

**Химия d-элементов: хром, марганец, медь, ртуть,
подгруппа железа. Общая характеристика. Изменение
свойств элементов, окислительно-восстановительные
свойства способность к комплексообразованию.
Биологическая роль.**

лекция для студентов 1 курса, обучающихся по специальности Фармация
(очная форма обучения)

План лекции

- d-элементы I группы, общая характеристика группы;
- соединения меди(I и II), серебра(I), золота(I и III);
- химические основы применения соединений меди, серебра и золота в медицине и фармации;
- d-элементы II группы: цинк.

Подгруппа меди

29 Cu Медь 63,546
47 Ag Серебро 107,868
79 Au Золото 196,9665

Все элементы подгруппы являются относительно химически инертными металлами.

Химическая активность небольшая, убывает с увеличением атомного номера.

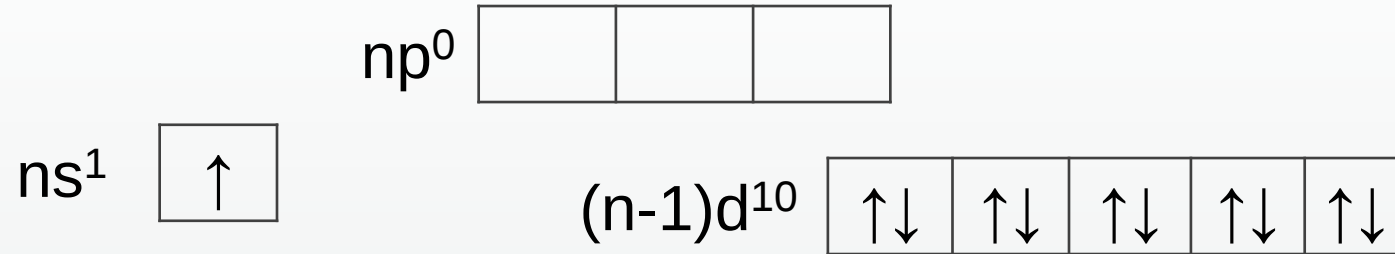
Электронная конфигурация:

должна быть	на самом деле
$ns^2 (n-1)d^9$	$ns^2 (n-1)d^{10}$

Причина: устойчивость $(n-1)d^{10}$ конфигурации

Электронные конфигурации

s^1d^{10}



$s^1p^1d^9$



s^2d^{10}



Степени окисления (примеры соединений)

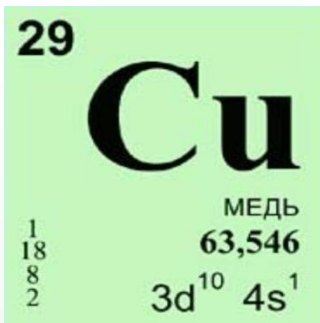
	+1	+2	+3
Cu	Cu_2SO_4 , CuCl	Cu(II) уст. ст. ок.	NaCuO_2
Ag	Ag(I) уст. ст. ок.	AgCO_3 , AgF_2	AgF_3
Au	Au_2S , AuBr	-	Au(III) уст. ст. ок.

Степени окисления: 0, +1, +2, +3

КЧ: **2** (sp-гибр., линейн.), **4** (dsp²- гибр., квадрат; sp³-гибр., тетраэдр)

Примеры устойчивых соединений

+1	+2	+3
Простые соединения		
$\text{AgNO}_3, \text{AgCl}$	$\text{CuSO}_4,$ CuCl_2	$\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3$
Комплексные соединения		
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{AuCl}_4]^-$

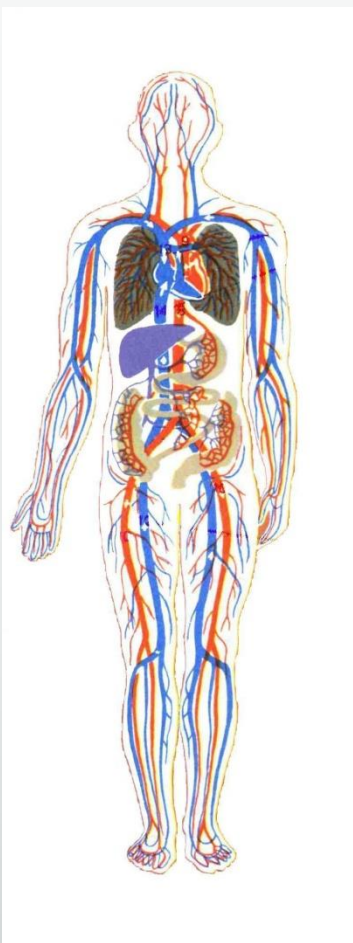


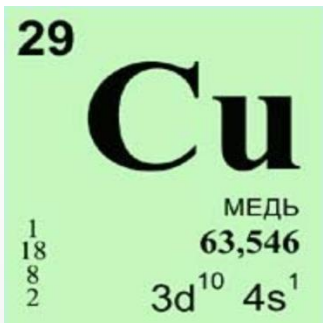
Биологическая роль

Необходимый микроэлемент живых организмов. В организме взрослого человека содержится около 100 мг меди. В основном медь концентрируется в печени, в головном мозге, в крови. Средняя дневная доза потребления меди для человека 4—5 мг.

Катионы меди — сильные комплексообразователи по отношению к лигандам, содержащим карбоксильную ($-\text{COOH}$), амино- ($-\text{NH}_2$), циано- ($-\text{CN}$) и особенно тиольную ($-\text{SH}$) группы, причем образуются комплексы нейтрального, катионного и анионного типа.

За счет реакции с тиольными группами белков катионы меди инактивируют ферменты и разрушают нативную конформацию белка. На этом основано их антимикробное действие.





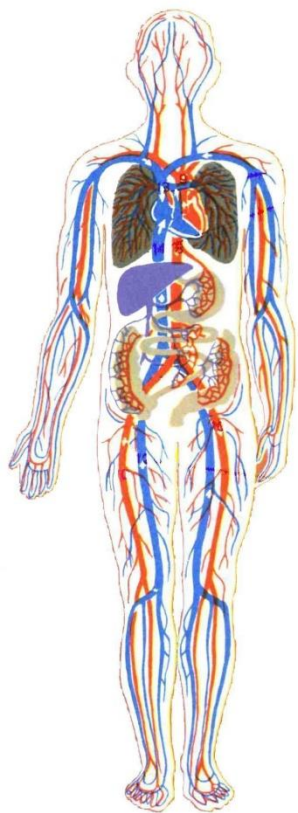
Биологическая роль

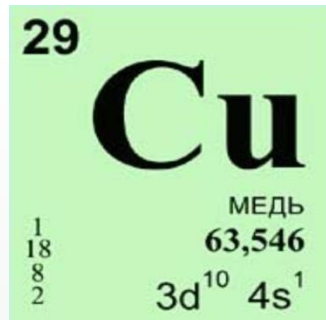
Ионы меди по сравнению с ионами других металлов жизни активнее реагируют и образуют более устойчивые комплексы с аминокислотами и белками.

Ионы меди служат исключительно эффективными катализаторами, особенно в сочетании с белками.

Медь легко переходит из одного валентного состояния в другое, что особенно благоприятствует ее метаболическим функциям. Например, при активации молекулы кислорода в реакциях окисления органических соединений.

Медь вместе с железом участвует в кроветворении. Дефицит меди может привести к разрушению эритроцитов, а также нарушению остеогенеза с изменениями в скелете, аналогичными наблюдаемым при рахите.





Медьсодержащие препараты

В качестве наружного средства применяют 0,25%-ный водный раствор сульфата меди CuSO_4 при воспалении слизистых оболочек и конъюнктивитах. Малые дозы этого препарата могут применяться во время приема пищи для усиления эритропоэза при малокровии.

Медь является микроэлементом и играет определенную роль в процессах метаболизма, поэтому соли меди включены в комплексные поливитаминные препараты «Квадевит», «Глутамевит», «Олиговит», «Компливит» и т.д.

Отравление солями меди основано на блокировании SH-групп белков, в особенности ферментов. Вступая в реакцию с белками они вызывают резкое раздражающее действие на слизистые оболочки верхних дыхательных путей и ЖКТ.

47
Ag
СЕРЕБРО
107,868
4d ¹⁰ 5s ¹

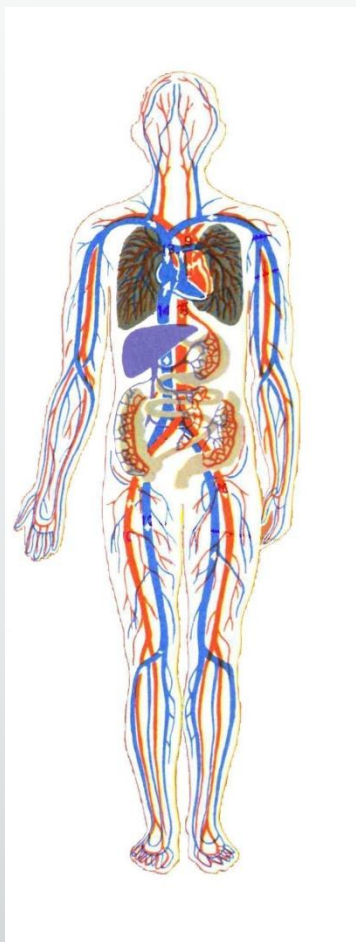
79
Au
ЗОЛОТО
196,967
5d ¹⁰ 6s ¹

Биологическая роль

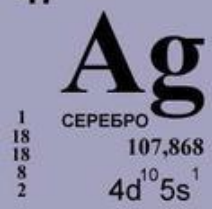
Серебро и золото – примесные микроэлементы. Их соединения применяют в медицине.

В медицине используются такие препараты, как кристаллический нитрат серебра AgNO_3 (ляпис) и его водные растворы, а также препараты коллоидного металлического серебра протаргол (8% Ag) и колларгол (70% Ag). Препараты серебра применяют как противовоспалительные, антисептические и вяжущие средства.

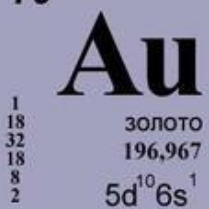
В качестве противовоспалительных средств применяют также препараты золота. Наиболее известны кризанол (Ауротиопрол), с 30%-ным содержанием благородного металла, и коллоидное золото.



47



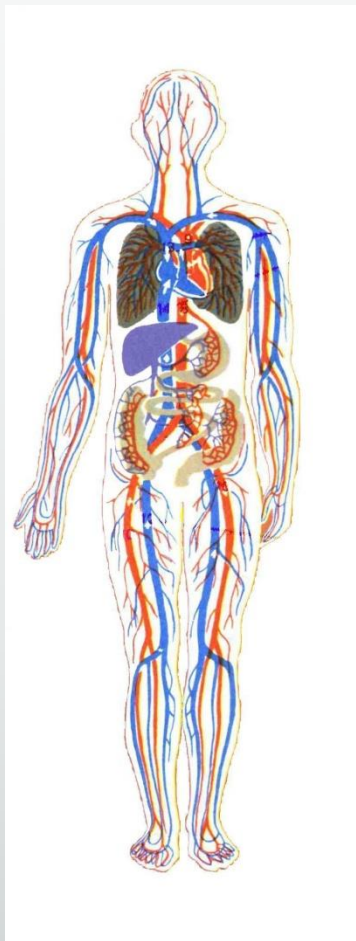
79



Токсическое действие

Токсическое действие соединений серебра и золота, как и в случае меди, обусловлено главным образом тем, что ионы серебра и золота взаимодействуют с тиольными, серо- и азотсодержащими группами белков, нуклеиновых кислот и других биоорганических веществ.

В организме серебро легко проникает в эритроциты и связывается с белками. Концентрированные растворы нитрата серебра образуют с тканями рыхлый альбуминат, денатурируют белки слизистых оболочек пищеварительного аппарата, образуя ожоги, что приводит к острым болям и шоковому состоянию. Смертельная доза растворимых соединений серебра – около 2 г.



Обнаружение Cu, Ag, Au

Обнаружение ионов данных металлов проводят с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии и химическим методом.

Количественное определение Cu, Ag, Au

Количественно данные ионы определяю методами:

- атомно-абсорбционной спектрометрии,
- титриметрии,
- экстракционно-фотоколориметрически.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ МЕДИ:

С едкими щелочами и аммиаком (фармакопейная).

а) NaOH и KOH образуют с Cu^{2+} голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$, чернеющий при нагревании вследствие превращения в CuO .

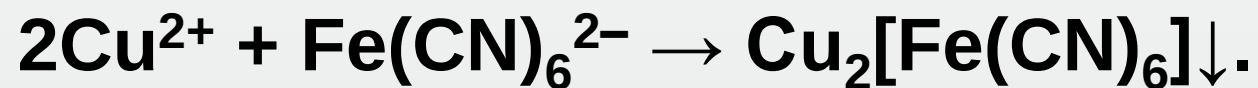
б) Небольшое количество NH_4OH осаждает сначала основную соль $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ зеленоватого цвета, легко растворимую в избытке аммиака с образованием комплексного соединения интенсивно синего цвета.



АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ МЕДИ:

С гексацианоферратом (II) калия.

Желтая кровавая соль $K_4[Fe(CN)_6]$ осаждает из растворов солей меди красно-бурый осадок $Cu_2[Fe(CN)_6]$, который нерастворим в разбавленных кислотах, но растворим в избытке аммиака и разлагается щелочью. Поэтому реакцию необходимо вести при $pH \leq 7$.



С тиосульфатом натрия.

Тиосульфат натрия обесцвечивает растворы солей меди за счет образования комплексного соединения. При нагревании раствора выпадает темно-бурый осадок смеси Cu_2S с серой.



АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ МЕДИ:

Восстановление.

Металлические алюминий, железо и цинк восстанавливают Cu^{2+} до металла, выпадающего в виде красной губчатой массы.

Окрашивание пламени.

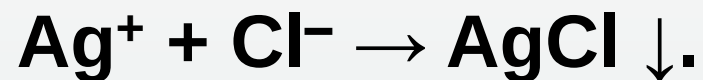
Растворы солей меди окрашивают пламя горелки в сине-зеленый цвет.



АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ СЕРЕБРА:

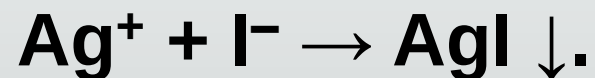
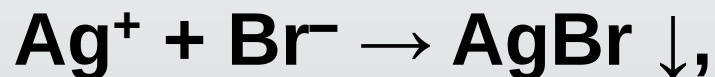
С хлористоводородной кислотой (фармакопейная).

Хлористоводородная кислота и ее растворимые соли с катионами серебра образуют белый осадок хлорида серебра.



С бромидами и иодидами щелочных металлов.

При взаимодействии с ионами Ag^+ образуют творожистые осадки AgBr и AgI бледно-желтого и желтого цвета соответственно.



Осадки не растворяются в HNO_3 . AgBr незначительно растворяется в NH_4OH . AgI в растворе аммиака не растворяется.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ СЕРЕБРА:

Восстановление (фармакопейная).

Ион Ag^+ имеет сравнительно высокий стандартный потенциал ($E^0 = 0,80 \text{ В}$), поэтому может быть восстановлен до металлического серебра.



Подгруппа цинка

30 Zn Цинк 65,38
48 Cd Кадмий 112,40
80 Hg Ртуть 200,59

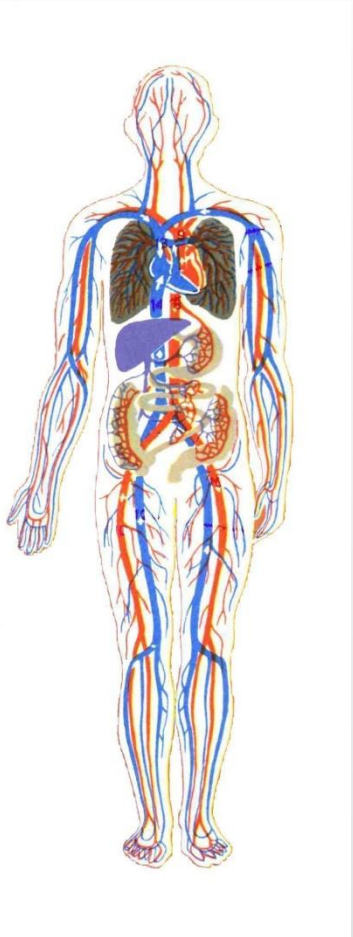
Подгруппа цинка является побочной подгруппой II группы периодической системы Менделеева.

Особенностью электронного строения атомов этих элементов является полностью сформированная предвнешняя d^{10} -оболочка и проникновение внешних ns^2 -электронов под экран $(n-1)d^{10}$ -электронов.

Вследствие завершенности предвнешнего слоя цинк и его аналоги проявляют ст. ок. II.

В отличие от Zn и Cd у ртути существует ряд производных радикала Hg_2^{2+} . В радикале атомы связаны между собой ковалентной связью $-Hg-Hg-$.

Биологическая роль

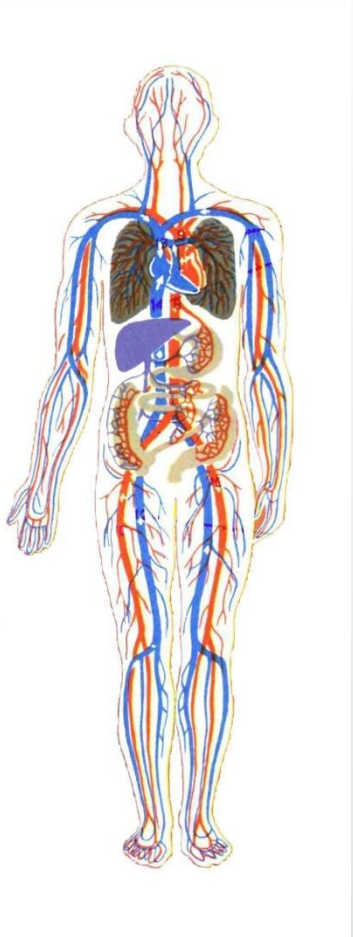


Цинк, – микроэлемент, кадмий Cd и ртуть Hg – примесные микроэлементы.

Токсичность соединений IIБ-группы увеличивается от цинка к ртути. Водорастворимые соединения оказывают раздражающее действие на кожу. При попадании внутрь организма вызывают отравление. Соединения Zn, Cd, Hg могут вызывать нарушение белкового обмена, что проявляется в выделении белков плазмы через почки (протеинурия).

Токсичное действие соединений группы IIБ на организм вызывается еще и тем, что ионы этих металлов вступают во взаимодействие с сульфгидрильными SH-группами белков, ферментов и аминокислот.

Биологическая роль



В медицинской практике находят применение препараты цинка: «цинка сульфат» применяют как антисептическое и вяжущее средство при конъюнктивитах, ларингитах, уреитах в виде драже, таблеток, глазных капель.

«Цинка оксид» используют как наружное средство (при дерматитах, язвах, ранах, ожогах, опрелости, пролежнях и др.). Применяют «Цинковую мазь», «Цинко-нафталанную мазь с анестезином», «Салицилово-цинковую пасту» и др.

Обнаружение Zn, Cd, Hg

Обнаружение ионов данных металлов проводят с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии и химическим методом.

Количественное определение Zn, Cd, Hg

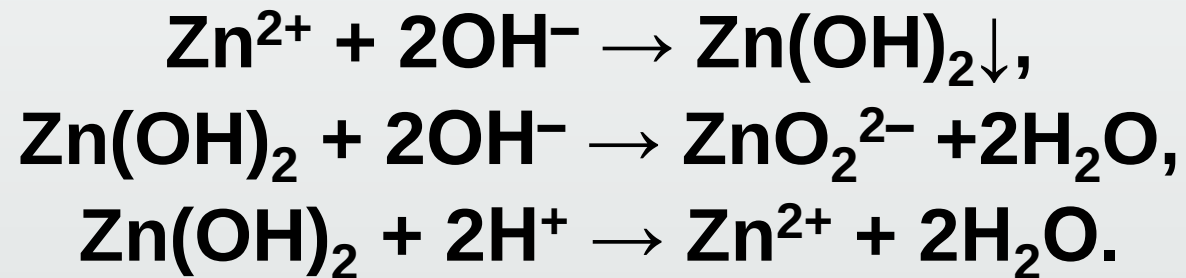
Количественно данные ионы определяю методами:

- атомно-абсорбционной спектрометрии,
- титриметрии,
- экстракционно-фотоколориметрически.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ ЦИНКА

Взаимодействие с гидроксидами натрия или калия.

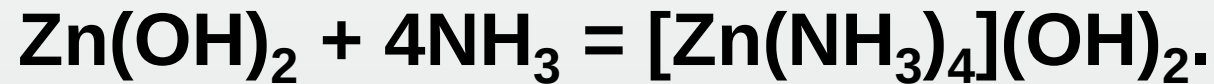
NaOH и KOH осаждают из растворов солей цинка Zn(OH)_2 . Гидроксид цинка обладает амфотерными свойствами и диссоциирует как основание, и как кислота. По этой причине Zn(OH)_2 растворяется как в кислотах, так и в щелочах.



АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ ЦИНКА

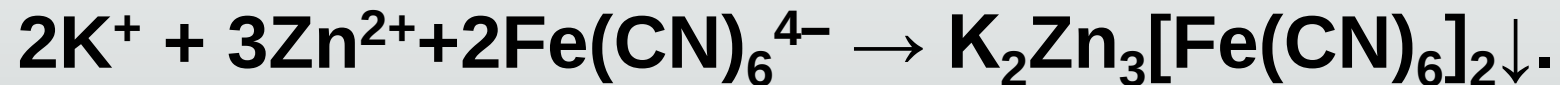
С аммиаком.

Гидроксид аммония образует с ионами цинка белый осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$, который растворяется в избытке реактива и в солях аммония с образованием комплексного иона:



С гексацианоферратом (II) калия.

Гексацианоферрат (II) калия образует с ионами цинка белый осадок ферроцианида калия и цинка.

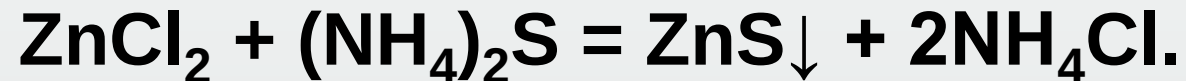


Реакция позволяет открыть Zn^{2+} -ион в присутствии Al^{3+} -иона.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ ЦИНКА

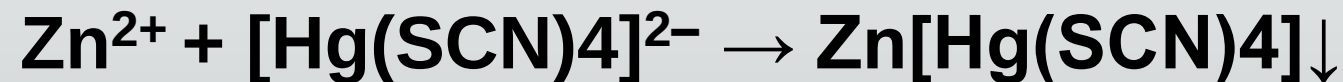
С сульфидами.

Сульфид аммония дает в растворах солей цинка белый осадок сульфида цинка ZnS (**сульфиды остальных металлов – темного цвета!**). Осадок растворяется в сильных кислотах, но не растворяется в уксусной кислоте.



С тетрароданомеркуратом (II) аммония.

При действии на соли цинка тетрароданомеркуратом (II) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ выпадает белый кристаллический осадок.



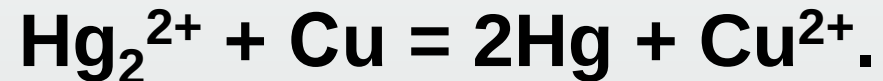
АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ РТУТИ

Реакция с соляной кислотой и хлорид - ионами.



(каломель – бел осадок, постепенно чернеет с выделением тонкодисперсной металлической ртути.

Восстановление Hg_2^{2+} металлической медью.



Реакция со щелочами.

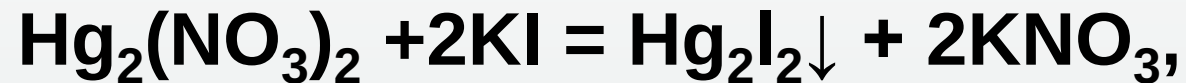
Выпадает черный осадок, растворимый в конц HNO_3 и конц уксусной кислотах



АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ РТУТИ

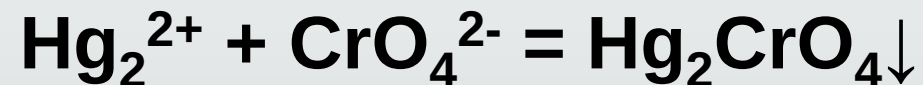
Реакция с йодидами.

Образуется желто-зеленый осадок, в изб. KI переходит в черный/



Реакция с хромат - ионами.

Образуется красный осадок, растворимый в HNO_3 .



Заключение

На лекции рассмотрены химические d-элементы I группы: общая характеристика группы. Соединения меди (I) и меди (II), серебра, золота (I) и (III). Химические основы применения соединений меди, серебра и золота в медицине и фармации.

d-элементы II группы: цинк. Токсичность данных микроэлементов, а также реакции их обнаружения.

Литература

Обязательная

1. Слесарев В. И. Химия: Основы химии живого. – СПб. Химиздат, 2005.

Дополнительная

1. Ленский А.С. Введение в бионеорганическую и биофизическую химию. – М.: Высшая школа,
2. Адрычев Н.Л. Практикум по общей химии. – М.: МГУ, 2004.
3. Гольфман Е.Н. Химия. – М., 2004.
4. Ершов Ю.А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. – М., 2005.

Электронные ресурсы

1. ИБС КрасГМУ
2. БД MadArt;
3. БД Медицина.