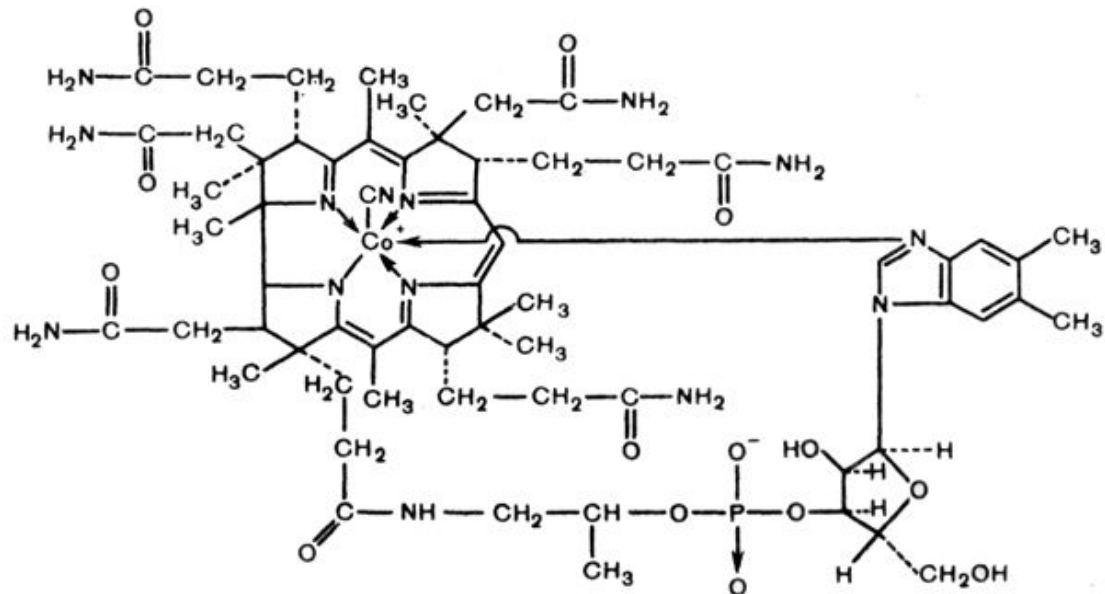
10. Пентацин - производное диэтилентриамин пентауксусной кислоты - $\text{CaNa}_3\text{ДТПА}$ применяют при отравлениях радиоактивными элементами.



пентацин

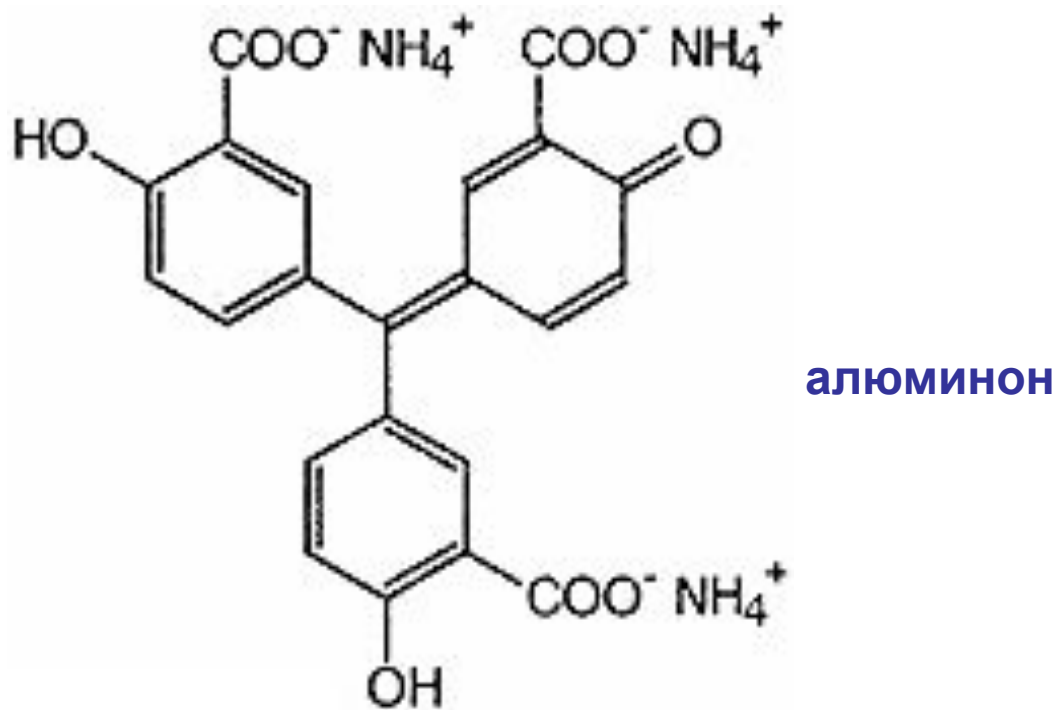
11. Кобальт входит в состав витамина B₁₂ (цианокобаламин)

Цианокобаламин является фактором роста, необходим для нормального кроветворения и созревания эритроцитов; участвует в образовании холина, метионина, креатина, нуклеиновых кислот; способствует накоплению в эритроцитах соединений, содержащих сульфгидрильные группы. Оказывает благоприятное влияние на функцию печени и нервной системы. активизирует свертывающую систему крови.

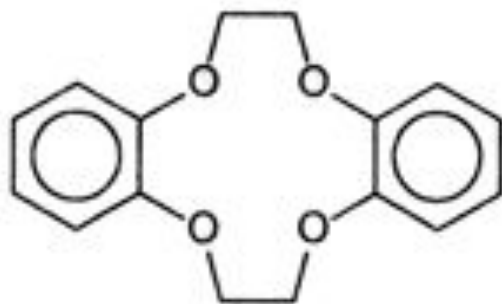


12. Для связывания токсичного катиона бериллия применяется алюминон, получивший такое название из-за способности координироваться с катионом алюминия.

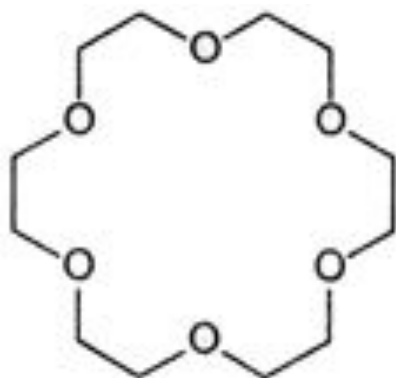
Его эффективность по отношению к бериллию - проявление диагонального сходства пары бериллий-алюминий.



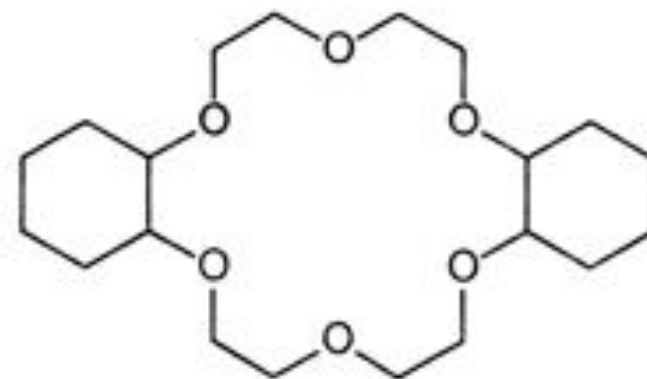
**13. Ионофоры (краун-эфиры)–
комплексоны с S-элементами
содержат от 3 до 12 атомов кислорода
и образуют стабильные комплексы с
рядом катионов, обычно в
соотношении 1:1.**



дибензо-12-краун-4

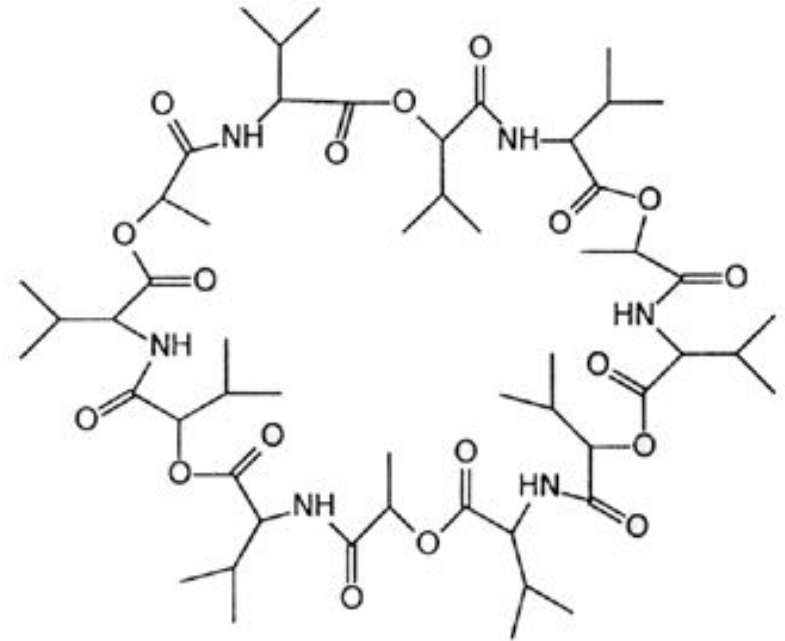


18-краун-6



Дициклогексил-18-краун-6

Ионофоры, перенося катионы калия через мембрану, как это показано на примере валиномицина, уменьшают мембранный потенциал и тем самым осуществляют разобщение жизненно необходимых процессов клеточного дыхания. В результате валиномицин обладает свойствами антибиотика.



Валиномицин.

14. Роль NO в организме:

а) Негативное влияние:

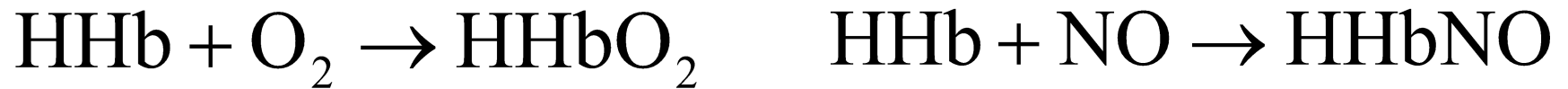
Появление NO в организме связано с токсическим действием нитратов, которые при попадании в организм легко восстанавливаются в нитриты:



Нитриты переводят гемоглобин в метгемоглобин (радикальный механизм), с образованием NO:



NO является лигандом, который, подобно кислороду, образует комплекс с гемоглобином, устойчивость которого в 60 раз больше, чем оксигемоглобина. Возникает острое кислородное голодание тканей из-за перехода гемоглобина в нитрозогемоглобин:

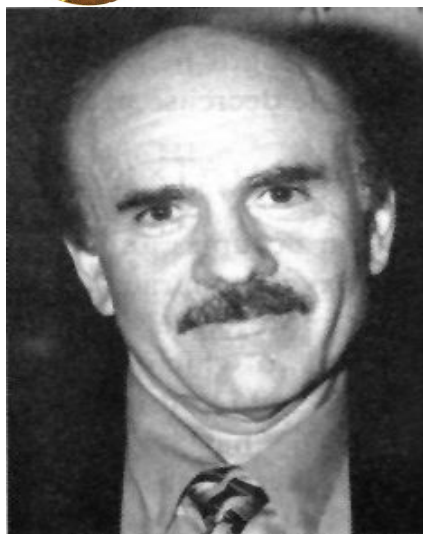


Диагностический признак токсического действия нитрат-нитритов – изменение уровня метгемоглобина в крови, норма которого определена для человека на уровне до 2 %.

б) Физиологическое значение:

Вместе с тем, NO обязательно синтезируется в организме человека из аргинина. Время жизни NO в клетках организма составляет порядка 1 секунды, но, благодаря высокой химической активности, это соединение обеспечивает расслабление гладких мышц сосудов, регуляцию работы сердца, эффективную работу иммунной системы, передачу нервных импульсов, сексуальное возбуждение и играет важную роль в обучении и запоминании.

За открытие синтеза NO в организме и исследование его физиологической роли Р.Фурчготт, Л.Игнарро и Ф.Мурад были удостоены Нобелевской премии в 1988 году.



Luis J. Ignarro

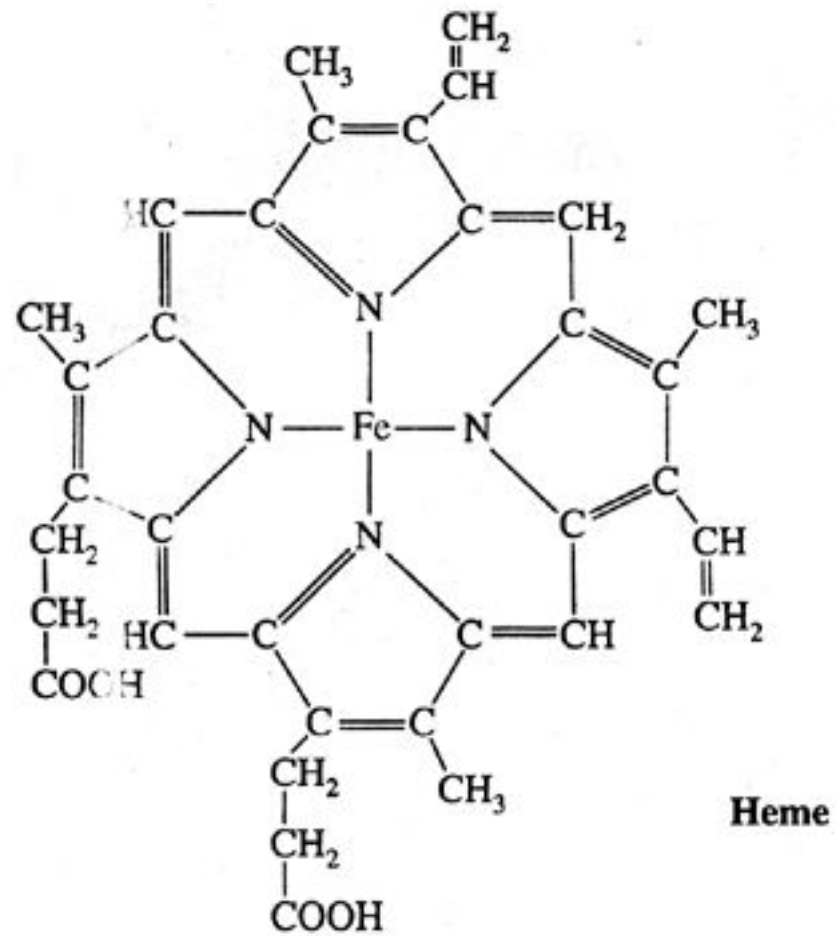


R.F Furchgott

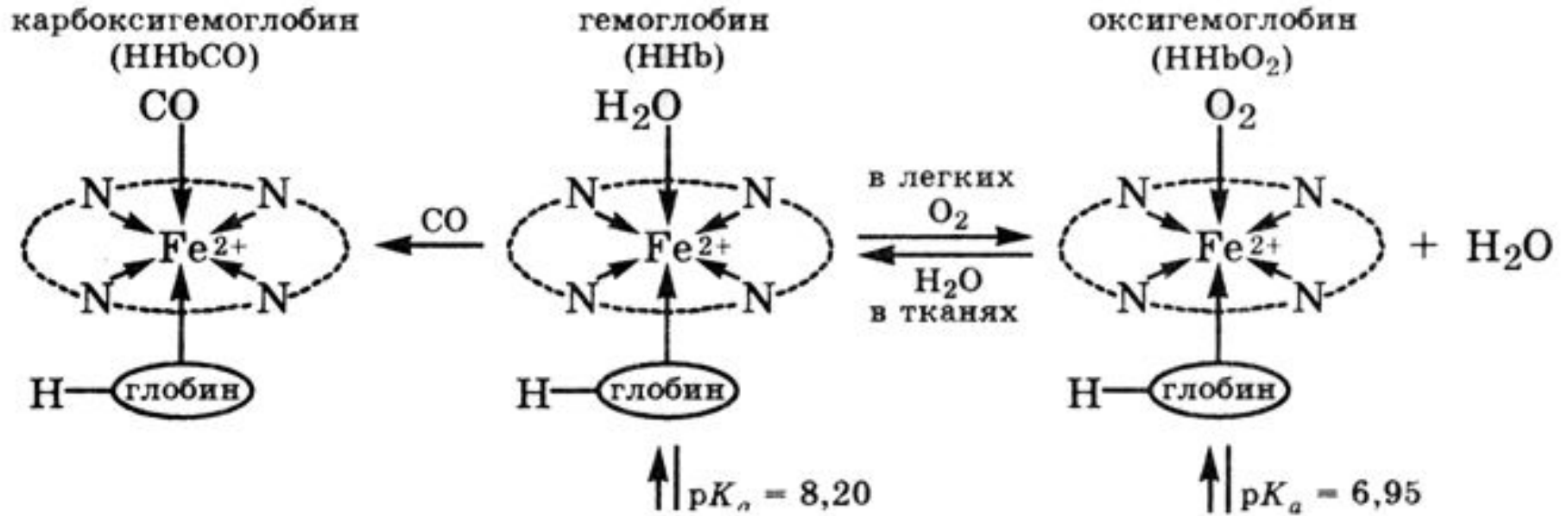


Ferid Murad

15. Отравление угарным газом - CO



Механизм отравления



Длина связи (Å)
 1 Å = 10⁻⁸ см = 10⁻¹⁰ м

CO	NO	O ₂
1.13	1.15	1.21

Равновесие смещено в сторону образования карбоксигемоглобина, устойчивость которого в 210 раз больше, чем оксигемоглобина, что приводит к накоплению карбоксигемоглобина в крови..

Причины отравления

1. Курение

2. Вдыхание выхлопных газов автомобиля.

**3. Преждевременное
закрытие вытяжной заслонки
протопленной печи.**

Последствия отравления

Легкое отравление - содержание метгемоглобина 30% :
наблюдается головная боль, слабость, тошнота.

Отравление средней степени - содержание метгемоглобина 40-50% :
нарушается координация движений, происходит посинение кожи лица (иногда с четкими красными пятнами) и помутнение сознания.

Тяжелое отравление - содержание метгемоглобина до 60%:
происходит потеря сознания, судороги.

**Содержание метгемоглобина – 70% и выше:
смерть наступает от остановки дыхания.**

Смертельные концентрации CO

- 2 мг/л при 60-минутной экспозиции
- 5 мг/л при 5 - минутной экспозиции

Помощь при отравлениях

Пострадавшим необходимо тепло, сердечные средства и вдыхание чистого кислорода, так как содержание кислорода в воздухе недостаточно для быстрого вытеснения СО из карбоксигемоглобина.



Спасибо за внимание!