

ОРЕНБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ХИМИИ
ЛЕКЦИЯ

«Микроэлементы-комплексобразователи и их
биологическая роль.

Комплексные соединения в организме человека»

ШАРАПОВА НАТАЛИЯ ВАСИЛЬЕВНА, ДОЦЕНТ, КАНДИДАТ
БИОЛОГИЧЕСКИХ НАУК, КАФЕДРА ХИМИИ

План лекции

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

Эссенциальные микроэлементы в организме человека – микроэлементный портрет

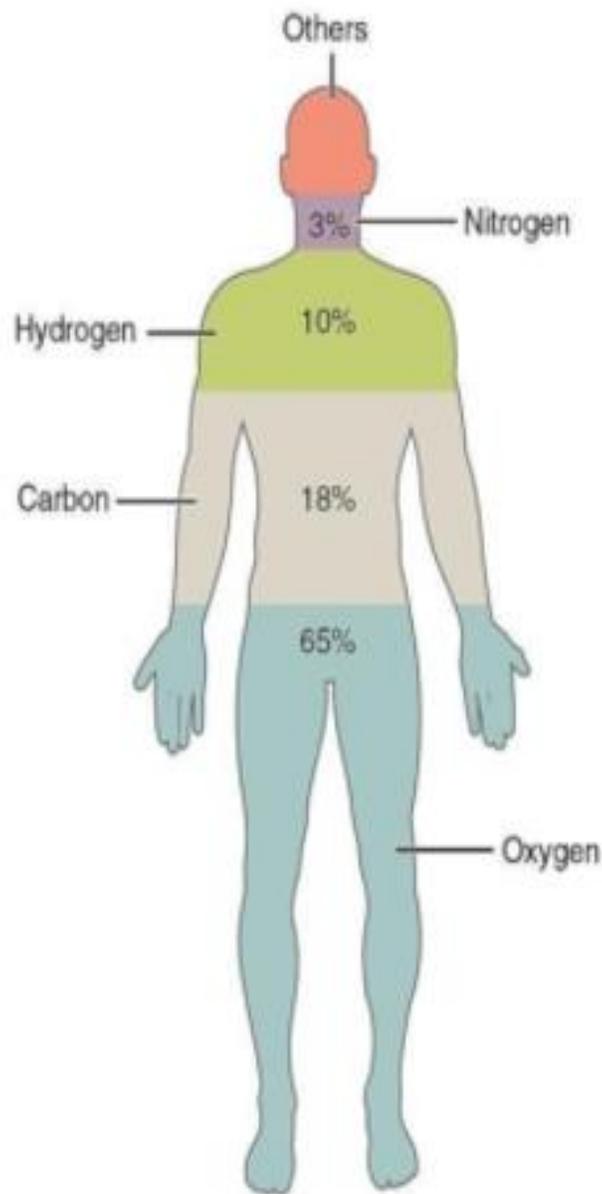
Жизненно важные элементы, входящие в состав организмов
(по А. Ленинджеру)

Элементы, входящие в состав органических веществ	Одноатомные ионы	Элементы, обнаруживаемые в следовых количествах	
Кислород	Натрий	Марганец	Алюминий
Углерод	Калий	Железо	Ванадий
Азот	Магний	Кобальт	Молибден
Водород	Кальций	Медь	Йод
Фосфор	Хлор	Цинк	Кремний
Сера		Бор	

Эссенциальные микроэлементы в организме человека – микроэлементный портрет

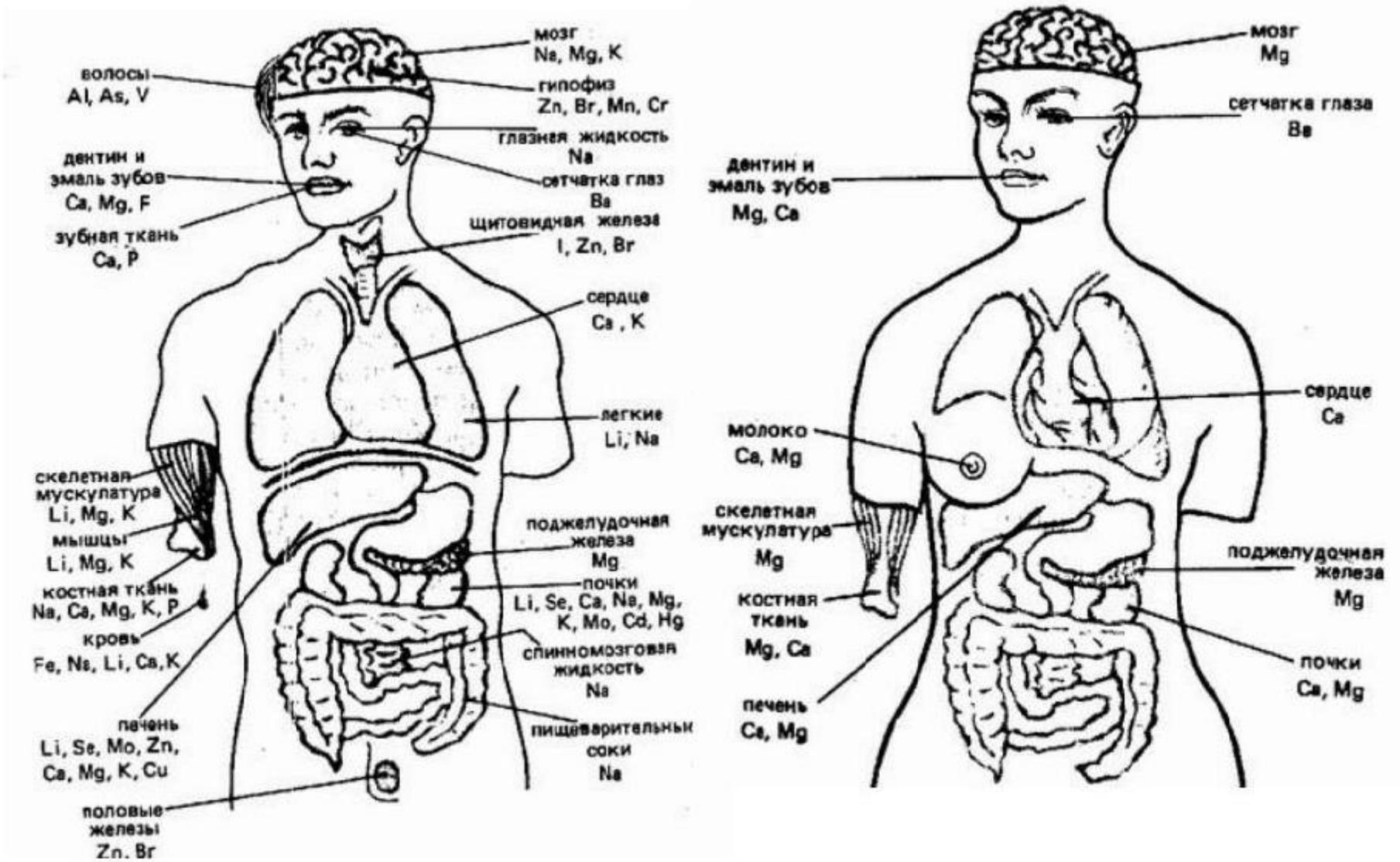
- Элементы органогены это кислород, углерод, водород и азот, на долю которых в живом веществе приходится 98,72 %. Из этих элементов можно построить целый ряд органических молекул, таких как простые углеводороды, альдегиды, спирты, и некоторые аминокислоты. Они легко образуют ковалентные связи посредством спаривания электронов, что приводит к образованию разнообразных химических соединений. Кроме этого, к этой группе могут быть также отнесены фосфор и сера, входящие в состав клеточных мембран, АТФ, ДНК, белка и др.
- Макроэлементы (калия, натрия, кальция, хлор и магния) участвуют в барьерной, буферной, гомеостатической системе клетки, в которых принимает участие обмен катионов.
- К эссенциальным элементам, дисбаланс которых приводят к патологическим отклонениям в организме, можно отнести: железо, медь, цинк, марганец, хром, селен, молибден, йод, кобальт, фтор. Эти десять элементов, биологическая значимость которых в организме высших млекопитающих, и в том числе человека, на сегодняшний день твердо установлена.

Процентное содержание элементов в организме человека



Element	Symbol	Percentage in Body
Oxygen	O	65.0
Carbon	C	18.5
Hydrogen	H	9.5
Nitrogen	N	3.2
Calcium	Ca	1.5
Phosphorus	P	1.0
Potassium	K	0.4
Sulfur	S	0.3
Sodium	Na	0.2
Chlorine	Cl	0.2
Magnesium	Mg	0.1
Trace elements include boron (B), chromium (Cr), cobalt (Co), copper (Cu), fluorine (F), iodine (I), iron (Fe), manganese (Mn), molybdenum (Mo), selenium (Se), silicon (Si), tin (Sn), vanadium (V), and zinc (Zn).		less than 1.0

Топография химических элементов в организме человека



d-элементы: положение в периодической системе химических элементов

d-элементы расположены в периодической системе в больших периодах между s- и p-элементами.

Эссенциальные (жизненно необходимые) элементы - Mn, Fe, Cu, Zn, Mo, Co.

Первые пять элементов из перечисленных являются абсолютно

эссенциальными, необходимыми для всех известных живых организмов.

Период	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		IX		X						
1	(H)												1 H ВОДОРОД		2 He ГЕЛИЙ										
2	3 Li ЛИТИЙ	4 Be БЕРИЛЛИЙ	5 B БОР	6 C УГЛЕРОД	7 N АЗОТ	8 O КИСЛОРОД	9 F ФТОР	10 Ne НЕОН																	
3	11 Na НАТРИЙ	12 Mg МАГНИЙ	13 Al АЛЮМИНИЙ	14 Si КРЕМНИЙ	15 P ФОСФОР	16 S СЕРА	17 Cl ХЛОР	18 Ar АРГОН																	
4	19 K КАЛИЙ	20 Ca КАЛЬЦИЙ	21 Sc СКАНДИЙ	22 Ti ТИТАН	23 V ВАНАДИЙ	24 Cr ХРОМ	25 Mn МАРГАНЕЦ	26 Fe ЖЕЛЕЗО	27 Co КОБАЛЬТ	28 Ni НИКЕЛЬ															
5	29 Cu МЕДЬ	30 Zn ЦИНК	31 Ga ГАЛЛИЙ	32 Ge ГЕРМАНИЙ	33 As Мышьяк	34 Se СЕЛЕН	35 Br БРОМ	36 Kr КРИПТОН	37 Rb РУБИДИЙ	38 Sr СТРОНЦИЙ	39 Y ИТРИЙ	40 Zr ЦИРКОНИЙ	41 Nb НИСИБИЙ	42 Mo МОЛИБДЕН	43 Tc ТЕХНЕЦИЙ	44 Ru РУТЕНИЙ	45 Rh РОДИЙ	46 Pd ПАЛЛАДИЙ							
6	47 Ag СЕРЕБРО	48 Cd КАДМИЙ	49 In ИНДИЙ	50 Sn ОЛОВО	51 Sb СУРЬМА	52 Te ТЕЛЛУР	53 I ИОД	54 Xe КСЕНОН	55 Cs ЦЕЗИЙ	56 Ba БАРИЙ	57 La ЛАНТАН	58 Ce ЦЕРИЙ	59 Pr ПРАЗЕДИЙ	60 Nd НЕОДИМ	61 Pm ПРОМЕТИЙ	62 Sm САМАРИЙ	63 Eu ЕВРОПИЙ	64 Gd ГАДОЛИНИЙ	65 Tb ТЕРБИЙ	66 Dy ДИСПРОЗИЙ	67 Ho ГОЛЬМИЙ	68 Er ЭРБИЙ	69 Tm ТУЛЬИЙ	70 Yb ИТТЕРБИЙ	71 Lu ЛОУЕНЦИЙ
7	79 Au ЗОЛОТО	80 Hg РУТУТЬ	81 Tl ТАЛЛУЙ	82 Pb СВИНЕЦ	83 Bi ВИСМУТ	84 Po ПОЛОНИЙ	85 At АСТАТ	86 Rn РАДОН	87 Fr ФРАНЦИЙ	88 Ra РАДИЙ	89 Ac АКТИНИЙ	90 Th ТОРИЙ	91 Pa ПРОТАКТИНИЙ	92 U УРАН	93 Np НЕПТУНИЙ	94 Pu ПУТОНИЙ	95 Am АМЕРИЦИЙ	96 Cm КУРИЙ	97 Bk БЕРКЛИЙ	98 Cf КАЛИФОРНИЙ	99 Es ЭЙНШТЕЙНИЙ	100 Fm ФЕРМИЙ	101 Md МЕНДЕЛЕВИЙ	102 (No) НОБЕЛИЙ	103 (Lr) ЛОУЕНЦИЙ

d-металлы



d-элементы: общая характеристика

Во внешнем слое у атомов d-элементов находятся 1 – 2 электрона. Остальные валентные электроны расположены в (n-1) d-состоянии, т. е. в предвнешнем слое.

Общие свойств d-элементов:

1. все d-элементы – металлы, отличающиеся от s-металлов меньшей восстановительной способностью и иногда химической инертностью;
2. для большинства d-элементов характерно проявление нескольких степеней окисления, сравнимых по термодинамической устойчивости в обычных условиях. Это значит, что для них характерно большое число окислительно-восстановительных реакций;
3. многие d-элементы в высших степенях окисления проявляют кислотные свойства, в промежуточных амфотерные, а в низших основные;
4. d-элементы способны образовывать разнообразные комплексные соединения;
5. в отличие от соединений s-металлов большинство соединения d-элементов имеют характерные окраски.

d-элементы: окислительно-восстановительная двойственность

Строение электронных оболочек атомов 3d-элементов определяет их способность, за немногим исключением, принимать в соединениях переменные степени окисления. Вследствие разнообразия степеней окисления для химии 3d-элементов характерны окислительно-восстановительные реакции.

В свою очередь, способность 3d-элементов изменять степень окисления, выступая в роли окислителей или восстановителей, лежит в основе большого количества биологически важных реакций.

В ходе эволюции природа отбирала элементы в такой степени окисления, чтобы они не были ни сильными окислителями, ни сильными восстановителями. Нахождение в организме человека d-элементов в высшей степени окисления возможно только в том случае, если эти элементы проявляют слабые окислительно-восстановительные свойства. Например, Mo^{+6} в комплексных соединениях в организме имеет степень окисления +5 и +6. Катионы Fe^{+3} и Cu^{+2} в биологических средах не проявляют восстановительных свойств.

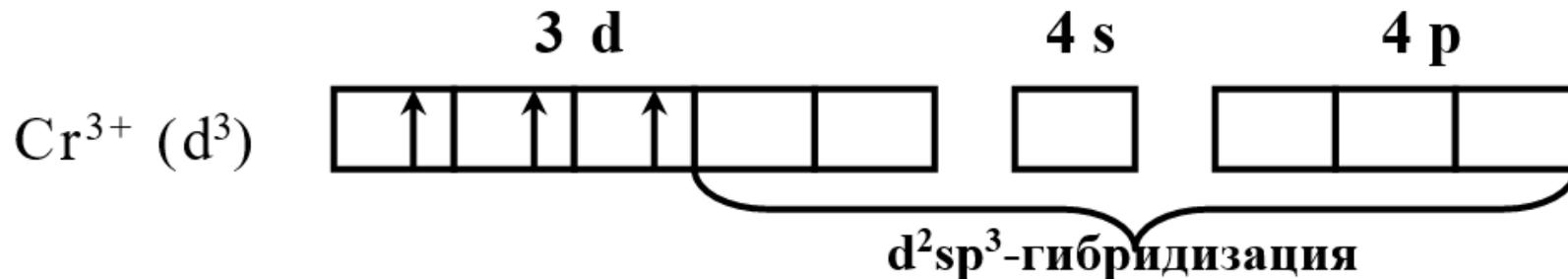
Существование соединений в низших степенях окисления оправдано для организма. Ионы Mn^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+3} при pH физиологических жидкостей не являются сильными восстановителями. Окружающие их лиганды стабилизируют ионы именно в этих степенях окисления.

d-элементы: склонность к комплексообразованию

Характерной особенностью переходных элементов является то, что в их атомах заполняются орбитали не внешнего слоя (как у s- и p-элементов), а предвнешнего [(n - 1)d-состояние] слоя. В связи с этим, у d-элементов валентными являются энергетически близкие девять орбиталей – одна ns-орбиталь, три np-орбитали и пять (n - 1)d-орбиталей



Возможность создания химических связей с участием d-электронов и свободных d-орбиталей обуславливает ярко выраженную способность переходных элементов к образованию устойчивых комплексных соединений. При низких степенях окисления для d-элементов более характерны катионные, а при высоких – анионные октаэдрические комплексы. Октаэдрическое строение иона комплексообразователя определяется способностью его орбиталей к d^2sp^3 -гибридизации.



Основные понятия и определения теории комплексных соединений: координационная теория Вернера

КС называют соединения, содержащие в своем составе сложные частицы «комплексы», образованные из реально существующих более простых частиц. Комплексы способны к самостоятельному существованию в узлах кристаллической решетки и растворе.

1. Все КС состоят из внутренней сферы, как правило, соединенной с внешней сферой
2. Внутренняя сфера состоит из центрального атома, называемого **КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬ**



Наиболее сильной комплексообразовательной способностью обладают d-элементы. Вокруг M на небольшом расстоянии от него расположены (координированы) **ЛИГАНДЫ**, являющиеся нейтральными или заряженными частицами (молекулы, ионы)

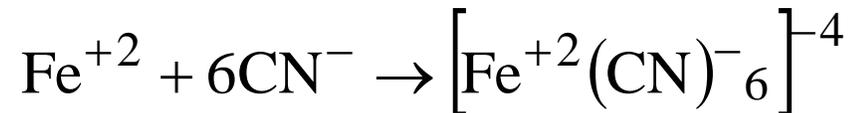
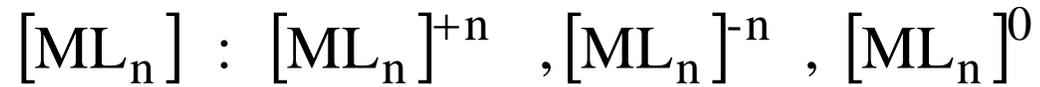


Внутренняя сфера состоит из комплексообразователя и лигандов – это и есть **комплексная частица** или **комплекс**

Основные понятия и определения теории комплексных соединений: координационная теория Вернера

3. Заряд внутренней сферы равен сумме зарядов М и L-ов, поэтому, зная заряды составных частей внутренней сферы, можно определить его общий заряд.

Внутренняя сфера может быть заряжена положительно, отрицательно или нейтрально.



4. Число δ связей, образованных одним лигандом называется ДЕНТАНТНОСТЬЮ.

Различают: моно-, ди-, три-, тетра-, пента-дентантные лиганды и т.д. Как правило, дентантность не превышает 8.

Атом N способен образовывать две связи с металлом комплексообразователем по донорно-акцепторному механизму.

Лиганды, образующие две и более связей, называются ПОЛИДЕНТАНТНЫМИ.

Лиганды, присоединяющиеся к металлу комплексообразователю различными атомами, называются АМБИДЕНТАНТНЫМИ.

Основные понятия и определения теории комплексных соединений: координационная теория Вернера

5. Число связей образованных металлом комплексообразователем со всеми лигандами называется **КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ (КЧ)**.

КЧ равно сумме произведений количества всех лигандов на их дентантность.

С.О. металла комплексообразователя	КЧ
+ 1	2
+ 2	4, 6
+ 3	6, 8
+ 4	8, 6

КЧ связано со степенью окисления металла комплексообразователя и, как правило, в два раза больше него

Основные понятия и определения теории комплексных соединений: координационная теория Вернера

6. Вокруг внутренней сферы на более далеком расстоянии от металла комплексообразователя находятся остальные ионы, образующие ВНЕШНЮЮ СФЕРУ.
7. Связь между M и L ($M \rightarrow L$) является ковалентной малополярной связью.
8. Связь между ионами внешней сферы и внутренней сферой ионная.

Природа химической связи в комплексных соединениях: донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи

Образование связи $M-L$ происходит в следующей последовательности:

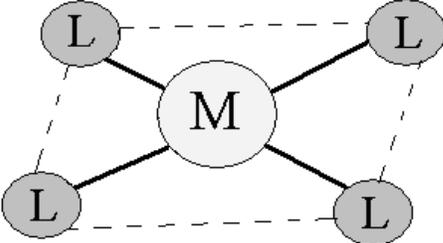
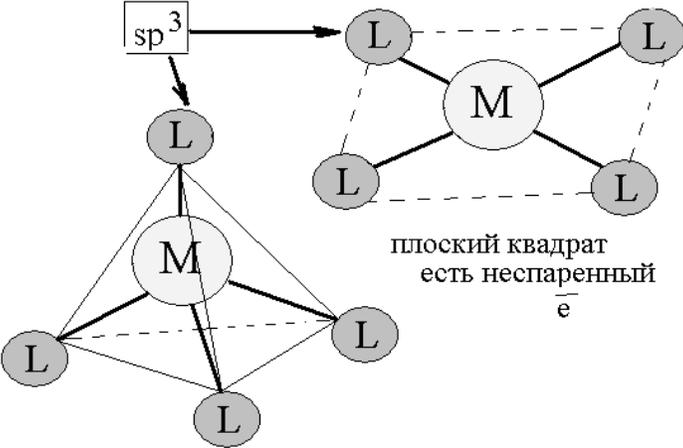
1. Гибридизация атома комплексообразователя
2. Перекрывание гибридных орбиталей M с орбиталями L . При этом металл комплексообразователь является акцептором электронных пар, а лиганды – донорами электронных пар.

Тип гибридизации определяет ориентацию связей $M-L$, а следовательно и пространственную конфигурацию комплексной частицы.

Пространственная конфигурация комплексных частиц (квадратные, октаэдрические, линейные комплексы)

Координационное число	Тип гибридизации комплексообразователя	Пространственная конфигурация комплексной частицы	Ионы
КЧ=2	<i>sp</i> гибридизация	<div style="text-align: center;"> $\boxed{\text{Ag}^0 \xrightarrow{-e^-} \text{Ag}^{+1}}$ <p>линейная конфигурация</p> </div>	$\text{M}^{+n} \text{Ag}^+, \text{Cu}^+$

Пространственная конфигурация комплексных частиц (квадратные, октаэдрические, линейные комплексы)

Координационное число	Тип гибридизации комплексобразователя	Пространственная конфигурация комплексной частицы	Ионы
КЧ = 4	dsp² или sp³	<p> dsp^2 $1d + 1s + 2p = 4sp$ </p>  <p> sp^3 </p>  <p> тетраэдрическое строение нет неспаренных \bar{e} </p> <p> плоский квадрат есть неспаренный \bar{e} </p>	M⁺ⁿ Pt⁺², Pd⁺²

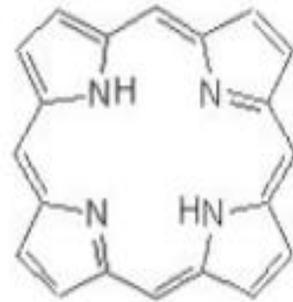
Пространственная конфигурация комплексных частиц (квадратные, октаэдрические, линейные комплексы)

Координационное число	Тип гибридизации комплексобразователя	Пространственная конфигурация комплексной частицы	Ионы
КЧ = 6	d^2sp^3	<p style="text-align: center;"> $Fe^0 \xrightarrow{-2e^-} Fe^{+2}$ </p> <p style="text-align: center;">октаэдрическая форма</p>	<p style="text-align: center;">M^{+n}</p> <p style="text-align: center;">$Fe^{+2}, Fe^{+4}, Co^{+3}$</p>

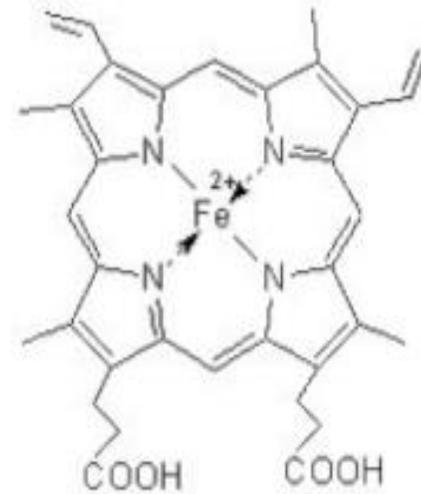
**Разновидности
комплексных
соединений.
Макроциклические
лиганды.
Тетрадентантные
макроциклы –
порфирины**

Тетрапиррольные соединения содержат ароматический макроцикл порфин, включающий четыре пиррольных кольца.

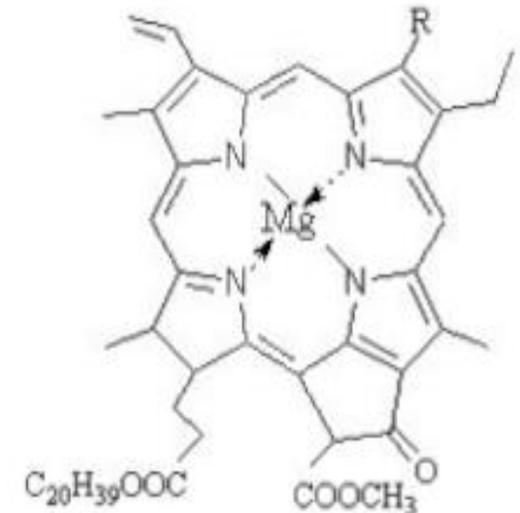
Замещенные порфины называют порфиринами. В виде комплексов с металлами порфирины и частично гидрированные порфирины входят в состав важных природных соединений – гема (простетической группы гемоглобина – содержащегося в эритроцитах основного белка дыхательного цикла, переносчика кислорода от органов дыхания к тканям), зеленого пигмента растений хлорофилла, витамина В₁₂.



Порфин

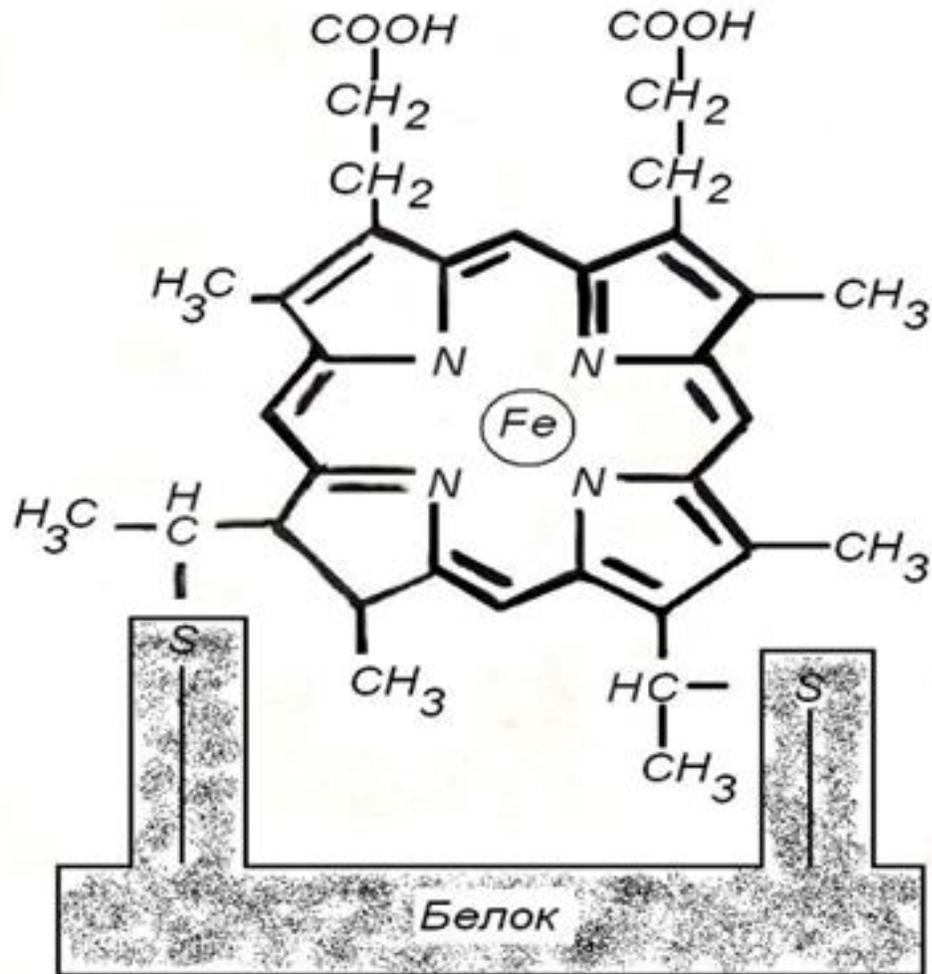


Гем



Хлорофиллы а (R=CH₃) и б (R=CHO)

Особенности гема гемоглобина, цтхС, цитохрома P₄₅₀ и гидропероксидаз (каталаза, пероксидаза)



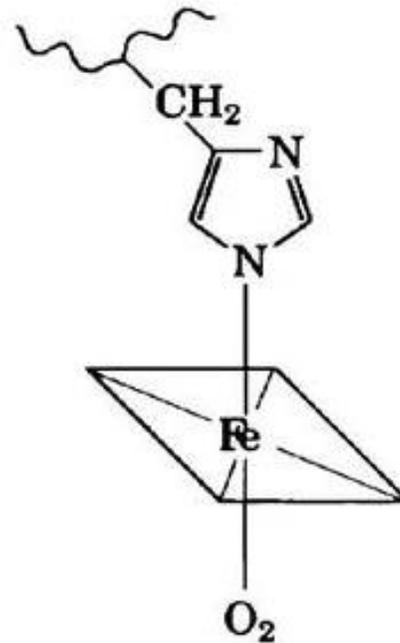
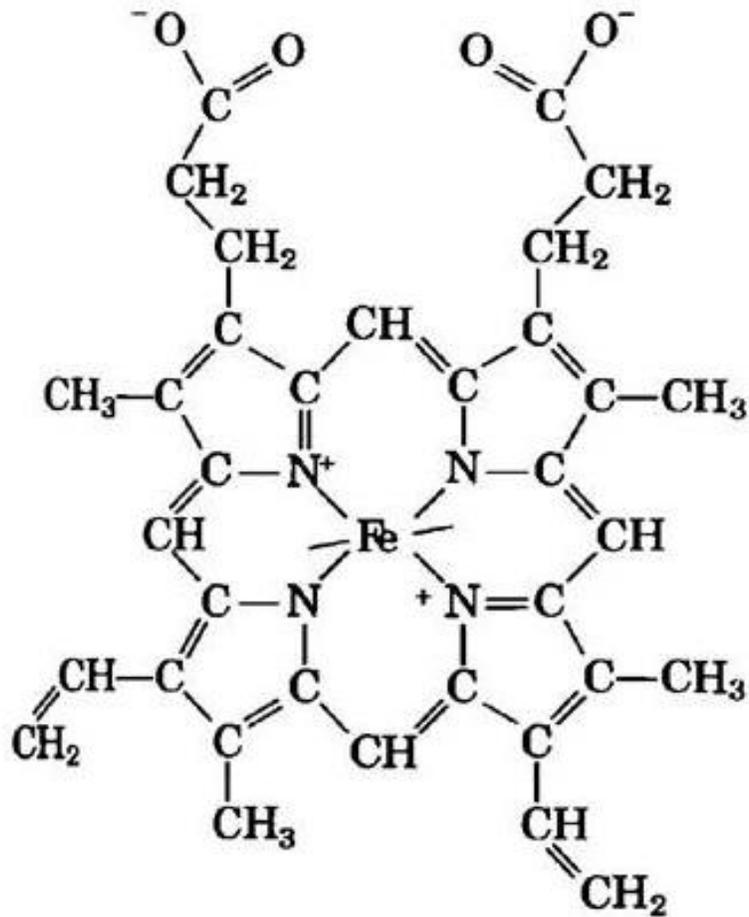
Цитохром С (ЦТХ С)

Гемсодержащий фермент, имеет октаэдрическое строение.

Перенос электронов в окислительно-восстановительной цепи с участием этого фермента осуществляется за счет изменения состояния железа:



Особенности гема гемоглобина, цтхС, цитохрома P₄₅₀ и гидропероксидаз (каталаза, пероксидаза)



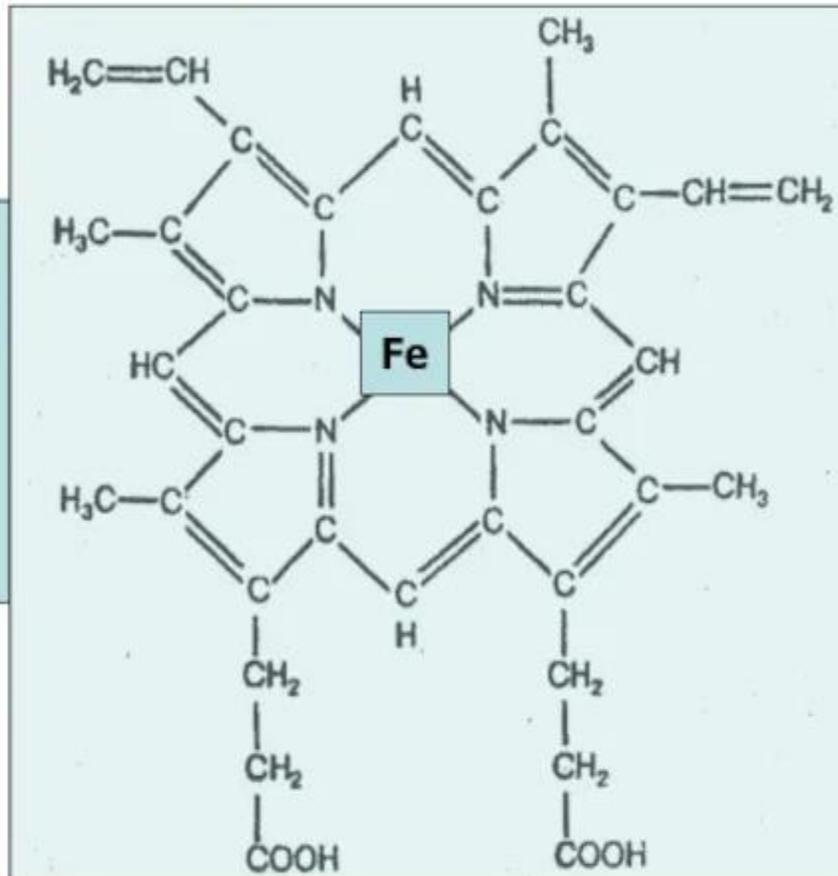
Цитохром P₄₅₀

Цитохромы P₄₅₀ катализируют омега-окисление насыщенных жирных кислот, перекисное окисление ненасыщенных жирных кислот, гидрокселирование стероидных гормонов, желчных кислот и холестерина, биосинтез простагландинов и витамина D.

Особенности гема гемоглобина, цтхС, цитохрома P₄₅₀ и гидропероксидаз (каталаза, пероксидаза)

Гемоглобин
Fe²⁺,
O₂ – в
качестве
лиганда

Каталаза
Fe³⁺,
в качестве
лиганда H₂O₂



Каталазы и пероксидазы (ферменты, катализирующие реакции окисления пероксида водорода). Имеют в своей структуре гем, центральным атомом является Fe³⁺. Лигандное окружение в случае каталазы представлено АМК (гистидин, тирозин), в случае пероксидазы – лигандами являются белки. Концентрируются ферменты в крови и в тканях.

Каталаза ускоряет разложение пероксида водорода, образующегося в результате реакций метаболизма:



Фермент пероксидаза ускоряет реакции окисления органических веществ (RH) пероксидом водорода:

