

ЗАНЯТИЕ 2.2

«МИКРОЭЛЕМЕНТЫ-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛИ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА»

В группу жизненно необходимых элементов кроме органоидов (s- и p-элементы) входят эссенциальные d-элементы (переходные металлы) – важнейшие микроэлементы, участвующие во многих биохимических процессах.

В силу особенностей строения, d-элементы практически не содержатся в виде гидратированных катионов в организме человека, как катионы магния, кальция, натрия, калия, а образуют комплексные соединения. Образую биоконплексы, ионы переходных металлов часто участвуют в катализе окислительно-восстановительных и кислотно-основных реакций, реакций гидролиза в организме.

Ионы железа часто входят в состав так называемых гемовых белков (гемпротеинов), где, находясь внутри протопорфиринового комплекса, обеспечивают выполнение специфических функций конкретных белков. Важнейшими примерами гемпротеинов являются: гемоглобин, миоглобин, а также гемсодержащие ферменты – цитохромы, пероксидазы, каталаза, ксантиоксидаза и др.

Ионы цинка находятся в активных центрах таких ферментов как карбоангидраза, карбоксипептидаза, алкогольдегидрогеназа.

Важную роль в обмене веществ играет витамин цианокобаламин – биоконплекс кобальта.

Таким образом, знание закономерностей химии комплексных соединений необходимо для лучшего понимания особенностей состава, строения и поведения биологических комплексов в организме человека.

Цель занятия:

1. Охарактеризовать роль комплексных соединений в реализации биогенных функций микроэлементов;
2. Охарактеризовать важнейшие биологические конплексообразователи и лиганды;
3. Сформировать представление о важнейших биоконплексах в организме человека (гем в структуре гемоглобина, миоглобина, цитохромов, каталазы, пероксидазы и оксидаз; биоконплексы цинка, меди и кобальта) и их функциях.

Основные понятия: элементный метаболом человека, микроэлементы, комплексные соединения, металлы переменной валентности, хелатный эффект, хелатирование, лиганды, координационное число, дентантность лиганда, константа устойчивости/константа нестойкости конплекса, гем, гемпротеины.

ОСНОВНАЯ УЧЕБНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов/ Ю.А. Ершов и др., 1993: с. 114-119.
2. Биохимия /под ред.Л.А.Даниловой.- 2020.- с.258-260.

ВОПРОСЫ К ЗАНЯТИЮ

1. Эссенциальные микроэлементы в организме человека – микроэлементный портрет.
2. d-Элементы: положение в периодической системе химических элементов, общая характеристика, окислительно-восстановительная двойственность, склонность к конплексообразованию.

3. Основные понятия и определения теории комплексных соединений: координационная теория Вернера, типы лигандов, комплексообразователи, координационное число, классификация комплексных соединений, номенклатура комплексных соединений.

4. Природа химической связи в комплексных соединениях: донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи, пространственная конфигурация комплексных частиц (квадратные, октаэдрические, линейные комплексы).

5. Разновидности комплексных соединений. Макроциклические лиганды. Тетрадендантные макроциклы – порфирины.

6. Железо как комплексообразователь. Гем – железосодержащий порфирин. Особенности гема гемоглобина, цтхС, цитохрома P₄₅₀ и гидропероксидаз (каталаза, пероксидаза).

7. Кобальт как комплексообразователь. Витамин B₁₂.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ (Домашнее задание)

1. Сравните КЧ и степень окисления комплексообразователя в следующих соединениях: гемоглобин, каталаза, миоглобин, церулоплазмин, витамин B₁₂.

2. Заполните таблицу:

Элемент комплексообразователь /название и символ	Атомная масса (Ar), период, группа	Конфигурация внешнего и предвнешнего электронного слоя	Пример комплекса в организме	Общее содержание микроэлемента в организме	Суточная потребность мг/мг
Fe					
Zn					
Cu					
Co					

3. Напишите структуру протопорфирина IX с ионом железа (Fe²⁺). Укажите дентантность лиганда и реализуемое в данном комплексе координационное число железа.

4. Решите задачу:

1. Молярная масса гемоглобина человека равна 4500 г/моль. Рассчитайте массовую долю железа в гемоглобине, если исходить из того, что в одной молекуле гемоглобина содержится 4 атома железа.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ВОЗМОЖНО ВЗЯТЬ ТИТРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ?

Опыт № 1. Образование внутрикомплексных соединений с органическими лигандами. Взаимодействие ионов меди с глицином.

Реактивы: 0,5 н. р-р CuSO₄; 1 н. р-р NaOH; глицин.

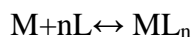
Порядок выполнения: В пробирку поместите 2 капли раствора соли меди (II), 10-15 капель свежеприготовленного раствора аминокислотной кислоты (глицина), добавьте 4-5 капель раствора щелочи. Отметьте цвет образовавшегося соединения. Чему равна дентантность глицина?

РЕЗУЛЬТАТЫ:

ВЫВОД:

Опыт № 2. Исследование прочности комплексного иона

Для определения устойчивости или прочности комплексов ML_n изучают обратимую по направлению реакцию образования этого комплекса:



Определяемая на основе закона действующих масс константа устойчивости комплекса:

$$K_y = [ML_n] / ([M][L]^n)$$

Величина, обратная константе устойчивости комплекса ML_n , называется константой нестойкости этого комплекса:

$$K_n = 1 / K_y = [M][L]^n / [ML_n]$$

Особенно прочными являются хелатные комплексы – комплексы с полидентантными лигандами. Например, хелатный эффект для макроциклических лигандов настолько велик, что они могут образовывать устойчивые комплексы даже с ионами щелочных и щелочно-земельных металлов. Хорошо известным примером является хлорофилл – комплекс магния с порфирином. Другим примером являются порфириновые комплексы железа и кобальта, содержащиеся в таких соединениях как гемоглобин, каталаза, пероксидаза, витамин B_{12} .

Ход работы: Возьмите две пробирки, в первую налейте 2-3 капли 1% раствора гексацианоферрата (III) калия, во вторую – 1-2 капли 0,5 н раствора $FeCl_3$. В обе пробирки прибавьте по 1 капле 1% раствора роданида аммония. Укажите признаки реакции.

В какой пробирке вы наблюдаете эффект реакции на ион железа (III)? Почему? Напишите молекулярное и ионное уравнения качественной реакции на Fe^{3+} . Напишите уравнение диссоциации $K_3[Fe(CN)_6]$ и математическое выражение K_n комплексного иона.

РЕЗУЛЬТАТЫ:

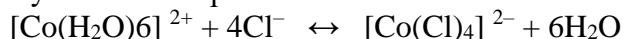
ВЫВОД:

Опыт № 3. Замена лигандов в комплексах кобальта (II)

Для выполнения некоторых функций, в биоконплексных соединениях возможна замена одних лигандов на другие. Замена может происходить и при отравлении некоторыми веществами. Так, при отравлении угарным газом, молекула монооксида углерода образует прочный комплекс с гемсодержащими молекулами (гемоглобином, миоглобином, цитохромами, каталазой, пероксидазой).

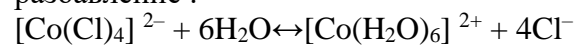
Ход работы: К концентрированному раствору соли $CoCl_2$ добавьте по каплям концентрированный раствор HCl . Что наблюдаете? Почему изменилась окраска раствора? Разбавьте водой. Что произошло?

Суть опыта выражается схемой:



аквакомплекс $Co(II)$ ацидокомплекс $Co(II)$

разбавление :



РЕЗУЛЬТАТЫ:

ВЫВОД: