

СПЕЦИАЛИСТ

А. В. Бабков, О. В. Нестерова

ХИМИЯ В МЕДИЦИНЕ

Под редакцией В. А. Попкова

УЧЕБНИК



СООТВЕТСТВУЕТ
ПРОГРАММАМ
ВЕДУЩИХ НАУЧНО-
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ
ШКОЛ

УМО ВО рекомендует

 **Юрайт**
ИЗДАТЕЛЬСТВО
biblio-online.ru

А. В. Бабков, О. В. Нестерова

ХИМИЯ В МЕДИЦИНЕ

УЧЕБНИК ДЛЯ ВУЗОВ

Под редакцией В. А. Попкова

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по естественнонаучным направлениям*

**Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru**

Москва ■ Юрайт ■ 2021

Ответственный редактор:

Попков Владимир Андреевич — профессор, доктор педагогических наук, доктор фармацевтических наук, заведующий кафедрой общей химии лечебного факультета Первого Московского государственного медицинского университета имени И. М. Сеченова, заслуженный деятель науки Российской Федерации, лауреат премии Президента РФ в области образования, действительный член Российской академии образования.

Авторы:

Бабков Александр Васильевич — доктор химических наук, профессор кафедры общей химии лечебного факультета Первого Московского государственного медицинского университета имени И. М. Сеченова, заслуженный работник высшей школы Российской Федерации;

Нестерова Ольга Владимировна — доктор фармацевтических наук, профессор кафедры общей химии лечебного факультета Первого Московского государственного медицинского университета имени И. М. Сеченова.

Рецензенты:

Асланов Л. А. — доктор химических наук, профессор Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова;

Прокопов А. А. — доктор химических наук, профессор кафедры общей и биоорганической химии Московского государственного медико-стоматологического университета имени А. И. Евдокимова.

Бабков, А. В.

Б12

Химия в медицине : учебник для вузов / А. В. Бабков, О. В. Нестерова; под ред. В. А. Попкова. — М. : Издательство Юрайт, 2021. — 403 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.
ISBN 978-5-9916-8279-4

Современный врач не достигнет успехов без знания химии. В различных случаях профессиональной деятельности он сталкивается с ситуациями, требующими непосредственного применения химических знаний. Курс предназначен для студентов высших медицинских учебных учреждений и написан на основе имеющихся типовых программ по курсу химии в медицинских высших учебных учреждениях. Его материал является фундаментом для дальнейшего освоения медицины. Курс охватывает весь курс химии: теоретическая (общая) химия, бионеорганическая химия и биоорганическая химия. Материал адаптирован согласно задачам изучения химии студентами нехимических специальностей.

Для студентов высших медицинских учебных учреждений, обучающихся по естественнонаучным направлениям.

УДК 577.1(075.8)

ББК 24.4я73

Оглавление

Предисловие	7
Введение.....	9

Раздел I ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 1. Термодинамика как основа биоэнергетики	13
1.1. Основные понятия термодинамики	13
1.2. Характеристика систем и процессов.....	17
1.3. Первое начало термодинамики	20
1.4. Направление химических реакций. Энтропия.....	27
1.5. Второе начало термодинамики	29
1.6. Термодинамическая устойчивость веществ	33
1.7. Сопряжение реакций.....	34
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы</i>	<i>35</i>
Глава 2. Химическое равновесие.....	37
2.1. Сущность химического равновесия	37
2.2. Количественная характеристика равновесия	38
2.3. Закон действующих масс для химического равновесия.....	40
2.4. Свойства константы равновесия	42
2.5. Смещение химического равновесия.....	43
2.6. Равновесие в гетерогенных системах.....	45
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы</i>	<i>48</i>
Глава 3. Кинетика химических реакций.....	51
3.1. Кинетический фактор в химических реакциях.....	51
3.2. Темп (быстрота и медленность) химических превращений.....	52
3.3. Зависимость скорости реакции от концентраций реагентов	55
3.4. Механизмы сложных реакций	61
3.5. Зависимость скорости реакции от температуры	63
3.6. Ферментативный катализ.....	67
3.7. Ингибирование химических реакций.....	71
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы</i>	<i>72</i>
Глава 4. Свойства растворов.....	75
4.1. Природа растворов	75
4.2. Коллигативные свойства растворов.....	78
4.3. Осмос.....	81
4.4. Растворы электролитов	84

4.5. Сильные и слабые электролиты	88
4.6. Растворы сильных электролитов	90
4.7. Коллигативные свойства растворов электролитов.....	93
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы</i>	95
Глава 5. Кислоты и основания	97
5.1. Теории кислот и оснований	97
5.2. Протолитическая теория кислот и оснований	101
5.3. Сила кислот и оснований.....	106
5.4. Буферные растворы	110
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы</i>	117
Глава 6. Комплексные (координационные) соединения	119
6.1. Структура комплексных соединений	119
6.2. Химические связи в комплексных соединениях	122
6.3. Разновидности комплексных соединений	126
6.4. Комплексные соединения с полидентатными и макроциклическими лигандами	128
6.5. Номенклатура комплексных соединений	132
6.6. Образование и реакции комплексных соединений	134
6.7. Количественная характеристика устойчивости комплексных соединений в растворах	136
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы</i>	140
Глава 7. Электрохимия. Реакции окисления-восстановления.....	142
7.1. Понятие об электрохимии	142
7.2. Уравнение Нернста. Гальванический элемент	144
7.3. Окислительно-восстановительные потенциалы и электроды.....	149
7.4. Обратимость реакций окисления-восстановления	151
7.5. Реакции окисления-восстановления в биохимии	152
7.6. Потенциометрия	155
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы</i>	161
Глава 8. Ионные гетерогенные равновесия и процессы.....	164
8.1. Твердые минеральные вещества в организме	164
8.2. Образование и растворение осадков малорастворимых веществ	166
8.3. Совмещенные гетерогенные процессы.....	171
8.4. Комбинированные процессы и равновесия	173
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы</i>	175
Глава 9. Коллоидная химия	177
9.1. Поверхностные явления	177
9.2. Адсорбция.....	180
9.3. Адсорбция на твердых поверхностях	182
9.4. Дисперсные системы	188
9.5. Свойства коллоидных растворов	191
9.6. Коллоидные поверхностно-активные вещества	198
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы</i>	204

Глава 10. Химические элементы в медицине	207
10.1. Основные представления о биологической роли химических элементов.....	207
10.2. Биогенные <i>s</i> -элементы.....	212
10.3. Биогенные <i>p</i> -элементы.....	217
10.4. Биогенные <i>d</i> -элементы.....	228
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы</i>	<i>239</i>

Раздел II ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 11. Основы строения и реакционной способности органических соединений	245
11.1. Основные понятия.....	245
11.2. Классификация и номенклатура органических соединений.....	246
11.3. Пространственное строение органических соединений.....	253
11.4. Реакции в органической химии.....	260
11.5. Электронные и стерические эффекты.....	265
11.6. Электрофильные реакции.....	268
11.7. Нуклеофильные реакции.....	276
11.8. Радикальные реакции.....	286
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы</i>	<i>288</i>

Глава 12. Биологически активные органические соединения неполимерного характера	290
12.1. Классификация и общая характеристика свойств.....	290
12.2. Гидроксикислоты.....	293
12.3. Аминокислоты.....	298
12.4. Оксокислоты.....	300
12.5. Аминоспирты и аминифенолы.....	302
12.6. Реакции комплексообразования.....	305
12.7. Гетероциклические соединения.....	308
12.7.1. Общая характеристика.....	308
12.7.2. Химические свойства азотсодержащих ароматических гетероциклических соединений.....	312
12.7.3. Реакции комплексообразования.....	321
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы</i>	<i>323</i>

Глава 13. Биополимеры и низкомолекулярные биорегуляторы	325
13.1. Углеводы.....	325
13.1.1. Общая характеристика.....	325
13.1.2. Цикло-оксо-таутомерия моносахаридов.....	328
13.1.3. Химические свойства моносахаридов.....	330
13.1.4. Дегидратация моноз.....	335
13.1.5. Олигосахариды и полисахариды.....	336
13.2. Белки и их структурные компоненты.....	345
13.2.1. Общая характеристика.....	345
13.2.2. Уровни структурной организации белков.....	345

13.2.3. Ферменты (энзимы)	355
13.3. Нуклеиновые кислоты.....	360
13.3.1. Общая характеристика	360
13.3.2. Уровни структурной организации нуклеиновых кислот	362
13.4. Липиды.....	365
13.4.1. Общая характеристика	365
13.4.2. Нейтральные жиры (триацилглицерины) и жирные кислоты	366
13.4.3. Воски.....	369
13.4.4. Фосфолипиды.....	370
13.4.5. Гликолипиды.....	373
13.4.6. Терпены.....	375
13.4.7. Стероиды	377
13.5. Растворы высокомолекулярных соединений	379
13.5.1. Особенности растворения высокомолекулярных соединений	379
13.5.2. Влияние различных факторов на степень набухания полимеров ...	380
13.5.3. Нарушение устойчивости растворов высокомолекулярных соединений	382
<i>Вопросы и задания для самостоятельной работы</i>	<i>383</i>
Рекомендуемая литература	386
Основные понятия курса химии средней школы	388
Ответы.....	397

Предисловие

Данный учебник предназначен для изучения химии в высших медицинских учебных учреждениях. Химию проходят в первом семестре первого курса. На ее изучение отведено приблизительно 72 учебных часа (4 ч в неделю). Завершается изучение химии получением зачета.

В последние десятилетия число учебных часов на курс химии неоднократно сокращалось, экзамены в двух семестрах были заменены одним экзаменом, а потом только зачетом. Это не влекло за собой заметного изменения содержания и объема самого курса. Едва ли можно делать из этого вывод, что сокращение учебных часов проходит беспроблемно, что в сокращенное учебное время можно вместить все тот же учебный материал. Очевидно, что пора привести учебник в соответствие с новым статусом курса химии.

Исходя из этих соображений авторы поставили перед собой задачу реально сократить объем материала учебника, ослабить этим противоречие между урезанным учебным временем и «пухлым томом учебника». Эта задача осуществлялась через выведение за рамки учебника ряда разделов курса химии общеобразовательной школы (основные понятия химии, строение атома, химическая связь, газовые законы, методы составления уравнений химических реакций, углеводороды и др.). Выпускники школы, сдавшие ЕГЭ по химии, знают эти разделы, а в случаях наличия определенных пробелов в знаниях смогут самостоятельно преодолеть трудности, используя школьные учебники и учебные пособия по химии. Для облегчения работы с данным учебником в нем имеется словарь понятий и терминов из курса химии для 8–11 классов школы. В конце книги приведены два варианта Периодической системы элементов, соответствующие традиционной двойной нумерации групп элементов, используемой в данном учебнике, и нумерации, рекомендованной Международным союзом теоретической и прикладной химии ИЮПАК.

Учебник содержит разделы теоретической (общей) химии, неорганической химии (биогенные элементы) и органической химии (физиологически активные вещества, биополимеры).

Авторы понимали, что пишут учебник, предназначенный не для химиков, и с этой точки зрения адаптировали излагаемый материал. Все примеры даны на материале медицины, биологии, экологии. Главы 1–10 написаны профессором А. В. Бабковым; главы 11–13 — профессором О. В. Нестеровой.

Несомненно, в первом издании учебника обнаружатся неточности, даже отдельные ошибки, стилистические промахи. Авторы будут признательны, получив критические замечания по этому труду, и тщательно учтут их, если обстоятельства позволят готовить следующее издание учебника.

В результате изучения химии по данному учебнику студенты должны:

знать

- предмет, основное содержание дисциплины «химия»;
- практическое и теоретическое значение химии в медицине;
- основные опасности и риски, связанные с хозяйственным, бытовым и медицинским применением химии (веществ и процессов);

уметь

- применять знания по химии при изучении специальных медицинских дисциплин;
- объяснять явления и наблюдения в возникающих ситуациях, связанных с применением химических продуктов;
- использовать справочные материалы по химии;

владеть

- навыками написания уравнений химических реакций, имеющих приложения в медицине;
- навыками расчетов, связанных с приготовлением и использованием растворов, хранением веществ и химическими процессами.

Введение

Химические процессы оказались тем классом явлений в окружающей нас реальности, которые обеспечивают не только существование жизни вообще, но и бытие биологического вида, обладающего интеллектом, — человека, *homo sapiens*. Представители этого вида, люди, в отличие от всех других видов, осознают свое существование и его конечность. Всю свою деятельность людям приходится строить исходя из этого сознания. При этом оказывается, что важнейшие составляющие деятельности — это поддержание активной жизни, устранение болезней, всемерное отодвигание того, что подразумевается под конечностью существования, сохранение жизни в следующих поколениях. Все это задачи медицины и здравоохранения.

В химии жизни находится в движении и взаимодействии поразительное многообразие химических соединений. Если в неорганической природе около 90 химических элементов образуют несколько тысяч минералов, то в живой природе всего 20 биогенных химических элементов образуют неисчислимо большое количество одних только белков. Но есть и другие многочисленные группы веществ, необходимых для жизни. Все эти вещества обеспечивают и многообразие биологических видов, и многообразие их функций и приспособлений к условиям жизни.

Все живое живет и действует автоматически, не нуждаясь для своей жизнедеятельности в научных знаниях, разработках, изобретениях. Исключением является только человек (в собирательном смысле, человек как вид). Его организм тоже работает автоматически, но коренное отличие состоит в том, что человек может творчески мыслить. Постепенно он понял, что для достижения успехов в своих действиях необходимо знать причины и взаимосвязи явлений. Из осознания этой необходимости возникла наука и ее многочисленные отрасли — физические, химические, биологические, технические и многие другие науки.

Науки определяют успехи человечества во всех областях деятельности, включая и самую интересную для нас область — медицину.

В автоматической, отлаженной от природы работе человеческого организма время от времени наступают сбои, называемые болезнями. Восстановление нормального хода жизнедеятельности является задачей врачей — докторов, как их с уважением называют люди. Врачи оказались необходимы уже тысячелетия тому назад, и все это время не прекращался постепенный прогресс медицины. Этот процесс неимоверно ускорился в последние два столетия, когда медицина стала опираться на науки, освобождающие от поисков вслепую и позволяющие ставить обоснованные цели развития. Естественно, что среди наук, помогающих медицине, не на последнем месте оказалась химия, раскрывшая химические механизмы жизнедеятельности,

механизмы патологии, предложившая и обновляющая тысячи лекарственных средств.

Современный врач не достигнет профессиональных успехов, опираясь только на рекомендованные методики лечения, не анализируя собственный опыт, не изучая текущую медицинскую литературу. При работе с литературой сразу же выясняется, что она мало доступна для понимания без знания химических понятий и терминологии. Пишут такого рода статьи врачи-ученые, не побоявшиеся применить химические методы в медицине. Врачи-клиницисты, следовательно, тоже не могут обойтись без знания химии.

В различных случаях профессиональной деятельности врач сталкивается с отравлениями и ожогами, надвигающимися опасностями, когда для оказания помощи или предотвращения несчастья требуется непосредственно применить химические знания. Неумение немедленно оценить ситуацию может привести к гибели больного или пострадавшего.

После изучения химии на первом и последующих курсах студентам-медикам предстоит изучать биологическую химию, физиологию, фармакологию, анестезиологию, терапию, гигиену, гистологию. В каждой из этих дисциплин достаточно велика химическая составляющая. Незнание химии сделало бы невозможным освоение этих дисциплин.

Обучаясь на первом курсе, студент нередко смутно представляет себе, в каком направлении пойдет его врачебная деятельность. В этот период требуется приобрести достаточно широкие знания как фундамент для дальнейшего освоения медицины. При выборе медицинской специализации могут более точно определиться и профессионально необходимые разделы химии. Тогда при опоре на полученные общие знания студент или врач сможет самостоятельно и более глубоко освоить и эти разделы химии.

При работе с учебником следует отгородить свое сознание от посторонних влияний, осознанно прочитывать каждый абзац, не пропускать непонятные термины и фразы, докапываться до их смысла, вникать в рисунки и графики. Следует также, не откладывая, выполнять встречающиеся в тексте задания и проверять себя на вопросах для самоконтроля.

Надеемся, что изучение химии по этому учебнику доставит студентам не меньшее удовольствие, чем то, которое доставило авторам написание учебника.

Профессор А. В. Бабков
Профессор О. В. Нестерова

Раздел I
ОБЩАЯ
И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ



Глава 1

ТЕРМОДИНАМИКА КАК ОСНОВА БИОЭНЕРГЕТИКИ

Изучив содержание главы 1, студент должен:

знать

- возможные энергетические явления при химических реакциях;
- основные понятия химической термодинамики;
- сущность первого и второго начал термодинамики;
- закон Гесса и следствия, вытекающие из него;
- факторы, определяющие направление самопроизвольного протекания химических реакций;
- применение термодинамики к биологическим процессам;

уметь

- использовать таблицы термодинамических свойств для поиска данных о веществах;
- проводить расчеты изменения термодинамических функций системы при протекании химических и биохимических реакций;
- прогнозировать направление самопроизвольного протекания химических реакций;
- давать термодинамическую характеристику химического процесса;

владеть навыками

- определения характера процесса (эндо- или экзотермический, эндо- или экзо-эргонический);
 - составления термохимических уравнений реакций.
-

1.1. Основные понятия термодинамики

Термодинамика — это физическое учение о законах превращения и передачи энергии. Одним из разделов термодинамики является химическая термодинамика, применяющая это учение к химическим процессам. К химической термодинамике близка биотермодинамика, иначе — энергетика живых организмов.

Исходными понятиями термодинамики являются энергия и термодинамическая система.

Энергия — общая количественная мера различных форм движения материи.

Термодинамическая система (далее в тексте — просто система) — макро-объект, имеющий реальную или условную поверхность, отделяющую его от окружающей среды.

Приставка «макро» означает, что в составе системы должно быть большое число структурных единиц. Отдельная микрочастица (молекула, атом) не является термодинамической системой.

Между системой и средой может происходить обмен веществом и энергией (рис. 1.1). Важные для термодинамики разновидности систем: изолированные, закрытые и открытые. Между изолированной системой и окружающей средой отсутствует обмен как веществом (массой), так и энергией. В закрытых системах отсутствует обмен веществом, но возможен обмен энергией. В открытых системах возможен обмен и веществом, и энергией (табл. 1.1).

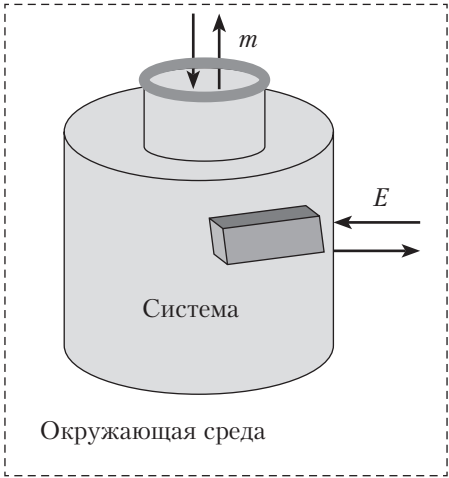


Рис. 1.1. Обмен системы с окружающей средой веществом и энергией

Таблица 1.1

Соответствие системы и процессов обмена

Система	Обмен веществом	Обмен энергией
Изолированная	Отсутствует	Отсутствует
Закрытая	Отсутствует	Возможен
Открытая	Возможен	Возможен

Открытой системой является организм человека. Несмотря на непрерывный обмен веществами и энергией с окружающей средой, на значительных отрезках времени человек может сохранять постоянную массу (проверяется на весах) и запас энергии (обнаруживается хорошим самочувствием).

Состояние открытой системы, характеризующееся постоянной массой и энергией при наличии потоков того и другого, называется *стационарным*.

Теоретическое рассмотрение всевозможных вопросов упрощается для изолированных и закрытых систем. Изолированные системы, в принципе, не существуют, но процесс (химическая реакция) даже в открытой системе может протекать так же, как в изолированной. Это возможно в случае быстрых процессов. Представим себе проведение реакции нейтрализации (рис. 1.2). Температура смеси повышается вследствие перехода скрытой (потенциальной) энергии веществ в кинетическую энергию молекул.

За время реакции теплота не успевает перейти в окружающую среду, а вода в ощутимом количестве испариться. В строго изолированной системе процесс прошел бы так же, но раствор не остывал бы после окончания реакции — сохранялась бы достигнутая температура.

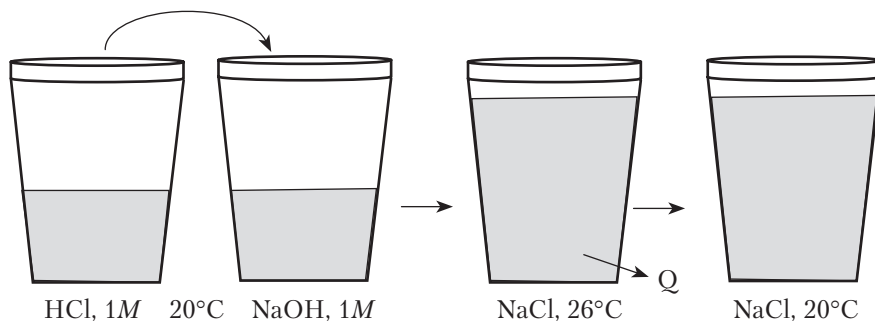


Рис. 1.2. Проведение быстрой экзотермической реакции в открытой системе

Энергия абсолютно необходима для каждого живого организма. Проявления активной жизни связаны с энергетическими процессами. Когда разные существа бегают, ползают, летают, прыгают, плавают, то очевидно, что они живые. На движение они затрачивают энергию. Если, например, собака лежит и не двигается, возникает мысль проверить, живая ли она? Но она дышит, грудная клетка поднимается и опускается. Значит, живая, движение все-таки есть.

Почти все, что нам приходится предпринимать, связано с затратами энергии. Поехать или пойти, включить освещение, нагреть воду, махнуть рукой, посмотреть по сторонам и т.д. *Жизнедеятельность* — это непрерывное преобразование и расходование запасов собственной энергии, заключенной в веществах-энергоносителях.

Ряд систем организма полностью или частично функционируют для извлечения и преобразования веществ и энергии. Дыхательная система (легкие, дыхательные пути) снабжает кислородом кровь и клетки. В митохондриях клеток кислород восстанавливается, ведя за собой весь процесс преобразования энергии. Пищеварительная система в значительной степени работает для снабжения клеток окисляющимися веществами — углеводами и продуктами расщепления жиров. Система кровообращения осуществляет транспорт веществ в организме, среди которых те же энергоносители и кислород. Система терморегулирования — тоже необходимый элемент энергетического цикла организма.

Теплота и работа. Можно насчитать довольно много форм и разновидностей энергии, но в конечном итоге существуют лишь две формы передачи энергии — теплота и работа.

Теплота Q — неупорядоченная передача энергии в результате контакта движущихся микрочастиц вещества. Теплота передается также при поглощении и излучении фотонов в инфракрасной области спектра. Условием передачи теплоты является возникновение разности температур (рис. 1.3). Теплота переходит в направлении падения температуры. Прежде чем

при химической реакции выделится теплота, в системе должна повыситься температура (см. пример на рис. 1.2).

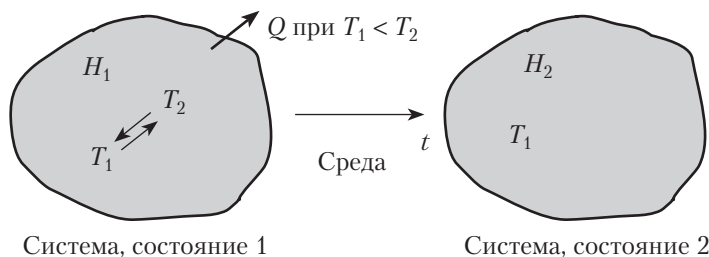


Рис. 1.3. Экзотермический процесс в изотермических условиях

Если в системе повышается температура и выделяется теплота, то процесс называется *экзотермическим*.

Если в системе понижается температура и поглощается теплота, то процесс называется *эндотермическим*.

Работа W — упорядоченная форма передачи энергии, связанная с преодолением некоторого сопротивления. Процесс может пройти без всякого сопротивления, и его результатом оказывается только выделение теплоты. Топливо (не только дрова, но и жидкое горючее) можно сжечь в печи и передать в окружающую среду всю энергию в форме теплоты. Но при горении бензина в двигателе преодолевается сопротивление поршней, и за счет этой реакции совершается полезная работа W' . Во всех случаях для реализации энергии в форме работы требуется создание более или менее сложных устройств, в которых процесс преодолевает сопротивление. Эта же необходимость проявляется и в работе живых организмов.

Совершаемая системой, или над системой, работа может переходить в теплоту (работа против силы трения), в потенциальную энергию тела (работа против силы тяжести) или в скрытую химическую энергию. Последнее происходит при зарядке аккумулятора. В живых организмах при биосинтезе многих жизненно необходимых веществ также осуществляется непосредственная передача потенциальной энергии в ходе химических реакций. При этом неизбежно часть энергии переходит в теплоту. Это подтверждается перегревом тела человека при интенсивной работе — бег, перемещение тяжестей и др.

В качестве форм передачи энергии теплота и работа могут считаться как положительными, так и отрицательными. Принято условие, что теплота, полученная системой, и работа, совершенная системой, положительны, теплота, отданная системой, и работа, совершенная из окружающей среды над системой, отрицательны (рис. 1.4). Процесс, в котором совершается полезная работа, называется *экзэргоническим*. Процесс, для проведения которого требуется затрачивать работу, называется *эндэргоническим*.

Теплота и работа измеряются в одних и тех же единицах энергии — Джоулях, Дж. Реальные количества энергии, передаваемой в химических процессах, чаще выражаются в килоджоулях, кДж: $1 \text{ Дж} = 1 \text{ кг} \cdot 1 \text{ м}^2 \cdot 1 \text{ с}^{-2}$; $1 \text{ кДж} = 1000 \text{ Дж}$.

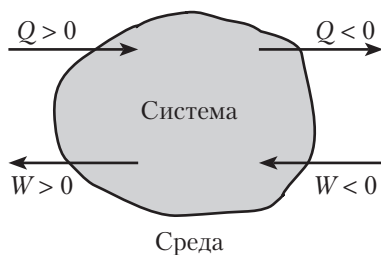


Рис. 1.4. Условные знаки теплоты и работы

Одной из важнейших задач термодинамики является нахождение путей повышения доли работы от всей произведенной энергии. Эта доля называется *коэффициентом полезного действия*. Термодинамика возникла в начале XIX в. при анализе работы тепловых машин. Ее основатели — французский инженер С. Карно и немецкий врач Р. Майер.

1.2. Характеристика систем и процессов

Состояние системы. На разнообразных примерах легко понять, что одна и та же система имеет разные состояния. Рассматривая человека в качестве системы, отмечают, что он может находиться в состоянии сна, бодрствования, интенсивной работы, бездействия и т.д.

Состоянием системы называется совокупность внешних условий и состава системы (наличия определенных веществ). Состояние характеризуется параметрами состояния — внешними и внутренними. Давление p , температура T , объем V — это внешние параметры. Внутренними параметрами являются концентрации веществ в системе. Число задаваемых параметров должно быть минимально. С усложнением системы увеличивается и число параметров. Среди параметров состояния есть интенсивные, не зависящие от размера системы, и экстенсивные, зависящие от размера.

Пример 1.1

Какими параметрами характеризуется состояние системы, состоящей из чистого газообразного кислорода O_2 ?

Решение. Состояние чистого газа характеризуется тремя параметрами — p , V и T . Вместо параметра V можно взять массу кислорода m , так как по уравнению газового состояния масса пропорциональна объему:

$$m = \frac{pVM}{RT}.$$

Давление и температура — интенсивные параметры, объем и масса — экстенсивные.

Пример 1.2

Какими параметрами характеризуется состояние системы, состоящей из газообразной смеси кислорода O_2 и азота N_2 ?

Решение. Состояние данной системы характеризуется теми же параметрами p , V , T и долей одного из газов, например $\omega(N_2)$. Число параметров — 4.

В термодинамике для характеристики систем потребовалось выбрать стандартное состояние. Начнем с простейшей системы — индивидуального вещества.

Стандартное состояние индивидуального вещества — устойчивая форма вещества при температуре $298,15^\circ\text{K}$ (25°C) и давлении $101,3\text{ кПа}$ (1 атм). Эти значения температуры и давления приняты за стандартные условия. Но понятие стандартного состояния включает и другие характеристики, в частности агрегатное состояние вещества. Например, при 25°C стандартное состояние воды — жидкое, глюкозы — твердое, кислорода — газообразное. Стандартное состояние может относиться не только к стандартной температуре, но и к какой-либо другой, например физиологической температуре 310 K (37°C).

Стандартное состояние раствора — определенная температура (обычно $298,15^\circ\text{K}$) и концентрации всех растворенных веществ 1 моль/л .

На рис. 1.5, *а* показано стандартное состояние раствора для случая реакции



Стандартное состояние смеси газов — определенная температура (обычно $298,15^\circ\text{K}$) и парциальное давление каждого газа $101,3\text{ кПа}$.

В случае образования аммиака в стандартном состоянии системы (рис. 1.5, *б*) общее давление газовой смеси равно $303,9\text{ кПа}$.

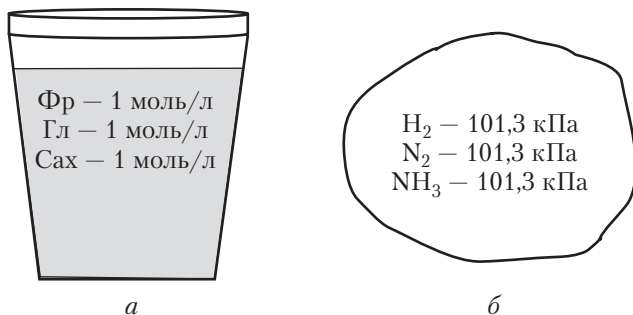


Рис. 1.5. Стандартные состояния раствора (*а*) и газовой смеси (*б*)

Функции состояния — физические характеристики системы, однозначно определяемые параметрами состояния. К таким характеристикам относятся плотность, твердость, вязкость, электропроводность и др., а также особенно необходимые в термодинамике внутренняя энергия U , энтальпия H и ряд других энергетических функций.

Пример 1.3

Являются ли плотность газа и внутренняя энергия функциями состояния?

Решение. Плотность вещества — это отношение массы к объему, которое для газа можно выразить через уравнение газового состояния:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}.$$

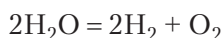
Таким образом, плотность газа является функцией состояния, зависит от температуры и давления.

Более сложная функция состояния — внутренняя энергия. Аналитическое выражение функции U можно получить лишь для некоторых простейших случаев, но доказано, что внутренняя энергия также функция состояния: $U = f(p, V, T, c_i)$, где c_i — концентрации компонентов системы.

Процессы в термодинамике. *Процессом* называется изменение состояния системы. Переход системы из одного состояния в другое — это процесс. В ходе процесса система оказывается в непрерывно сменяющихся промежуточных состояниях. Процесс в химии — это чаще всего химическая реакция. При рассмотрении процессов выявляется несколько принципиально важных разновидностей.

Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Самопроизвольный процесс идет сам, без внешнего воздействия на систему, связанного с непрерывной затратой работы. Преодолевая внешнее сопротивление, самопроизвольный процесс совершает работу и является экзэргоническим. Основное условие для протекания самопроизвольной реакции — это приведение веществ в контакт, смешивание их. Иногда для протекания самопроизвольной реакции требуется инициирование, например поджигание.

Несамопроизвольный (вынужденный) процесс идет при воздействии на систему с передачей ей энергии в виде работы и является эндэргоническим. Классический пример — это электролиз воды. Вода — устойчивое вещество, но передача ей потенциальной энергии при затрате электрической работы ведет к разложению на простые вещества:



Необратимые и обратимые процессы. Это важнейшие понятия термодинамики, так как от обратимости процесса зависит доля энергии, передаваемой в виде полезной работы.

Необратимый процесс идет самопроизвольно до достижения конечного, устойчивого состояния. Если процесс не встречает сопротивления, то он идет без совершения работы, и вся выделяющаяся энергия переходит в теплоту.

Обратимый процесс идет в условиях преодоления сопротивления, почти равного движущей силе процесса. Это означает, что система находится в состоянии, близком к равновесию (теоретически — бесконечно близком к равновесию). Поэтому обратимый процесс идет медленно, и в ходе его система почти не уходит от равновесного состояния. Следовательно, все промежуточные состояния также почти равновесные. В обратимом процессе совершается максимальная полезная работа, W' .

Если в процессе преодолевается некоторое сопротивление, меньшее движущей силы процесса, то это также необратимый процесс, но несколько приближенный к обратимому. Рассмотрим пример расширения газа в цилиндре (рис. 1.6). Газ находится под давлением, создаваемым поршнем массой m_1 и грузом массой m_2 . При удалении груза газ расширяется,

производя работу поднятия поршня (рис. 1.6, *а*). Это необратимый процесс. Можно видоизменить опыт. Вместо компактного груза m_2 поместить на поршень легко испаряющуюся жидкость, например, CHCl_3 ($t_{\text{кип}} = 61^\circ\text{C}$). По мере испарения жидкости поршень медленно поднимается вместе с жидкостью. Процесс пошел обратимо, и совершаемая работа стала максимальной, так как расширяющийся газ поднимает не только поршень, но и остающуюся жидкость, пока она не испарится вся (рис. 1.6, *б*). Система приходит в конечное состояние, пройдя через бесконечный ряд равновесных состояний.

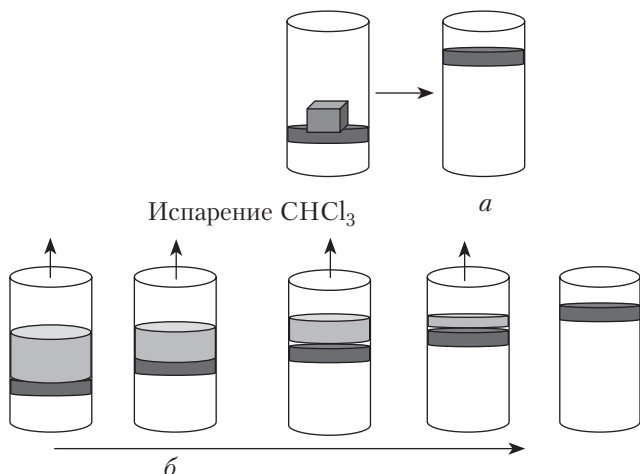


Рис. 1.6. Расширение газа в цилиндре:

а — в необратимых условиях; *б* — в обратимом процессе испарения жидкости; показаны три момента в ряду промежуточных равновесных состояний

Изучение процессов упрощается при постоянстве условий их проведения:

- *изохорные* процессы идут при постоянном объеме V . Близки к изохорным все процессы без участия газов;
- *изобарные* процессы идут при постоянном давлении p . Сюда относятся всевозможные процессы в условиях атмосферного давления;
- *изотермические* процессы идут при постоянной температуре;
- *изобарно-изотермические* процессы идут при постоянных p и T . В таких условиях (приближенно) осуществляются процессы в организме человека;
- *адиабатические* процессы идут без передачи теплоты. Быстрые реакции протекают адиабатически (пример реакции нейтрализации дан выше).

1.3. Первое начало термодинамики

Началом принято называть закон, выведенный из практики. Первое начало термодинамики является следствием закона сохранения энергии, который принимался как аксиома значительно раньше возникновения тер-

модинамики, по крайней мере с XVIII в. Формулировка его стала возможной в результате открытия эквивалентности теплоты и работы (это было осуществлено немецким врачом и естествоиспытателем Робертом Майе-ром в 1840 г.). **Первое начало:** *в любом процессе сумма переданной теплоты и совершенной работы равна изменению внутренней энергии системы.*

В аналитической форме это записывается так:

$$\Delta U = Q - W, \quad (1.1)$$

где ΔU — изменение внутренней энергии; Q — теплота процесса; W — работа процесса.

Может возникнуть недоумение: почему в определении говорится о сумме, а в уравнении фигурирует разность? Это объясняется давно принятыми знаками для теплоты и работы (см. рис. 1.4). Допустим, что система получает теплоту (знак «+») и совершает работу, отдавая энергию (знак «+»). Тогда внутренняя энергия изменится на величину разности между полученной и отданной энергией, что и следует из уравнения (1.1).

Сущность первого начала термодинамики состоит в том, что изменение полного запаса энергии системы может происходить только вследствие передачи теплоты и совершения работы, и никаких других причин изменения энергии быть не может.

Теплота и работа зависят от условий проведения процесса. В процессе, проходящем при постоянном давлении, меняется объем (особенно значительно при участии газов) и становится неизбежной работа расширения (сжатия) $p\Delta V$. Следовательно, работу процесса можно разделить на полезную работу W' и работу расширения (сжатия) $p\Delta V$:

$$W = W' + p\Delta V. \quad (1.2)$$

Необратимый процесс проходит без совершения полезной работы (без преодоления сопротивления). Тогда при $W' = 0$

$$\Delta U = Q - p\Delta V, \quad (1.3)$$

или

$$\Delta U + p\Delta V = Q.$$

Сумму слева в этом уравнении рассматривают в качестве изменения особой функции состояния, называемой энтальпией, H :

$$H \equiv U + pV; \quad (1.4)$$

$$\Delta H \equiv \Delta U + p\Delta V. \quad (1.5)$$

Итак, в изобарно-изотермическом процессе без совершения полезной работы (необратимом процессе)

$$\Delta H = Q \quad (1.6)$$

(иногда обозначают как Q_p).

Уравнение (1.6) не следует воспринимать как тождество, так как оно справедливо только при отсутствии полезной работы.

Следовательно, *энтальпия* — это функция состояния системы, изменение которой равно теплоте необратимого изобарно-изотермического процесса.

В необратимом изохорном процессе ($\Delta V = 0$) нет не только полезной работы, но и работы расширения, и для него

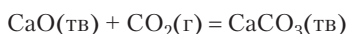
$$\Delta U = Q \quad (1.7)$$

(иногда обозначают как Q_V).

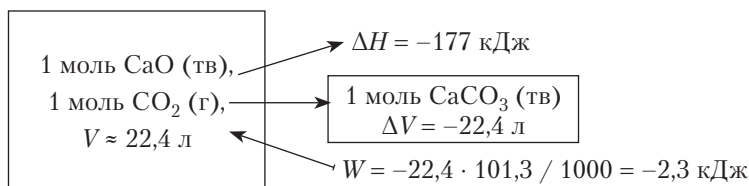
В медико-биологических приложениях используется функция H , так как жизнедеятельность осуществляется в условиях постоянного давления (с небольшими колебаниями).

Пример 1.4

Рассмотрим теплоту и работу реакции



при постоянном давлении. Количественные данные показаны на схеме:



Вычислим изменение внутренней энергии, равное теплоте процесса при постоянном объеме:

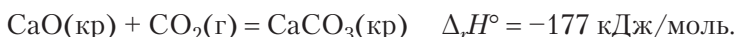
$$\Delta U = -177 \text{ кДж} - (-2,3 \text{ кДж}) = -174,7 \text{ кДж}.$$

При постоянном объеме в этой реакции теплоты выделилось бы меньше, так как не была бы затрачена внешняя работа на сжатие системы.

Для характеристики энергетических эффектов различных реакций и других процессов и для расчетов применяются стандартные значения термодинамических функций, обозначаемые значком «°».

Стандартная теплота реакции $\Delta_r H^\circ$ — это теплота 1 моля реакции (одного оборота реакции), т.е. $6,02 \cdot 10^{23}$ превращений по уравнению реакции, при определенных условиях. В таблицах обычно даются значения для $T = 298,15 \text{ К}$ (25°C).

Теплота реакции зависит от агрегатного состояния веществ, поэтому его требуется указывать для каждого вещества в скобках после формулы, например



Уравнение, записанное в таком виде, называется *термохимическим уравнением*.

Теплоты реакций определяют экспериментально в особых приборах, называемых *калориметрами*. Особенно подходящими для такого экспериментального изучения являются реакции сгорания (вещество + кислород), а также многие реакции в растворах. Есть реакции, теплоту которых экспериментально определить затруднительно или невозможно. Для таких реакций теплоту находят расчетным путем на основе **закона Гесса** (сформулирован в 1840 г. петербургским профессором Г. Гессом), являющегося следствием первого начала термодинамики: *теплота химической реакции равна сумме теплот любого ряда последовательных реакций с теми же исходными веществами и конечными продуктами*.

Закон строго выполняется при проведении реакции или в изохорно-изотермических, или в изобарно-изотермических условиях.

Сущность закона Гесса состоит в том, что теплота реакции зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути процесса. Невозможно изменить теплоту реакции (например, получить дополнительную теплоту) изменением промежуточных стадий реакции (рис. 1.7). Согласно закону Гесса переход из начального состояния в конечное по любому пути дает одно и то же суммарное изменение энтальпии.

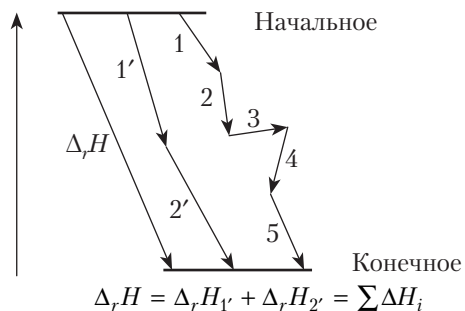
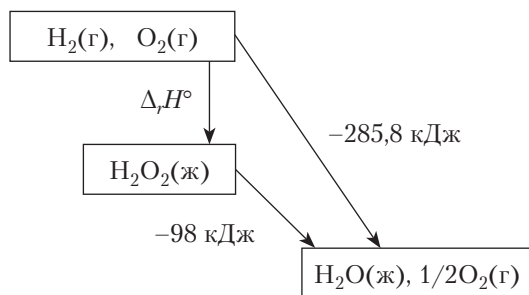


Рис. 1.7. Иллюстрация закона Гесса

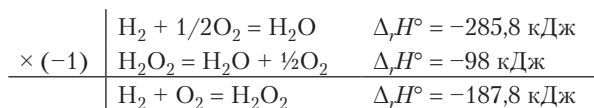
Пример 1.5

Перекись водорода невозможно получить непосредственно из простых веществ; поэтому нельзя определить теплоту реакции образования H_2O_2 . Но определена теплота ее разложения на воду и кислород, а также теплота образования воды. По закону Гесса рассчитывается теплота образования H_2O_2 . Это представлено в виде схемы:



$$\Delta_r H^\circ + (-98 \text{ кДж}) = -285,8 \text{ кДж}; \Delta_r H^\circ = -187,8 \text{ кДж}.$$

Этот же расчет можно провести в виде сложения (вычитания) уравнений реакций так, чтобы получить желаемое окончательное уравнение реакции:



Для всякой химической реакции значение $\Delta_f H^\circ$ может быть рассчитано на основе закона Гесса с применением табличных данных по стандартным теплотам образования и стандартным теплотам сгорания веществ. Эти данные, выраженные в кДж/моль, берут из справочных таблиц (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Термодинамические свойства некоторых веществ

Вещество	Состояние*	$\Delta_f H^\circ$, кДж · моль ⁻¹	$\Delta_f G^\circ$, кДж · моль ⁻¹	S° , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹
Ag	кр	0	0	42,6
AgCl	кр	-127,0	-109,8	96,3
Al ₂ O ₃	кр	-1675,7	-1582,3	50,9
H ₂	г	0	0	130,7
CO ₂	г	-393,5	-394,4	213,8
CO	г	-110,5	-137,2	197,7
COCl ₂	г	-219,1	-204,9	283,5
CH ₂ O	г	-108,6	-102,5	218,8
C ₃ H ₆ O ₃ (триоксан)	кр	-465,9	—	—
C ₆ H ₁₂ O ₆ , α-D-глюкоза	кр	-1273,3	—	—
CO(NH ₂) ₂	кр	-333,1	-197,3	104,67
Cl ₂	г	0	0	223,1
HCl	г	-92,3	-95,3	186,9
Cu	кр	0	0	33,2
CuCl	кр	-137,2	-119,9	86,2
CuO	кр	-157,3	-129,7	42,6
O ₂	г	0	0	205,2
O ₃	г	142,7	163,2	238,9
H ₂ O	ж	-285,8	-237,1	70,0
H ₂ O	г	-241,8	-228,6	188,8
H ₂ O ₂	ж	-187,8	-120,4	109,6
N ₂	г	0	0	191,6
NH ₃	г	-45,9	-16,4	192,8

Вещество	Состояние*	$\Delta_f H^\circ$, кДж · моль ⁻¹	$\Delta_f G^\circ$, кДж · моль ⁻¹	S° , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹
NO	г	91,3	87,6	210,8
NO ₂	г	33,2	51,3	240,1
N ₂ O ₅	кр	-43,1	113,9	178,2
SiH ₄	г	34,3	56,9	204,6
SiHCl ₃	ж	-539,3	-482,5	227,6
Ag ⁺	aq	105,6	77,1	72,7
Ca ²⁺	aq	-542,8	-553,6	-53,1
Cl ⁻	aq	-167,2	-131,2	56,5
Fe ²⁺	aq	-89,1	-78,9	-137,7
Fe ³⁺	aq	-48,5	-4,7	-315,9
OH ⁻	aq	-230,0	-157,2	-10,8
NAD	aq	—	1038,86**	—
NADH	aq	—	1101,47**	—
NAD-P	aq	—	163,73**	—
NADH-P	aq	—	229,67**	—

* Обозначения состояний: кр — кристаллическое, ж — жидкое, г — газообразное, аq — в водном растворе.

**Даны значения $\Delta_f G^\circ$, где штрихом «'» отмечается значение функции при pH = 7.

Стандартная теплота образования $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль (индекс *f* — от англ. *formation* — образование), численно равна изменению энтальпии при образовании 1 моля сложного вещества из простых веществ. Дополнительные условия: простые вещества берутся в стандартном состоянии.

Стандартная теплота сгорания $\Delta_c H^\circ$, кДж/моль (индекс *c* — от англ. *combustion* — сгорание), численно равна изменению энтальпии при сгорании 1 моля вещества в кислороде. Дополнительные условия: продуктами сгорания являются высшие оксиды элементов, кроме азота, образующего N₂.

Для пищевых продуктов так называемую энергетическую ценность выражают не только в килоджоулях, но и во внесистемных единицах — калориях (кал) и килокалориях (ккал): 1 ккал = 4,184 кДж. Энергетическая ценность находится как произведение удельной теплоты сгорания (кДж/г) на массу продукта. Для основных видов пищевых веществ принимаются следующие средние значения удельной теплоты сгорания:

- углеводы — 17 кДж/г;
- жиры — 39 кДж/г;
- белки — 17 кДж/г.

Задание 1.1

Найдите на упаковке пищевого продукта данные по содержанию углеводов, жиров и белков и проверьте правильность указанной энергетической ценности.

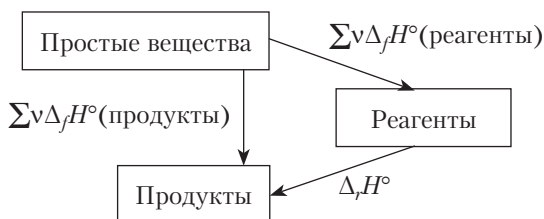
При наличии необходимых табличных данных теплоты реакций вычисляется по формулам

$$\Delta H_r = \sum_{\text{продукты}} \nu \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{реагенты}} \nu \Delta_f H^\circ; \quad (1.8)$$

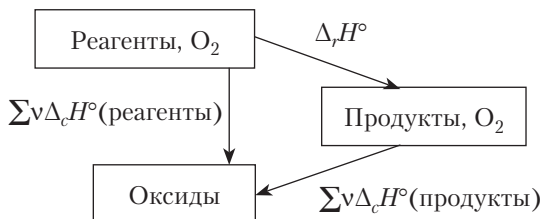
$$\Delta H_r = \sum_{\text{продукты}} \nu \Delta_c H^\circ - \sum_{\text{реагенты}} \nu \Delta_c H^\circ, \quad (1.9)$$

где \sum — знак суммы, означающий, что суммирование производится по всем продуктам или реагентам; ν — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Доказать эти уравнения можно на основе схем типа



Аналогично и для уравнения 1.9:



Для разных процессов в химии используются и другие стандартные изменения энтальпии:

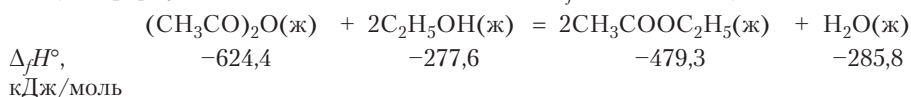
$\Delta_s H^\circ$ — стандартное изменение энтальпии при растворении (энтальпия растворения);

$\Delta_d H^\circ$ — стандартное изменение энтальпии при диссоциации (энтальпия диссоциации);

$\Delta_a H^\circ$ — стандартное изменение энтальпии при адсорбции (энтальпия адсорбции).

Пример 1.6

Рассчитаем стандартную теплоту ($\Delta_r H^\circ$) реакции уксусного ангидрида с этанолом (под формулами веществ записаны значения $\Delta_f H^\circ$ из табл. 1.2):



Решение. Вычислим $\Delta_r H^\circ$:

$$\Delta_r H^\circ = [2(-479,3) + (-285,8)] - [(-624,4) + 2(-277,6)] = -64,8 \text{ (кДж/моль)}.$$

Ответ. $\Delta_r H^\circ = -64,8$ кДж/моль, реакция экзотермическая.

При использовании стандартных теплот образования веществ иногда возникает вопрос: почему не используется для расчетов полная энергия вещества?

Масса m исходных веществ содержит определенную энергию. Изменение энергии при их превращении и будет $\Delta_r H^\circ$. Энергия вещества массой m вычисляется по формуле Эйнштейна $E = mc^2$, где c — скорость света.

Такую же массу имеют продукты реакции, и получается, что изменение энергии отсутствует. Суть в том, что энергия, выделяемая при химических реакциях, столь ничтожна по сравнению с полной энергией вещества, что никакие взвешивания не могут зафиксировать изменение массы. Поэтому использование величин полной энергии вещества здесь не имеет практического смысла.

1.4. Направление химических реакций. Энтропия

Химическая термодинамика важна не только тем, что служит научной основой получения и преобразования энергии. Она также объясняет причины самопроизвольного протекания реакций и установления химического равновесия; позволяет прогнозировать возможность осуществления каких угодно реакций на основе термодинамических констант реагентов и продуктов реакции. Термодинамика показывает, что энергия лишь косвенным образом связана с направлением реакций. В конечном счете направление процессов определяется возрастанием *энтропии* S — термодинамической функции, которую наиболее просто рассматривать как меру неупорядоченности системы.

Для самопроизвольных реакций возможны два варианта: или они идут практически до конца, или устанавливается равновесие при одновременном наличии реагентов и продуктов. Если взять всю совокупность самопроизвольных реакций, то все обратные им реакции должны быть несамопроизвольными. Если самопроизвольная химическая реакция обратима, то обратная реакция тоже становится самопроизвольной при определенном соотношении концентраций продуктов и реагентов.

Требуется понять и объяснить, почему именно одна из двух реакций — прямой и обратной — самопроизвольная, а другая несамопроизвольная.

По этому вопросу есть немало частных правил. Например, реакции обмена в растворах самопроизвольно идут в направлении образования осадка, газообразного вещества или слабого электролита. Это не объяснение, а правило для быстрого ориентирования в дебрях химических реакций.

Протекание реакций тесно связано с их энергетикой, так как при невысокой температуре большинство реакций идут с выделением теплоты, а при высокой — в обратном направлении с поглощением теплоты. Очевидно также, что знания ΔH реакции недостаточно для определения ее направле-

ния. Истинная причина самопроизвольного протекания реакций кроется не в энергетике, а в изменении энтропии. Существование энтропии было открыто в результате анализа работы тепловых машин. Энтропию, являющуюся функцией состояния системы, можно понимать двояко. По аналогии с работой, всегда являющейся произведением факторов интенсивности и экстенсивности, теплоту тоже можно представить как произведение температуры (фактор интенсивности) на энтропию, которая и является фактором экстенсивности для теплоты:

$$Q \leq T\Delta S. \quad (1.10)$$

Отсюда для изменения энтропии получается выражение

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}, \quad (1.11)$$

в котором знак «больше» соответствует необратимому процессу, а знак «равно» — обратимому.

Более наглядно представление об энтропии как о мере неупорядоченности системы, которая в свою очередь характеризуется термодинамической вероятностью состояния Ω . Это число микросостояний, которыми реализуется конкретное состояние (макросостояние) системы. Энтропия системы, имеющей число микросостояний Ω , выражается формулой

$$S = k \ln \Omega, \quad (1.12)$$

где k — постоянная Больцмана, $k = 1,3806 \cdot 10^{-23}$ Дж · К⁻¹.

Смысл числа Ω можно пояснить сравнением с состояниями колоды карт. Упорядоченное состояние реализуется ограниченным числом способов (по мастям, по старшинству). Неупорядоченное состояние — это перемешанная колода, в которой карты могут располагаться числом способов порядка 36! (или 52! в зависимости от числа карт). Поэтому если рассыпать подобранную (упорядоченную) колоду карт и снова собрать ее в стопку, возникает одна из огромного числа (аналогичного числу Ω) разных последовательностей, называемых перемешанной колодой карт.

При различных самопроизвольных процессах в термодинамических системах возникают новые состояния, характеризующиеся увеличением числа микросостояний Ω и, следовательно, увеличением энтропии:

$$\Delta S = k \ln \Omega_2 - k \ln \Omega_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}.$$

Энтропия системы увеличивается в ходе внутреннего процесса, сопровождающегося повышением температуры при переходе потенциальной энергии реагентов в энергию хаотического движения молекул данной системы. Последующий переход теплоты в окружающую среду — вторичный процесс, не являющийся причиной протекания реакции.

Связь теплоты с неупорядоченностью системы заметна не сразу. Но учитывая, что теплота — это энергия хаотического движения микрочастиц (молекул и др.), можно понять, что эта связь действительно существует.

Для многих видов систем может быть определено абсолютное значение энтропии на основе **третьего начала термодинамики**: *энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле температуры равна нулю*. Тогда для вычисления энтропии следует определять теплоемкость системы C и интегрировать выражение

$$S = \int_0^T \frac{C}{T} dT.$$

Энтропия вещества последовательно возрастает при переходе от твердого к жидкому и газообразному состоянию, так как при этих фазовых переходах поглощается теплота и растет неупорядоченность. В химических реакциях энтропия изменяется особенно сильно при изменении количества вещества газов. В таких случаях знак ΔS можно определить без вычисления. Известно, что кровь поглощает газообразный кислород вследствие связывания его гемоглобином:



В этом процессе газообразное вещество переходит в жидкую фазу, и энтропия уменьшается.

Стандартная энтропия вещества, S° , Дж · моль⁻¹ · К⁻¹, численно равна энтропии 1 моля вещества при стандартных условиях. Значения S° берут из справочных таблиц (см. табл. 1.2).

Стандартное изменение энтропии в химической реакции $\Delta_r S^\circ$ вычисляют по уравнению, аналогичному уравнению (1.9):

$$\Delta_r S^\circ = \sum_{\text{продукты}} \nu S^\circ - \sum_{\text{реагенты}} \nu S^\circ.$$

1.5. Второе начало термодинамики

Для закона, называемого вторым началом термодинамики, предложено несколько эквивалентных формулировок. Оно определяет направление самопроизвольного протекания любых процессов. Для изолированных систем **второе начало термодинамики** формулируется так: *в изолированных системах возможны лишь такие процессы, в которых энтропия возрастает или остается постоянной: $\Delta S \geq 0$, где знак «больше» относится к необратимому процессу, а знак «равно» — к обратимому*.

В формулировке второго начала следует обратить внимание на то, что в необратимых процессах, которые идут в огромных пространствах Вселенной, энтропия возрастает, в то время как энергия остается постоянной. Тогда можно задуматься: с чего началось и чем закончится возрастание энтропии Вселенной? На этот вопрос окончательного ответа не существует, но о поисках ответа написано много книг¹.

¹ См., например, книги: Николсон И. Тяготение, черные дыры и Вселенная. М. : Мир, 1983; Хокинг С. Теория всего. Происхождение и судьба Вселенной. М. : Амфора, 2009.

В изолированной системе при обычной температуре самопроизвольные реакции идут чаще всего с повышением температуры. Можно еще раз вспомнить пример реакции нейтрализации. Переход скрытой химической энергии в хаотическое движение молекул означает увеличение энтропии. Но есть и процессы, идущие с понижением температуры. При растворении в воде многих солей, например нитрата аммония, раствор охлаждается. Это означает, что наиболее быстрые молекулы воды отдают энергию на разрушение кристаллической структуры соли. В растворе во множестве появляются хаотически движущиеся ионы. Увеличение энтропии за счет увеличения числа свободно движущихся частиц превышает уменьшение энтропии за счет понижения температуры.

Наиболее обычны системы, обменивающиеся энергией с окружающей средой, т.е. закрытые. К ним особенно важно применить второе начало термодинамики. Переход теплоты из системы в окружающую среду ведет к уменьшению энтропии системы. Следовательно, определение второго начала термодинамики для изолированной системы нельзя непосредственно применить к закрытой системе. Возникает необходимость вывести критерий самопроизвольного протекания процессов в таких системах. Рассмотрим систему, в которой идет процесс — химическая реакция (рис. 1.8). При этом изменяются энтальпия и энтропия, являющиеся функциями состояния системы.

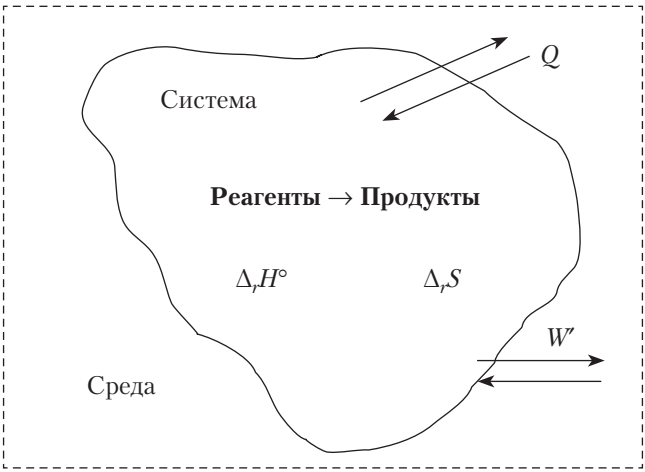


Рис. 1.8. К выводу условия самопроизвольного протекания реакции в закрытой системе

Представим теплоту процесса и изменение энтропии:

В системе	В окружающей среде
$Q = \Delta_r H + W'$ (по первому началу термодинамики)	$Q = -\Delta_r H - W'$ (с обратным знаком относительно системы)
$\Delta_r S$	$\Delta S \geq \frac{Q}{T} = -\frac{\Delta_r H}{T} - \frac{W'}{T}$

Система и среда вместе — изолированная система. Для нее по второму началу термодинамики

$$\Delta S_{\text{изол}} = \sum \Delta S \geq 0.$$

Подставляем в это неравенство сумму по данным правой и левой колонок таблицы:

$$-\frac{\Delta_r H}{T} - \frac{W'}{T} + \Delta S_r \geq 0.$$

Умножаем на температуру:

$$-\Delta_r H - W' + T\Delta S \geq 0.$$

Меняем знак на противоположный:

$$\Delta_r H + W' - T\Delta S \leq 0.$$

Переносим полезную работу в правую часть неравенства:

$$\Delta_r H - T\Delta_r S \leq -W'. \quad (1.13)$$

Слагаемые в левой части неравенства (1.13) можно рассматривать в качестве изменения особой функции состояния, называемой *энергией Гиббса*:

$$G \equiv H - TS;$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.14)$$

Итак, из условия общего возрастания энтропии в самопроизвольном процессе в изолированной системе получаем неравенство, служащее критерием возможности самопроизвольного протекания процесса в закрытой системе:

$$\Delta G \leq -W'. \quad (1.15)$$

В необратимом процессе полезная работа не совершается, и, следовательно, энергия Гиббса должна убывать:

$$\Delta G < 0. \quad (1.16)$$

Только такой процесс может идти самопроизвольно.

В обратимом процессе совершается максимальная полезная работа за счет убыли энергии Гиббса:

$$\Delta G = -W'_{\text{max}}. \quad (1.17)$$

Из полученного выражения следует вывод: *энергия Гиббса — это функция состояния системы, изменение которой равно максимальной полезной работе процесса.*

Выражение (1.17) перепишем в виде

$$W'_{\text{max}} = -\Delta H + T\Delta S.$$

Из этого выражения следует, что за счет реакции может быть совершена работа, если сумма справа оказывается положительной. Чаще всего это реализуется при отрицательном значении ΔH , т.е. для экзотермических реакций. Если при этом увеличивается энтропия, то увеличивается и полезная работа, а если энтропия уменьшается, то слагаемое $T\Delta S$ вычитается, и полезная работа уменьшается. В этом случае не вся убыль энергии системы превращается в работу даже теоретически.

Для химической реакции слагаемые $\Delta_r H$ и $T\Delta_r S$ в уравнении (1.14) рассматриваются в качестве энергетического и энтропийного факторов, определяющих возможность самопроизвольного протекания реакции в закрытой системе. Эти факторы независимо один от другого могут иметь как положительные, так и отрицательные значения (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Энергетический и энтропийный факторы в реакции

Фактор	Способствует реакции	Препятствует реакции
Энергетический, ΔH	< 0	> 0
Энтропийный, ΔS	> 0	< 0

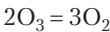
Следует обратить внимание на то, что при повышении температуры абсолютная величина произведения $T\Delta_r S$ увеличивается, и влияние энтропийного фактора на ход процесса возрастает.

Для индивидуальных веществ в таблицах даются *стандартные значения изменения энергии Гиббса* при образовании вещества, $\Delta_f G^\circ$ (см. табл. 1.2), а для химических реакций вычисляются стандартные изменения энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ$. Расчет $\Delta_r G^\circ$ производят по табличным значениям $\Delta_f G^\circ$ веществ, участвующих в реакции, или по отдельности вычисляют $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$, после чего применяют формулу (1.15) для изменения энергии Гиббса. Для вычисления используется уравнение, аналогичное уравнению (1.9).

Рассмотрим типичные случаи на примерах.

Пример 1.7

В реакции разложения озона



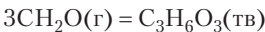
изменения энтальпии и энтропии имеют следующие значения:

$$\Delta_r H^\circ = -285,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \Delta_r S^\circ = 137,8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Очевидно, что при $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$ оба фактора способствуют протеканию реакции. Следовательно, $\Delta G < 0$ при всех температурах. Реакция идет самопроизвольно. Энтропия заведомо возрастает, так как частиц газа становится больше. Обратная реакция самопроизвольно вообще не идет (но идет фотохимическая реакция образования озона в атмосфере).

Пример 1.8

При хранении формальдегида идет его олигомеризация, и в числе продуктов оказывается циклическое вещество триоксан $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$:



В этой реакции $\Delta_r H^\circ = -196,7 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_r S^\circ = -523,4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$.

Действительно ли реакция идет самопроизвольно? Установим роль каждого фактора. Какой фактор контролирует процесс при стандартной температуре?

Решение. С учетом знаков приходим к выводу, что энергетический фактор благоприятен для реакции олигомеризации, а энтропийный — неблагоприятен. Вычисляем стандартное изменение энергии Гиббса (не забывайте при расчетах приводить величины к единым единицам измерения, в данном случае множитель 0,001 в расчетном выражении необходим для приведения к единой энергетической единице кДж):

$$\Delta_r G^\circ = -196,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} - 298,15 \text{ К} (-523,4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 0,001 \text{ кДж} \cdot \text{Дж}^{-1}) = -40,6 \text{ кДж/моль}.$$

Реакция идет самопроизвольно под контролем энергетического (энтальпийного) фактора.

Пример 1.9

Рассчитаем стандартное изменение энергии Гиббса при растворении вещества $\Delta_s G^\circ$ (рис. 1.9) на примере растворения хлорида натрия:

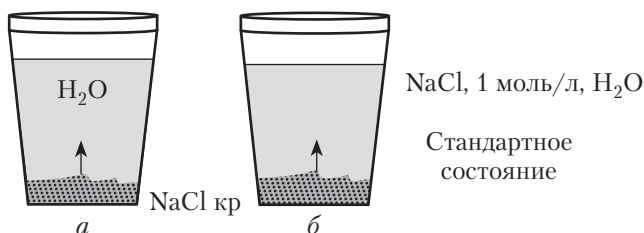
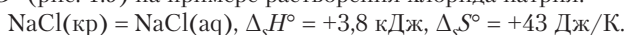


Рис. 1.9. Растворение хлорида натрия в воде (а) и в стандартном состоянии системы (б)

Решение. Проводим вычисление:

$$\Delta_s G^\circ = 3,8 - 298,15 \cdot 43 \cdot 0,001 = -9,02 \text{ кДж}.$$

Остановимся подробнее на том, что выясняется при расчете ΔG° растворения. То, что хлорид натрия растворяется в воде, и так понятно. Отрицательное значение ΔG° показывает, что растворение происходит не только в чистой воде, но и в растворе NaCl с концентрацией 1 моль/л, так как вычисление относится к стандартному состоянию. Очевидно, что растворимость больше 1 моль/л. Для какой-то другой соли могло бы оказаться, что $\Delta_s G^\circ > 0$. Это означало бы, что одномолярный раствор вещества пересыщенный, и переход в устойчивое состояние был бы связан с выделением части вещества в виде кристаллов.

1.6. Термодинамическая устойчивость веществ

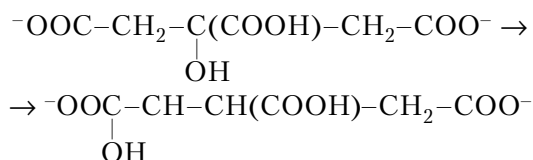
Термодинамическая устойчивость означает отсутствие у индивидуального вещества превращений без участия других веществ, характеризующихся отрицательными или небольшими положительными значениями $\Delta_r G$. Реакции, которые могут происходить с отдельно взятым веществом, — это разложение, полимеризация и изомеризация. Если ни одна из этих реакций не идет вследствие большого увеличения энергии Гиббса, то веще-

ство *устойчиво*. Устойчивость зависит от температуры. При достаточно высокой температуре диссоциируют на атомы все молекулы, и, следовательно, все вещества претерпевают разложение. Это объясняется увеличением энтропийного фактора $T\Delta S$. Начиная с некоторой температуры он превышает ΔH разложения. Температуру разложения можно приближенно рассчитать по формуле

$$T_{\text{разл}} = \frac{\Delta_d H^\circ}{\Delta_d S^\circ}.$$

Кислород O_2 , азот N_2 , вода H_2O , аммиак NH_3 , метан CH_4 при обычной температуре термодинамически устойчивы, а при нагревании начинают разлагаться на атомы. Наименее устойчивы молекулы аммиака, а наиболее — молекулы азота.

Почти все биоорганические вещества термодинамически неустойчивы, и в частности могут претерпевать изомеризацию. Такие реакции могут входить в цепочки биохимических превращений. Например, в цикле трикарбоновых кислот цитрат (собирательное понятие ионов лимонной кислоты) изомеризуется в изоцитрат:



В нейтральной среде изменение энергии Гиббса этой реакции $\Delta G'^{\circ} = 6,85$ кДж/моль. При таком значении $\Delta G'^{\circ}$ в состоянии равновесия на 100 ионов цитрата могло бы присутствовать лишь 2 иона изоцитрата. Но изоцитрат претерпевает дальнейшее превращение в α -кетоглутарат, вследствие чего процесс постоянно идет от цитрата к изоцитрату.

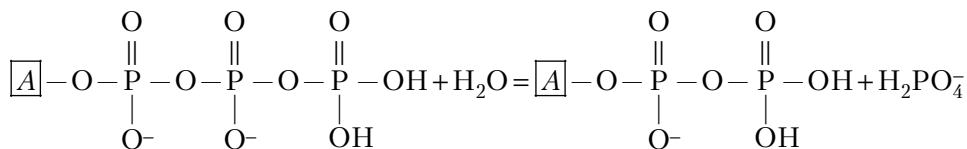
1.7. Сопряжение реакций

Для проведения несамостоятельных реакций, требующих затраты работы, используются электролиз и высокие давления. Однако ни тот, ни другой путь не применимы к биологическим системам. Для них нашелся третий путь — механизм сопряжения реакций.

Сопряженными называются реакции, идущие через образование общей промежуточной частицы.

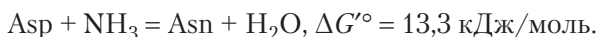
Сущность сопряжения реакций состоит в следующем: богатая энергией молекула передает потенциальную энергию непосредственно реагенту, образуя с ним некоторую промежуточную молекулу или ион. Активированный таким образом реагент вступает в дальнейшую реакцию, которая без этой энергетической подпитки протекать не могла бы. Благодаря образованию промежуточной частицы две химические реакции, самопроизвольная и несамопроизвольная, объединяются в единый сопряженный процесс, идущий самопроизвольно.

В процессе окисления сахаров и жиров попутно образуются молекулы аденозинтрифосфата (АТФ). При гидролизе АТФ по реакции

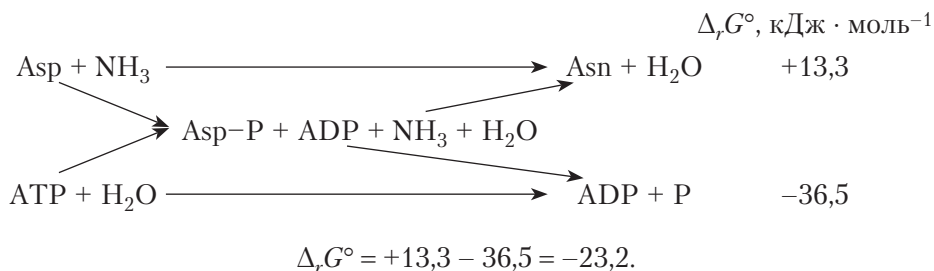


значительно понижается энергия Гиббса, $\Delta G'^{\circ} = -36,5$ кДж/моль.

На самом деле АТФ реагирует не с водой, а с одним из реагентов биохимической реакции, что и обеспечивает передачу потенциальной энергии. Рассмотрим реакцию превращения аспарагиновой кислоты (аспартат, Asp) $NH_2CH(CH_2COOH)COOH$, в аспарагин $NH_2CH(CH_2CONH_2)COOH$, Asn:



Очевидно, что эта реакция несамопроизвольная, $\Delta G'^{\circ} > 0$. Однако в присутствии АТФ и при участии фермента аспарагиновая кислота фосфорилируется по карбоксилу. В промежуточном продукте Asp-P, получившем дополнительную энергию от АТФ, фосфат далее замещается на аммиак. Получается конечный продукт аспарагин. АТФ, отдав фосфат, превращается в аденозиндифосфат, ADP. Суммарное значение $\Delta G'^{\circ}$ оказывается отрицательным, а суммарный процесс самопроизвольным:



Таким образом, направление самопроизвольного протекания реакций определяют законы термодинамики. Эту зависимость называют *термодинамическим фактором*.

Под термодинамическим фактором подразумевается возможность самопроизвольного протекания реакций, глубина протекания (абсолютная величина $\Delta_r G^{\circ}$), условия смещения равновесия в желаемом направлении и способы проведения несамопроизвольных реакций.

Вопросы и задания для самостоятельной работы

1.1. Какие разновидности процессов различают по условиям их протекания? К какому типу наиболее близки процессы в организме человека?

1.2. Какими особенностями характеризуется передача энергии в форме теплоты и в форме работы?

1.3. Что подразумевается под стандартными условиями и стандартным состоянием системы?

1.4. Изменением каких функций состояния характеризуется передача теплоты и передача работы?

1.5. Что называется энтропией? Как связано изменение энтропии с передачей теплоты?

1.6. Как математически выражается второе начало термодинамики для изолированных и закрытых систем?

1.7. Как влияет изменение температуры на возможность самопроизвольного протекания процесса?

1.8. В каких из приведенных ниже реакций происходит уменьшение энтропии:

- а) $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2\uparrow$;
- б) $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{SO}_3(\text{г})$;
- в) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$.

1.9. Вычислите стандартное изменение энтальпии и энтропии реакций:

- а) $4\text{NH}_3(\text{г}) + 5\text{O}_2(\text{г}) = 4\text{NO}(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г})$;
- б) $4\text{NH}_3(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{N}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$.

1.10. Вычислите стандартное изменение энтальпии и энтропии реакций:

- а) $2\text{NO}_2(\text{г}) + \text{O}_3(\text{г}) = \text{N}_2\text{O}_5(\text{кр}) + \text{O}_2(\text{г})$;
- б) $3\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_3(\text{г}) = 3\text{CO}_2(\text{г})$.

1.11. Какое количество теплоты выделится при окислении 150 г глюкозы кислородом до углекислого газа и воды в жидком состоянии?

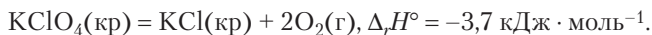
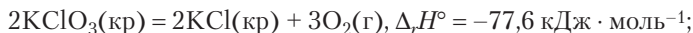
1.12. Вычислите стандартное изменение энтальпии и внутренней энергии реакций:

- а) $2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$;
- б) $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{ж}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{O}_2(\text{г})$.

1.13. Вычислите стандартное изменение энтальпии реакции



используя $\Delta_r H^\circ$ следующих реакций:



1.14. Вычислите по закону Гесса стандартное изменение энтальпии реакции гидратации безводного CaCl_2 с образованием кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Известны стандартные изменения энтальпии растворения $\Delta_s H^\circ(\text{CaCl}_2) = -75,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta_s H^\circ(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 19,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Как будет изменяться температура при растворении вещества?

1.15. Выясните роль энтальпийного и энтропийного факторов в реакциях:

- а) $4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$;
- б) $\text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{г})$.

1.16. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса реакций двумя способами — используя значения $\Delta_r G^\circ$ и значения $\Delta_r H^\circ$ и S° :

- а) $\text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{NH}_3(\text{г}) = \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{кр}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$;
- б) $\text{SiH}_4(\text{г}) + 3\text{HCl}(\text{г}) = \text{SiHCl}_3(\text{ж}) + 3\text{H}_2(\text{г})$.

Глава 2

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Изучив содержание главы 2, студент должен:

знать

- сущность обратимости химических реакций;
- характеристики систем в состоянии химического равновесия;
- закон действующих масс для химического равновесия;
- принцип смещения химического равновесия Ле Шателье;
- особенности равновесия в гетерогенных системах;

уметь

- вычислять константы равновесия сложных процессов;
- применять таблицы констант равновесия для определения направления реакции в конкретных условиях;
- определять направление смещения химического равновесия при изменении условий;

владеть навыками

- выявления обратимых реакций и характеристики состояния равновесия конкретных реакций.
-

2.1. Сущность химического равновесия

Учение о химическом равновесии является составной частью химической термодинамики. На основе термодинамических свойств веществ дается количественная характеристика состояния химического равновесия.

Если для процесса, представляющего собой химическую реакцию в прямом направлении (слева направо), изменение энергии Гиббса ΔG отрицательно, то реакция может протекать самопроизвольно. Для обратного процесса (справа налево) ΔG будет положительно, и реакция идти не может. Остается еще одна возможность: $\Delta G = 0$. Это состояние равновесия, в котором не изменяются концентрации реагентов и продуктов, а также система не может совершать полезную работу. В то же время это не инертное, застывшее состояние. На молекулярном уровне превращения частиц веществ продолжают, но скорости превращения в прямом и обратном направлении одинаковы.

Состояние равновесия устанавливается в обратимых химических реакциях. К таким реакциям относится большинство реакций в водных растворах. Важнейшие вопросы, касающиеся обратимых химических реакций, — это какая доля взятых реагентов вступит в реакцию к моменту наступления состояния равновесия, как можно повысить выход продуктов в обратимых химических реакциях.

Если доля превращения реагентов в продукты очень велика, то обратимая реакция практически неотличима от необратимой. Такие реакции называют практически необратимыми.

Реакция считается *практически необратимой*, если после ее окончания концентрация реагентов составляет менее 0,001 от исходной величины.

Равновесием не является заторможенное состояние смеси веществ, когда в системе отсутствуют химические реакции, которые, судя по термодинамическим характеристикам, могли бы происходить: смесь водорода и кислорода, смесь газообразных углеводородов с воздухом, взрывчатые вещества, отсутствие превращений глюкозы в стерильном растворе. В подобных системах процесс может быть инициирован извне (нагревание, облучение, внесение катализатора, микроорганизмов) и проходит практически необратимо.

Катализаторы не влияют на состояние равновесия. Если в системе реакция идет медленно или даже имеется полностью заторможенное состояние, то катализатор ускоряет достижение равновесия. Если равновесие в системе достигнуто, то катализатор не проявляет своего действия.

В окружающей действительности наиболее обычны необратимые процессы, в том числе и в организме человека. Однако необратимые реакции в организме протекают в определенных условиях, создаваемых быстрыми обратимыми реакциями. Среди них особенно важны реакции переноса протона, в которых чрезвычайно быстро достигается состояние равновесия. Постоянство pH — результат быстрых обратимых кислотно-основных реакций.

2.2. Количественная характеристика равновесия

В параграфах 1.3 и 1.5 рассмотрены примеры химических реакций между индивидуальными веществами. Однако для биологии и медицины интересны реакции в растворах. Вещество в растворе с понижением концентрации уменьшает свою активность. Достаточно вспомнить, как ослабевает воздействие раствора перманганата калия на кожный покров и на слизистые оболочки при его разбавлении от пурпурной до бледно-розовой окраски. Эту зависимость количественно выражают через химический потенциал вещества в растворе.

Химический потенциал $\mu(X)$ — это энергия Гиббса, приходящаяся на 1 моль вещества X в данной системе:

$$\mu(X) = \frac{dG(X)}{dn(X)},$$

или упрощенно $\mu(X) = \frac{G(X)}{n(X)}.$

Вещество будет переходить самопроизвольно из той части системы, где его химический потенциал больше, в ту часть, где потенциал меньше, так как это будет процесс с уменьшением энергии Гиббса. Сахароза растворяется в воде, где ее химический потенциал вначале бесконечно мал (рис. 2.1).

По мере растворения концентрация сахарозы достигает 1 моль/л, и в этом растворе химический потенциал равен стандартному потенциалу, так как это стандартное состояние раствора. При дальнейшем растворении раствор становится насыщенным, устанавливается равновесие между кристаллами и раствором. В этом состоянии химический потенциал растворенного вещества равен потенциалу кристаллического вещества, так как $\Delta G = 0$. Зависимость химического потенциала от концентрации выражается уравнением

$$\mu(X) = \mu^\circ(X) + RT \ln c(X), \quad (2.1)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

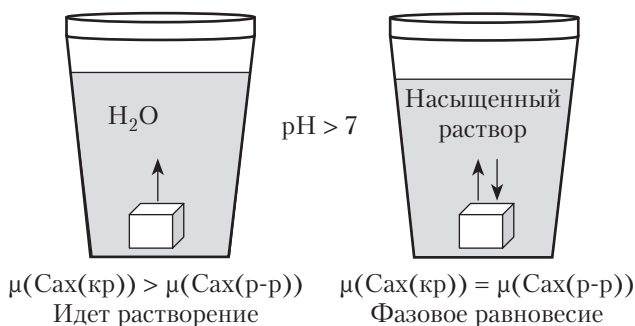


Рис. 2.1. Изменение химического потенциала вещества при растворении

При достаточно малых концентрациях химический потенциал становится отрицательным, когда отрицательное слагаемое $RT \ln c(X)$ превысит $\mu^\circ(X)$. При больших концентрациях $\mu(X)$ положителен (логарифмический график, рис. 2.2). Значение μ° относится к стандартному состоянию $c = 1$ моль/л. Под знаком логарифма могут находиться только безразмерные величины. Поэтому подставляется относительная концентрация c , получаемая делением данной молярной концентрации на стандартную концентрацию 1 моль/л. Численное значение при этом не изменяется.

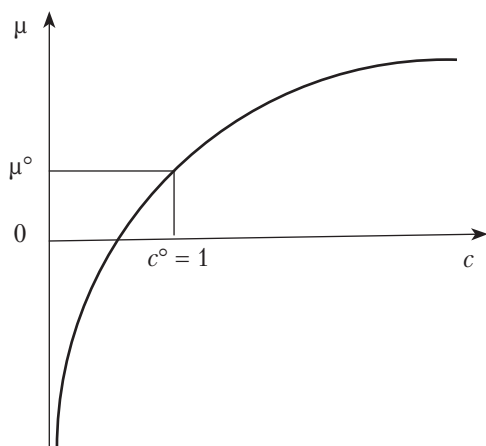


Рис. 2.2. Зависимость химического потенциала от концентрации

Химический потенциал можно применить к вычислению изменения энергии Гиббса химической реакции $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G = \sum_{\text{Продукты}} \nu \mu - \sum_{\text{Реагенты}} \nu \mu.$$

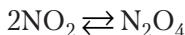
Выражая химические потенциалы согласно уравнению 2.1 и перегруппировывая слагаемые, получим

$$\Delta_r G = \left(\sum_{\text{Продукты}} \nu \mu^\circ - \sum_{\text{Реагенты}} \nu \mu^\circ \right) + RT \left(\sum_{\text{Продукты}} \nu \ln c - \sum_{\text{Реагенты}} \nu \ln c \right).$$

Первое выражение в скобках обозначаем как $\Delta_r G^\circ$, так как оно соответствует концентрациям, равным единице, а второе по правилам преобразования логарифмов превращается в логарифм отношения произведений:

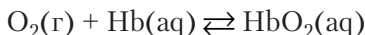
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{\prod_{\text{Продукты}} c^\nu}{\prod_{\text{Реагенты}} c^\nu}. \quad (2.2)$$

Полученное уравнение называется *уравнением изотермы* химической реакции. При концентрациях всех веществ $c = 1$ значение $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ$. Об этом было сказано выше: стандартное изменение энергии Гиббса относится к концентрациям, равным 1. Все выражение под логарифмом далее будем коротко обозначать «Пс». Его называют *произведением реакции*. В применении к конкретным реакциям уравнение (2.2) становится проще и понятнее, например, для реакции



$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{c(\text{N}_2\text{O}_4)}{c^2(\text{NO}_2)}.$$

В случае реакций с участием газов для последних вместо концентраций чаще используются парциальные давления:



$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{c(\text{HbO}_2)}{c(\text{Hb})p(\text{O}_2)},$$

где Hb — гемоглобин.

2.3. Закон действующих масс для химического равновесия

Уравнение (2.2) дает зависимость $\Delta_r G$ реакции от концентраций веществ c , температуры T и природы веществ (природа веществ отражена в значении $\Delta_r G^\circ$). По мере протекания самопроизвольной реакции ($\Delta_r G^\circ < 0$) числитель под логарифмом (Пс $^\nu$ для продуктов) увеличивается, а знаменатель (Пс $^\nu$ для реагентов) уменьшается. К чему это приводит? Логарифм увеличивается, и от исходного отрицательного значения

должен будет перейти к положительному. В какой-то момент второе слагаемое в уравнении (2.2) становится равным по модулю $\Delta_r G^\circ$. Сумма двух слагаемых обращается в нуль. Это будет состояние равновесия, в котором концентрации имеют постоянные значения равновесных концентраций, \tilde{c} :

$$0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{\prod_{\text{Продукты}} \tilde{c}^{\nu}}{\prod_{\text{Реагенты}} \tilde{c}^{\nu}}; \Delta_r G^\circ = -RT \ln \frac{\prod_{\text{Продукты}} \tilde{c}^{\nu}}{\prod_{\text{Реагенты}} \tilde{c}^{\nu}}. \quad (2.3)$$

Величина под знаком логарифма стала постоянной; ее называют *константой равновесия*:

$$\frac{\prod_{\text{Продукты}} \tilde{c}^{\nu}}{\prod_{\text{Реагенты}} \tilde{c}^{\nu}} \equiv K; \quad (2.4)$$

$$RT \ln K = -\Delta G^\circ; \quad (2.5)$$

$$K = \exp \left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right). \quad (2.6)$$

Из уравнений (2.5) и (2.6) следует, что:

- при $\Delta G^\circ > 0$ $K < 1$;
- при $\Delta G^\circ < 0$ $K > 1$;
- при $\Delta G^\circ = 0$ $K = 1$.

Константа равновесия не зависит от концентраций. Наоборот, концентрации в состоянии равновесия принимают такие значения, что выражение (2.4), составленное из них, равно константе. Отсюда вытекает формулировка закона химии, называемого **законом действующих масс** (ЗДМ): *в состоянии химического равновесия отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций реагентов, взятых в степенях ν , есть величина постоянная (при данной температуре), не зависящая от начальных концентраций*.

Константы равновесия применяются во всех разделах химии. Для разных процессов они имеют разные названия: константы диссоциации, константы кислотности, константы растворимости, константы образования, константы нестойкости, константы гидролиза.

Уравнение изотермы реакции можно записать иначе, подставив согласно уравнению (2.5) выражение $-RT \ln K$ вместо $\Delta_r G^\circ$. Тогда получим после преобразования

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{P_c}{K}. \quad (2.7)$$

Здесь изменяющееся в ходе реакции значение энергии Гиббса выражено через переменное произведение реакции и константу равновесия. Такая форма уравнения удобна для быстрого определения знака ΔG и, соответственно, направления реакции при данных концентрациях. Например, в растворе $P_c > K$. Отношение под знаком логарифма больше единицы, логарифм положителен и ΔG тоже положительно. Идет обратная реакция.

Рассмотрим подробнее применение ЗДМ к конкретной реакции.

Пример 2.1

В растворе имеются одновременно глюкоза и фруктоза в форме их 6-фосфатов в концентрациях 6,2 и 1,08 ммоль/л, соответственно, и фермент фосфогексоизомеразы. В растворе возможна обратимая реакция изомеризации глюкозы во фруктозу, для которой известно значение $\Delta_r G^\circ = 3,18$ кДж/моль. Требуется определить следующее.

1. Находится ли система в состоянии равновесия?
2. Если реакция идет, то в каком направлении?
3. Какие будут концентрации фосфатов глюкозы и фруктозы в состоянии равновесия?

Решение. 1. Напишем уравнение реакции и данные о веществах под их названиями (в последней строчке в скобках записаны равновесные концентрации, которые будут вычислены ниже):

	D-Глюкоза-6-фосфат	=	D-Фруктоза-6-фосфат
c_0 , ммоль/л	6,2		1,08
Δc	$-x$		x
\bar{c}	(5,7)		(1,58)

Зная $\Delta_r G^\circ$, найдем константу равновесия:

$$K = \exp\left(-\frac{3,18 \cdot 1000}{8,314 \cdot 298,15}\right) = 0,277.$$

Вычисляем произведение реакции: $P_c = 1,08/6,2 = 0,174$. Оказалось, что P_c не равно K , следовательно, равновесия нет.

2. При данных концентрациях P_c меньше K , следовательно, согласно уравнению (2.7) $\Delta G < 0$. Реакция идет слева направо (прямая реакция).

3. Найдем равновесные концентрации веществ. Обозначим через x изменения концентраций к моменту наступления равновесия (см. матрицу под уравнением реакции). Запишем уравнение

$$\frac{1,08 + x}{6,02 - x} = 0,277.$$

Решая уравнение, получаем $x = 0,5$. Вычисляем равновесные концентрации, которые внесены в матрицу:

$$\bar{c}_1 = 6,2 - 0,5 = 5,7 \text{ ммоль/л};$$

$$\bar{c}_2 = 1,08 + 0,5 = 1,58 \text{ ммоль/л}.$$

Проверим ответ: $1,58/5,7 = 0,277$. Отношение равно константе равновесия, т.е. найденные концентрации равновесные.

2.4. Свойства константы равновесия

Константа равновесия зависит от природы реакции и выбора стандартного состояния. Численные значения констант равновесия изменяются в очень широких пределах. Очень большие и, соответственно, очень малые константы записывают обычно в экспоненциальной форме:

- $K > 10^6$ — реакции идут практически необратимо;
- K в пределах $10^6 > K > 10^{-6}$ — практически обратимые реакции;

• K в пределах $10 > K > 0,1$ — типично обратимые реакции. В состоянии равновесия концентрации реагентов и продуктов сопоставимы;

• $K < 10^{-6}$ — реакции практически не идут.

Следует учитывать также следующие свойства констант равновесия:

1) константа равновесия обратной реакции равна обратной величине

константы прямой реакции: $K_{\text{пр}} = \frac{1}{K_{\text{обр}}}$;

2) для нескольких последовательных обратимых реакций $K_{\text{общ}} = K_1 \cdot K_2 \times \dots \cdot K_n$.

Зависимость константы равновесия от температуры. Запишем энергию Гиббса в уравнении (2.5) через изменение энтальпии и энтропии:

$$RT \ln K = -\Delta_r H^\circ + T \Delta_r S^\circ.$$

Разделим на RT :

$$\ln K = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}.$$

После дифференцирования получаем

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}. \quad (2.8)$$

Это уравнение изобары реакции, выражающее зависимость $\ln K$ от температуры. При решении задач используется выводимое из него приближенное уравнение

$$\ln \frac{K_2}{K_1} \approx \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (2.9)$$

Из уравнения (2.9) следует, что по известным значениям $\Delta_r H^\circ$ и константы равновесия при одной температуре можно вычислить константу при другой температуре. Следует отметить, что расчет по уравнению изобары реакции будет точным лишь при условии, что вместо стандартного значения ΔH реакции будет использована функция зависимости ΔH от температуры.

Из уравнения изобары реакции следует, что у экзотермической реакции ($\Delta_r H^\circ < 0$) при повышении температуры константа уменьшается (логарифм отношения отрицательный) и равновесие смещается влево; у эндотермической реакции логарифм отношения положительный и константа увеличивается. Это соответствует принципу смещения химического равновесия.

2.5. Смещение химического равновесия

Состояние химического равновесия нарушается при различных внешних воздействиях на систему: нагревание и охлаждение, изменение давления, добавление и удаление отдельных веществ или растворителя. Этим нарушается равенство скоростей прямой и обратной реакций, и происходит смещение химического равновесия.

Смещением химического равновесия называется процесс, возникающий в равновесной системе в результате внешнего воздействия.

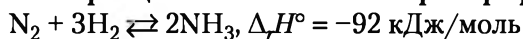
Смещение равновесия ведет к установлению в системе нового состояния равновесия при изменившихся концентрациях веществ. Направление смещения равновесия при любых воздействиях подчиняется **принципу Ле Шателье**: *внешнее воздействие на равновесную систему вызывает процесс, ведущий к уменьшению результата воздействия*.

При решении конкретного вопроса о направлении смещения равновесия следует ясно понять сущность производимого воздействия и его результат. Например, изменение концентрации нельзя рассматривать в качестве воздействия на систему. В систему можно вносить или удалять вещества (это воздействие), результатом чего будет изменение концентраций. При двойном воздействии на систему, например одновременном добавлении вещества и изменении давления, применение принципа Ле Шателье даст правильный ответ только при условии, что оба воздействия сдвигают равновесие в одном направлении.

Применение принципа Ле Шателье к практически важной реакции получения аммиака показано в табл. 2.1. В первых двух колонках указаны воздействие на систему и его результат. В колонке «Ответ реакции» указаны изменения, противоположные результату воздействия. Эти изменения осуществляет сама система в ходе возникающей в ней реакции. Некоторые затруднения вызывает уяснение влияния давления на состояние равновесия. Давление газовой смеси согласно уравнению газового состояния зависит от многих факторов, но система как таковая может реагировать на изменение давления только изменением суммарного количества вещества газов в результате реакции.

Таблица 2.1

Применение принципа Ле Шателье на примере реакции



Воздействие	Результат	Ответ реакции	Вывод: равновесие сместится
Добавление H_2	$c(\text{H}_2) \uparrow$	$c(\text{H}_2) \downarrow$	\rightarrow
Удаление аммиака	$c(\text{NH}_3) \downarrow$	$c(\text{NH}_3) \uparrow$	\rightarrow
Сжатие	$p = \frac{\sum n_i RT}{V} \uparrow$	$\sum n_i \downarrow$	\rightarrow
Расширение	$p = \frac{\sum n_i RT}{V} \downarrow$	$\sum n_i \uparrow$	\leftarrow
Нагревание	$T \uparrow$	$T \downarrow$	\leftarrow
Охлаждение	$T \downarrow$	$T \uparrow$	\rightarrow
Внесение катализатора	$V_{\text{пр}} \uparrow, V_{\text{обр}} \uparrow$	—	Не смещается

Смещение химического равновесия широко используют при проведении реакций в лабораториях и в технологических процессах. При этом речь идет не о том, чтобы достигнуть равновесия, а потом его смещать. Процесс

с самого начала планируют так, чтобы установившееся равновесие оказалось оптимальным с точки зрения экономии наиболее ценных реагентов. Стоимость производства уменьшается при повышении выхода продукта. Это зависит от условий температуры и давления. В табл. 2.2 на примере реакции получения аммиака показан принцип подхода к выбору условий процесса. Символ «+» означает позитивное влияние на результат процесса, символ «-» — негативное влияние.

Таблица 2.2

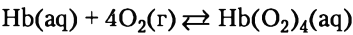
Принципы управления химическими процессами на примере производства аммиака

Фактор воздействия	Влияние на скорость	Влияние на выход
Нагревание	Увеличивается +	Уменьшается -
Повышение давления	Увеличивается +	Увеличивается +
Применение катализатора	Увеличивается +	Не влияет

Из данных табл. 2.2 следует, что при производстве аммиака желательно использовать высокое давление и изыскивать наиболее активные катализаторы. Температура оказывает положительное влияние на скорость реакции и отрицательное — на выход аммиака. Поэтому требуется выбирать оптимальную температуру, обеспечивающую в конечном счете минимальные затраты на производство продукта.

Пример 2.2

Определим, в каком направлении сместится равновесие реакции



при добавлении кислорода в воздух.

Решение. Представим рассуждение и вывод в виде таблицы:

Воздействие	Результат	Ответ системы	Вывод
Добавление кислорода в воздух	$p(\text{O}_2)\uparrow$	$p(\text{O}_2)\downarrow$	Равновесие смещается →

2.6. Равновесие в гетерогенных системах

Гетерогенными называются системы, имеющие внутренние поверхности раздела между различающимися между собой частями системы. Эти части системы называются фазами.

Фаза — это однородная часть гетерогенной системы. От других частей системы фаза отделена поверхностью раздела. Фаза имеет одинаковый состав и свойства во всех точках внутри поверхности раздела. Фаза может быть как компактной, так и состоящей из многих частей. Например, весь газ внутри пузырьков пены составляет одну фазу.

Равновесия, устанавливающиеся на поверхностях раздела фаз, называются гетерогенными (гетерофазными) равновесиями. Разновидностями

гетерофазных процессов являются гетерофазные химические реакции и перенос вещества между фазами.

В системах, содержащих две фазы и более, как, например, газ и твердое вещество, газ и жидкость, раствор и осадок, относительная концентрация вещества в чистой конденсированной (жидкой или твердой) фазе остается постоянной. Если на дне стакана с раствором имеется кристаллическая соль, то по мере ее растворения масса кристаллов уменьшается, но концентрация соли в самих кристаллах остается постоянной. Поэтому насыщенный раствор соли (что соответствует состоянию равновесия «раствор — осадок») имеет концентрацию, не зависящую от массы осадка.

Постоянная концентрация вещества в твердой фазе, принимаемая равной единице, в выражениях для Π и K не входит. Поэтому в выражении для константы равновесия знаменатель равен единице. Распространенным примером гетерогенных процессов является растворение малорастворимых солей и выпадение осадков солей из растворов:



Здесь прямая реакция — растворение. Константу равновесия

$$K_s = \bar{c}(\text{Ca}^{2+})\bar{c}(\text{CO}_3^{2-})$$

называют *константой растворимости*, или *произведением растворимости*.

Обратная реакция осаждения карбоната кальция может идти при смешивании растворов соли кальция и карбоната щелочного металла. При этом должно выполняться необходимое для протекания реакции условие

$$c(\text{Ca}^{2+})c(\text{CO}_3^{2-}) > K_s.$$

Перенос вещества между фазами может происходить как в многокомпонентных, так и в однокомпонентных системах. При рассмотрении этих процессов и равновесий, кроме понятия фаза (Φ), используются еще следующие понятия.

Независимые компоненты, K , — это наименьшее число веществ, достаточное для образования всех фаз системы.

Степени свободы, C , — это параметры состояния, которые в некоторых пределах можно изменять, сохраняя постоянным число фаз системы.

Пример 2.3

Водный раствор содержит по 1 молю ионов Mg^{2+} и SO_4^{2-} и по 2 моля ионов Na^+ и Cl^- . Определим, сколько компонентов в этом растворе.

Решение. В растворе три компонента, так как, взяв воду и по 1 молю двух солей, например Na_2SO_4 и MgCl_2 , получим заданный раствор. Нет необходимости брать все четыре соли, которые можно составить из тех же ионов.

Один из крупнейших термодинамиков У. Дж. Гиббс вывел следующее соотношение, называемое **правилом фаз Гиббса**: *число фаз плюс число степеней свободы равно числу независимых компонентов плюс 2*:

$$\Phi + C = K + 2.$$

Рассмотрим применение правила фаз к состоянию воды. Вода имеет три агрегатных состояния (не считая особых разновидностей льда при очень высоких давлениях), которые и образуют три фазы — пар, жидкая вода и лед. Будем решать вопрос: при каких условиях в равновесии могут находиться три, две и только одна фаза?

Представим себе непроницаемую эластичную оболочку, в которой находится только вода. Это однокомпонентная система. Если в этой системе установить температуру $+0,01^{\circ}\text{C}$ и давление $0,6116\text{ кПа}$, то вода сможет находиться одновременно в жидком, твердом и газообразном состояниях, причем массы этих трех фаз не будут изменяться во времени. Иначе говоря, три фазы находятся в равновесии. Указанные условия p и T соответствуют тройной точке воды (рис. 2.3). Всякое отклонение температуры или давления от тройной точки влечет за собой исчезновение одной из фаз. Это состояние не имеет степеней свободы (инвариантное), $C = 0$. По правилу фаз для него можно написать

$$3 + C = 1 + 2; C = 0.$$

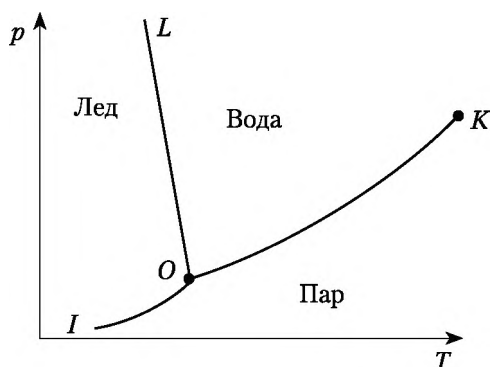


Рис. 2.3. Диаграмма состояния воды (без соблюдения масштаба):

O — тройная точка; K — критическое состояние

Представим себе отход от тройной точки в сторону повышения температуры. Тогда лед исчезает и устанавливается более высокое давление пара, соответствующее повышенной температуре. В равновесии находятся две фазы — жидкая вода и пар. Еще раз повышая температуру, перейдем в новую точку, в которой снова повысится давление пара до равновесного. Так можно получить ряд точек, соответствующих температуре и давлению при равновесии между жидкой водой и паром. Эти точки образуют линию OK , которая продолжается до критической температуры воды $373,99^{\circ}\text{C}$ и критического давления $22\,064\text{ кПа}$ (см. рис. 2.3). В однокомпонентной системе жидкость не кипит. Но в случае присутствия газообразного компонента, например азота под давлением $101,3\text{ кПа}$, вода при 100°C закипела бы. Итак, в однокомпонентной системе при равновесии между двумя фазами изменение температуры влечет за собой однозначное изменение давления, и, следовательно, система имеет одну степень свободы:

$$2 + C = 1 + 2; C = 1.$$

Точно так же от тройной точки воды можно идти в сторону понижения температуры. Тогда вся жидкая вода переходит в лед, и при каждом значении температуры соответственно устанавливается давление пара над льдом. Получается кривая равновесия «лед — пар» OI , которая продолжается в сторону низких температур до 0 К. Система имеет одну степень свободы.

От тройной точки можно уйти, изменяя давление. При уменьшении давления (увеличении объема) система перейдет в область существования только одной фазы — водяного пара. Лед и жидкая вода будут переходить в пар и исчезнут, если расширение системы при постоянном давлении не прекратится. Другая возможность — это переход из тройной точки в сторону увеличения давления. Тогда пар исчезает, и устанавливается равновесие между водой и льдом. Обратим внимание на то, что в тройной точке температура $0,01^{\circ}\text{C}$, а при нормальном атмосферном давлении вода замерзает при 0°C . Это означает, что с повышением давления температура замерзания воды понижается. При давлении больше 1 атм (101,3 кПа) вода будет замерзать при отрицательной температуре по шкале Цельсия. Для уяснения этого явления можно применить принцип Ле Шателье. Замерзание воды происходит с увеличением объема и соответствующим увеличением давления на оболочку. Равновесие должно сместиться в направлении уменьшения объема, т.е. таяния льда. Следовательно, при повышении давления температура замерзания понижается. Итак, линия OL равновесия между водой и льдом несколько наклонена влево. В этой двухфазной системе одна степень свободы: выбором любого значения давления на линии OP будет задано соответствующее значение температуры. При сверхвысоких давлениях возникают особые разновидности льда с большей плотностью и пониженной температурой замерзания.

Равновесным состояниям воды, определяемым точками вне линий OK , OI и OL , соответствует существование только одной фазы. На диаграмме отмечено поле жидкой воды, поле льда и поле водяного пара. Эти состояния имеют две степени свободы:

$$1 + C = 1 + 2; C = 2.$$

Для более сложной двухкомпонентной системы «вода — хлорид натрия» на основе правила фаз можно предсказать существование невариантной четверной точки, определяемой температурой, давлением и долей хлорида натрия в растворе. В этой точке существуют в равновесии раствор, лед, кристаллы NaCl и пары воды:

$$\Phi + 0 = 2 + 2; \Phi = 4.$$

Система в таком состоянии называется эвтектикой.

Вопросы и задания для самостоятельной работы

2.1. Какие химические реакции называются обратимыми?

2.2. В чем заключается различие понятий «обратимая химическая реакция» и «обратимый процесс»?

2.3. Приведите примеры заторможенных систем.

2.4. Сформулируйте закон действующих масс для химического равновесия.

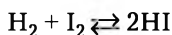
2.5. Какая существует связь между константами равновесия реакции в прямом и обратном направлениях?

2.6. Как вычисляется константа равновесия процесса, состоящего из ряда последовательных реакций?

2.7. В чем заключаются особенности применения закона действующих масс и принципа смещения равновесия к гетерогенным системам?

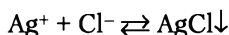
2.8. В закрытый сосуд вместимостью 0,5 л поместили по 0,0163 моля водорода и иода и повысили температуру до 500°C. Химическое равновесие установилось при образовании 0,02 моля иодоводорода. Вычислите константу равновесия.

2.9. При изучении равновесия



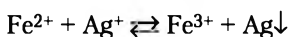
в газовой фазе при 400°C оказалось, что равновесные парциальные давления H_2 , I_2 и HI равны, соответственно, 2, 2 и 14 кПа. В другом опыте при той же температуре равновесные парциальные давления I_2 и HI были 0,7 и 21 кПа. Рассчитайте равновесное парциальное давление водорода в этом опыте.

2.10. Рассчитайте $\Delta_f H^\circ$ и константу равновесия реакции



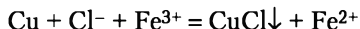
в водном растворе при 25°C, используя данные табл. 1.2. В каком направлении будет смещаться равновесие при охлаждении раствора?

2.11. В каком направлении идет реакция

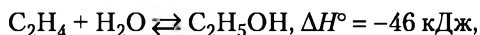


в водном растворе при 25°C и концентрациях всех ионов 0,1 моль/л?

2.12. Рассчитайте константу равновесия реакции в водном растворе при 25°C:

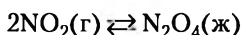


2.13. Равновесие реакции



установилось при температуре 300°C и давлении 80 атм. В каком направлении сместится равновесие при следующих воздействиях: а) в смесь добавляют этилен; б) из смеси удаляют некоторое количество воды; в) удаляют некоторое количество этанола; г) температура поднята до 563 К; д) давление повышено до 87 атм.

2.14. В закрытом стеклянном сосуде установилось равновесие



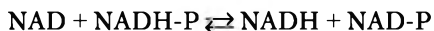
В каком направлении сместится равновесие: а) при добавлении жидкого N_2O_4 ; б) при внесении осколков стекла; в) при добавлении газообразного NO_2 ? Какое давление будет в системе, когда она вновь придет в состояние равновесия?

2.15. При каком воздействии на систему, в которой установилось равновесие



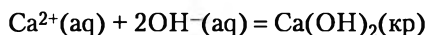
константа равновесия будет уменьшаться: а) повышают давление; б) добавляют хлор; в) нагревают; г) охлаждают; д) понижают давление.

2.16. Рассчитайте константу равновесия реакции в водном растворе при 25°C



(NAD — никотинамидадениндинуклеотид окисленный; NADH — никотинамидадениндинуклеотид восстановленный; NAD-P — никотинамидадениндинуклеотид фосфат окисленный; NADH-P — никотинамидадениндинуклеотид фосфат восстановленный).

2.17*.¹ Дайте термодинамическую характеристику реакции осаждения гидроксида кальция из водного раствора



по следующим пунктам: а) вычислить $\Delta_r H^\circ$; б) вычислить $\Delta_r S^\circ$; в) вычислить $\Delta_r G^\circ$ двумя способами; г) написать уравнение закона действующих масс для равновесия реакции; д) вычислить константу равновесия при температуре 298 и 310 К.

В каком направлении пойдет эта реакция при смешивании кристаллического $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и равных объемов растворов с концентрациями: раствор а, $c(\text{CaCl}_2) = 0,04$ моль/л; раствор б, $c(\text{KOH}) = 0,03$ моль/л? Каковы будут равновесные концентрации ионов Ca^{2+} и OH^{-} в растворе?

¹ Символом «*» здесь и далее отмечены задачи повышенной сложности.

Глава 3

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Изучив содержание главы 3, студент должен:

знать

- практическое значение темпа (быстроты и медленности) протекания химических реакций;
- характеристики темпа химических реакций — скорость и период полупревращения;
- понятие о кинетических уравнениях и кинетические уравнения нулевого, первого и второго порядка;
- факторы, влияющие на скорость гомогенных и гетерогенных химических реакций;
- сущность катализа и его практическое применение;
- роль катализа в биохимических процессах;
- общие и специфические свойства ферментов;

уметь

- рассчитывать скорость химической реакции при известной константе скорости и концентрациях веществ;
- рассчитывать константу скорости при изменении температуры;
- рассчитывать период полупревращения при известной константе скорости;

владеть навыками

- определения скорости реакции при изменении условий;
 - выбора условий, способствующих проведению реакции с требуемой скоростью.
-

3.1. Кинетический фактор в химических реакциях

Раздел химии, в котором рассматриваются скорости и механизмы химических реакций, называется *химической кинетикой*.

Темп (быстрота и медленность) химических реакций охватывает гигантский диапазон — от реакций, заканчивающихся за миллионные доли секунды ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$, константа скорости $k = 1,5 \cdot 10^{11}$ л/(моль · с)), до столь медленных самопроизвольных реакций, о которых не всегда можно уверенно сказать, идут они или нет. Медленные реакции оказываются фактором стабильности во времени термодинамически неустойчивых систем и поэтому заслуживают особого внимания.

Очевидным благом является медленность важнейших термодинамически разрешенных (самопроизвольных) реакций. Биосфера Земли необычайно богата активными химическими веществами — водой и кислородом. Если воды так много, то, наверно, все вещества, способные с ней реагировать, уже успели прореагировать. Ничуть не бывало. И кругом, и внутри нас есть вещества, способные гидролизоваться: белки, жиры, крахмал, цел-

люлоза в древесине и бумаге. Однако гидролизуются эти вещества крайне медленно, и поэтому образуются и сохраняются длительное время.

Не менее примечательно существование бесчисленных объектов, состоящих из горючих материалов, в окружении атмосферного кислорода. К таким материалам относится все, что содержит органические вещества: древесина, пластмассы, бумага, волокна и т.д. Все реакции окисления и горения при участии кислорода идут самопроизвольно, но, что особенно важно, сравнительно редко происходит самопроизвольное возникновение этих реакций — возгорание.

Таким образом, все сложные природные системы — живые организмы — в присутствии кислорода и воды термодинамически неустойчивы, но появились и могут существовать благодаря относительной кинетической инертности слагающих их материалов. При учете этого кинетический фактор начинает восприниматься как не менее значимый, чем термодинамический.

Под *кинетическим фактором* подразумевается возможность существования систем в термодинамически неустойчивых состояниях, скорость протекающих в них процессов и методы их ускорения или замедления.

Медленность реакций органических соединений является одним из условий существования жизни. Однако их относительная инертность могла бы воспрепятствовать всякой жизнедеятельности. Выход заключается в своевременном и контролируемом ускорении необходимых химических процессов в клетках при участии ферментов, т.е. белков-катализаторов.

Термодинамический запрет в биологических системах преодолевается сопряжением реакций, а кинетический — ускорением ферментами.

3.2. Темп (быстрота и медленность) химических превращений

В природе и в химических экспериментах наблюдаются как быстрые, так и медленные превращения веществ. Быстрота и медленность — это качественные понятия, и им, как всегда, требуется дать количественную характеристику.

Есть два широко употребляемых понятия: период (время) превращения и скорость. Количество исходного вещества убывает во времени, как правило, с замедлением. Весь период полного превращения неопределенно растягивается. Поэтому принято использовать не полное время превращения, а период полупревращения $T_{1/2}$ — время, за которое количество или концентрация исходного вещества уменьшается в два раза (на 50%). Таким способом характеризуют распад радионуклидов, так как период их полураспада не зависит от исходного количества. Постоянством периода полупревращения (при данной температуре) характеризуются и реакции разложения, и вообще реакции первого порядка.

Более универсальная характеристика — скорость химической реакции, представляющая собой изменение концентрации в единицу времени. Она вычисляется делением изменения концентрации Δc на соответствующий промежуток времени Δt :

$$\bar{v} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}. \quad (3.1)$$

Скорость реакции уменьшается по мере уменьшения концентрации веществ. Поэтому скорость в уравнении (3.1) называется средней скоростью на данном отрезке времени. Обычная единица измерения скорости реакции — $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. На рис. 3.1 представлена кривая уменьшения концентрации реагента в ходе реакции. Графически средняя скорость изображается тангенсом угла наклона α секущей m на этой кривой.

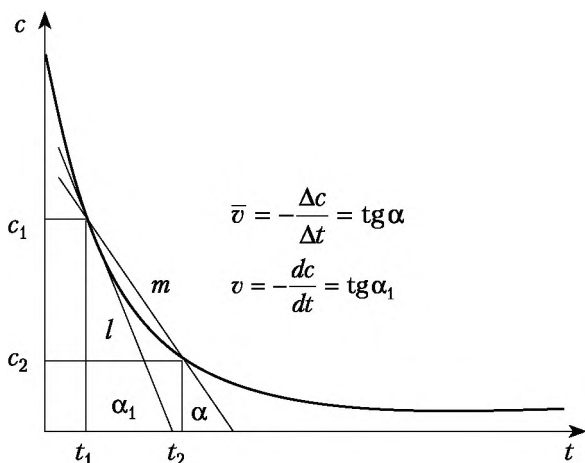


Рис. 3.1. Графическое представление мгновенной и средней скоростей реакции

Практически более важно знать скорость реакции в определенный момент времени, или мгновенную скорость. Она выражается производной концентрации по времени:

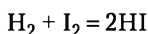
$$v = \pm \frac{dc}{dt}. \quad (3.2)$$

На графике (см. рис. 3.1) мгновенная скорость изображается тангенсом угла наклона α_1 касательной l к кривой изменения концентрации в данный момент t_1 .

Скорость реакции можно выражать через изменение концентрации любого реагента и продукта реакции. Если берется концентрация реагента, то она убывает, изменение концентрации отрицательно, и перед дробью требуется ставить знак «минус», так как скорость реакции — величина положительная. В случае выражения скорости через концентрацию продукта реакции Δc положительно, и вся дробь положительна. Каждой химической реакции присуща своя скорость, определяемая природой реагирующих веществ и условиями проведения реакции.

Пример 3.1

Выразим скорость реакции



через изменения концентраций каждого реактанта.

Решение. Выражение представляется следующим образом:

$$v = -\frac{dc(I_2)}{dt} = -\frac{dc(H_2)}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc(HI)}{dt}.$$

Основополагающим в химической кинетике является представление о том, что реакции идут через соударения частиц реагентов. Каждое соударение, завершившееся превращением частиц, называется *элементарным актом реакции*. Соударяться могут две свободно движущиеся частицы или свободная частица с закрепленной частицей на поверхности твердой фазы. Это соответствует реакциям в объеме одной фазы или на граничной поверхности двух фаз (рис. 3.2).

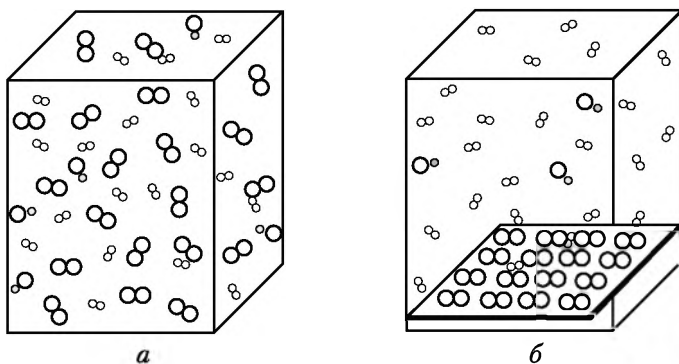


Рис. 3.2. Химические реакции между двухатомными молекулами:

a — гомофазная; *б* — гетерофазная

Гомофазные реакции протекают в газообразной или жидкой фазе. Газовая фаза состоит из смеси реагирующих веществ, нередко также присутствуют разные посторонние газы. Таковы, например, реакции в атмосфере. Если реакция идет в жидкой фазе, то чаще всего это раствор реагирующих веществ в каком-то третьем веществе — растворителе. Нередко гомофазная реакция идет между растворенным веществом и растворителем (типичный случай — гидролиз).

Гетерофазные реакции идут на поверхности раздела двух фаз. Часто встречающиеся варианты: газ реагирует с поверхностью твердого вещества, вещество в растворе реагирует с твердым веществом, газ реагирует с поверхностью жидкости или раствора. В некоторых случаях содержимое сосуда реагирует с его поверхностью. Например, раствор щелочи постепенно извлекает с поверхности стеклянного сосуда силикат натрия. Твердой поверхностью в гетерофазных реакциях может быть поверхность катализатора. В биологических системах поверхности, на которых могут протекать гетерофазные реакции, — это клеточные мембраны и минеральные структуры костной ткани.

Помимо природы реагирующих веществ, скорости всех химических реакций зависят от трех главных факторов, которые можно соотнести с тремя крупными разделами науки.

1. *Механический фактор* — частота соударений частиц. Этот фактор обнаруживается через зависимость скорости реакций от концентраций реагентов.

2. *Физический фактор* — зависимость скорости реакций от температуры.

3. *Химический фактор* — ускорение химических реакций при участии катализаторов.

Все три фактора действуют как в гомофазных, так и в гетерофазных реакциях. Помимо этого, есть еще три фактора, проявляющие свое действие только в гетерофазных реакциях.

4. *Величина поверхности соприкосновения фаз.* Это хорошо известное явление. Порошок цинка реагирует с кислотой во много раз быстрее, чем гранулы цинка. Мелкая соль или сахарный песок растворяются быстрее, чем крупные кристаллы соли или сахара.

5. *Перемешивание.* Частицы растворенного вещества должны постоянно переноситься к поверхности твердой фазы с одновременным удалением накапливающегося продукта реакции. Это достигается перемешиванием. Обновление состава раствора у поверхности происходит и в результате диффузии, но в растворах этот процесс идет медленно. В случае реакций с участием газов диффузия вполне может обеспечивать нормальный ход реакции.

6. *Объем газообразной или жидкой фазы.* Представим себе опыт, в котором в двух одинаковых стаканах на дне помещены одинаковые цинковые пластинки и добавлена соляная кислота объемом 10 и 100 мл. В обоих стаканах реакции начнутся с одинаковой скоростью, но в первом концентрация кислоты уменьшается быстрее и быстрее падает скорость.

Есть и другой хорошо знакомый пример. Представим себе, что группа студентов занимается в небольшой аудитории, а другая группа — в просторном зале. В небольшом помещении быстро возникает духота (парциальное давление кислорода падает), а в большом зале к этому времени никаких изменений в окружающем воздухе незаметно.

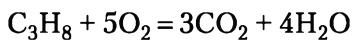
3.3. Зависимость скорости реакции от концентраций реагентов

Реакции идут через столкновения частиц, частота которых зависит от числа частиц в единице объема. Отсюда вытекает зависимость скорости от концентрации. В подавляющем большинстве химических реакций происходят соударения двух частиц. Такие соударения называются *бимолекулярными*, и им соответствуют бимолекулярные реакции. В редчайших случаях происходят тройные соударения. Им соответствует ограниченное число *тримолекулярных* реакций. Реакции разложения могут быть *мономолекулярными*. Молекула распадается как бы сама по себе. На самом деле распаду должна предшествовать активация молекулы, что происходит в результате столкновения.

Если в большинстве реакций происходят бимолекулярные превращения частиц, то как протекают реакции, в уравнениях которых сумма коэффициентов при формулах реагентов превышает 2? Очевидно, что они идут

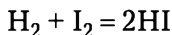
через последовательные бимолекулярные столкновения, т.е. постадийно. Рассмотрим некоторые примеры.

1. В реакции горения пропана



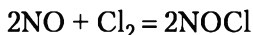
в левой части уравнения шесть молекул. Реакция может идти только по сложному пути с образованием промежуточных активных частиц, атомов и молекул, имеющих неспаренные электроны. Такие частицы называются в химической кинетике *свободными радикалами*. Они образуются при бимолекулярных столкновениях частиц. Наличие неспаренного электрона отмечается точкой. Среди свободных радикалов в реакции горения имеются $\text{HO}\cdot$, $\text{HO}\cdot$, $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$, $\text{H}\cdot$, $\text{CH}_3\cdot$ и др.

2. Образование иодоводорода по реакции



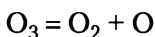
Здесь часть молекул иодоводорода образуется по простой бимолекулярной реакции. Но одновременно возникают свободные радикалы, которые тоже образуют молекулы HI. Поэтому реакция оказывается сложной.

3. Образование хлорида нитрозила по реакции



Это пример простой тримолекулярной реакции.

4. Распад молекулы озона представляет собой мономолекулярную реакцию:



Образуются молекула кислорода и свободный радикал — атом O, который может участвовать во многих реакциях. При отсутствии других реагентов радикалы кислорода рекомбинируют в молекулы O_2 .

Перечислим основные определения, относящиеся к химической кинетике.

Молекулярность реакции — число частиц, участвующих в элементарном акте реакции.

Простая реакция — реакция, проходящая в одну стадию.

Сложная реакция — реакция, протекающая не менее чем в две последовательные стадии.

Механизм реакции — совокупность последовательных стадий.

Стадия реакции — простая реакция, входящая в цепочку превращений в сложной реакции.

В химической кинетике есть свой **закон действующих масс** (ЗДМ), существенно отличающийся от закона с тем же названием в химическом равновесии: *скорость простой химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях ν* .

В кинетике ЗДМ применим только к простым (одностадийным) реакциям.

Из формулировки следует, что для скорости реакции можно составить уравнение, введя в него коэффициент пропорциональности. Такое уравнение называется *кинетическим уравнением*.

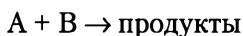
В случае мономолекулярной реакции



получаем уравнение

$$v = kc(A). \quad (3.3)$$

Для бимолекулярной реакции



получаем

$$v = kc(A)c(B). \quad (3.4)$$

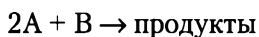
Для бимолекулярной реакции



получаем

$$v = kc^2(A). \quad (3.5)$$

Для тримолекулярной реакции



получаем

$$v = kc^2(A)c(B). \quad (3.6)$$

Этим исчерпываются все возможные варианты кинетических уравнений простых реакций. Коэффициент k в этих реакциях — константа скорости, не зависящая от концентраций, но зависящая от температуры. Численно константа скорости равна скорости реакции при концентрациях, равных единице. Каждая реакция характеризуется своей константой скорости. От ее величины в основном и зависит скорость, так как реальный диапазон изменения начальных концентраций c_0 не столь велик, как диапазон изменения констант скорости у разных реакций.

Константа скорости может быть определена только экспериментально. Напомним, что константа равновесия может быть рассчитана по термодинамическим данным о веществах.

В сложных реакциях сочетание элементарных бимолекулярных стадий дает в результате непредсказуемые зависимости скорости от концентраций. На основе данных эксперимента их можно представить в виде

$$v = kc^a(A)c^b(B), \quad (3.7)$$

где показатели степени могут совпадать, но могут и не совпадать со стехиометрическими коэффициентами; они могут иметь дробные, нулевые и даже отрицательные значения.

Показатели степени в кинетическом уравнении называют *порядком реакции* по соответствующему веществу (частным порядком). Сумма показателей степени — *порядок кинетического уравнения*.

При экспериментальном изучении кинетики реакций определяется концентрация вещества в последовательные моменты времени. По этим точкам строится кинетическая кривая и выводится кинетическое уравнение. На рис. 3.3 кинетическая кривая *a* реагента показывает падение концентрации во времени. Кинетическая кривая *б* продукта показывает рост концентрации во времени. Кинетическая кривая *в*, имеющая максимум, относится к промежуточному веществу (интермедиату) в сложной реакции. До какого-то момента его концентрация увеличивается, а затем начинает уменьшаться.

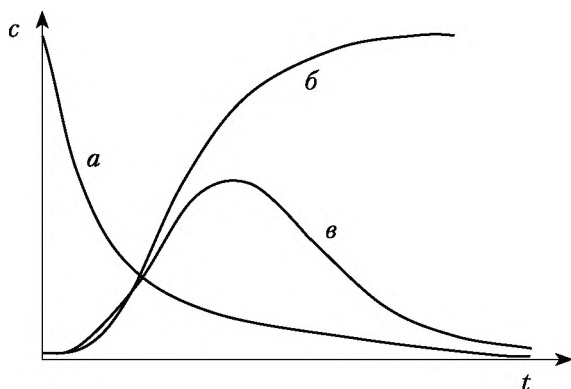


Рис. 3.3. Кинетические кривые изменения концентраций:

a — исходное вещество; *б* — продукт реакции; *в* — интермедиат

Рассмотрим взаимосвязь между порядком реакции и характером изменения концентрации во времени. Для этого кинетические уравнения интегрируются.

Первый порядок:

$A \rightarrow \text{продукт.}$

Имеем $v = kc(A)$, или $-\frac{dc}{dt} = kc$. Разделяем переменные:

$$-\frac{dc}{c} = kdt.$$

Интегрирование этого дифференциального уравнения дает

$$c = c_0 \exp(-kt), \quad (3.8)$$

или в логарифмической форме

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt. \quad (3.9)$$

Отсюда можно вывести формулу для периода полупревращения реакции первого порядка. В момент, когда завершился период полупревращения, концентрация уменьшается вдвое, и отношение под логарифмом равно двум:

$$\ln 2 = kT_{1/2}; \quad T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \tag{3.10}$$

Из формулы (3.10) следует, что период полупревращения реакции 1-го порядка не зависит от концентрации. За каждый период полупревращения реагирует половина наличного количества вещества.

Пример 3.2

Определим, какая доля вещества останется через три периода полупревращения в реакции 1-го порядка.

Решение. За один период превращается 50% вещества, за второй — еще 25%, за третий — еще 12,5%. Остаток составит 100% – 50% – 25% – 12,5% = 12,5%.

Можно вычислить ответ по уравнению (3.9), приняв $t = 3T_{1/2}$:

$$\ln \frac{100\%}{x} = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} 3T_{1/2}; \quad \ln \frac{100\%}{x} = \ln 2^3; \quad \frac{100\%}{x} = 2^3; \quad x = 12,5\%.$$

Математические выводы для реакций 2-го порядка и важных в ферментативном катализе реакций 0-го порядка приводить не будем, а их результаты представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Характеристика кинетики реакций разного порядка

Порядок	Дифференциальное уравнение	Единица измерения k	Интегральное уравнение	$T_{1/2}$	Линейная функция времени
1-й	$v = kc$	c^{-1}	$c = c_0 \exp(-kt)$	$\frac{\ln 2}{k}$	$\ln c$
2-й	$v = kc^2$	$л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$	$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt$	$\frac{1}{kc}$	$\frac{1}{c}$
0-й	$v = k$	$моль \cdot л^{-1} \cdot c^{-1}$	$c = c_0 - kt$	$\frac{c}{2k}$	c

Установив по данным эксперимента, какая зависимость имеет линейный характер, можно сделать вывод о порядке реакции (рис. 3.4).

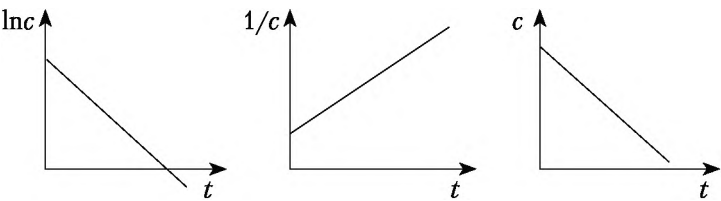
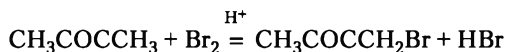


Рис. 3.4. Графики функций концентрации для реакций 1-, 2- и 0-го порядка

Экспериментальное изучение кинетики реакций затруднено наличием нескольких переменных величин. Это изменяющиеся концентрации двух, а иногда и более реагентов. Для каждой концентрации требуется установить частный порядок. Это делается методом изолирования. Готовятся реакционные смеси, в которых одно из реагирующих веществ взято в недостатке, а остальные — в большом избытке. Концентрации этих веществ по ходу реакции изменяются незначительно, и поэтому обнаруживается зависимость скорости от вещества, взятого в недостатке. Строятся графики функций концентрации и определяется частный порядок по каждому веществу.

Пример 3.3

Ацетон бромруется в кислой среде по реакции



При разных концентрациях веществ скорость реакции оказалась следующей.

№	$c(\text{CH}_3\text{COCCH}_3)$, моль · л ⁻¹	$c(\text{Br}_2)$, моль · л ⁻¹	$c(\text{H}^+)$, моль · л ⁻¹	v , моль · л ⁻¹ · с ⁻¹
1	0,30	0,05	0,05	$5,7 \cdot 10^{-5}$
2	0,30	0,10	0,05	$5,7 \cdot 10^{-5}$
3	0,30	0,05	0,10	$11,4 \cdot 10^{-5}$
4	0,60	0,05	0,05	$11,4 \cdot 10^{-5}$

Определим порядок реакции и константу скорости.

Решение. В реакции участвуют два реагента и указано, что реакция идет в кислой среде. Таким образом, скорость зависит от концентрации ионов водорода. Напишем кинетическое уравнение:

$$v = k c^l(\text{ацетон}) c^m(\text{Br}_2) c^n(\text{H}^+).$$

В это уравнение можно подставить скорость и концентрации из той или иной строчки матрицы, но пока неизвестны частные порядки реакции l , m , n . Для определения порядков проанализируем данные матрицы. Из сравнения строчек 1 и 2 следует, что изменение концентрации брома не влияет на скорость реакции и, следовательно, порядок $m = 0$. В уравнение будет входить единица, так как любое число в степени 0 равно 1. Из сравнения строчек 1 и 3 заключаем, что скорость пропорциональна $c(\text{H}^+)$, или $n = 1$. Частный порядок по концентрации ацетона найдем из сравнения строчек 1 и 4. Здесь обнаруживается пропорциональность скорости концентрации ацетона. Следовательно, $l = 1$.

После определения частных порядков реакции можно вычислить константу скорости, подставляя данные из любой строчки матрицы, например из первой:

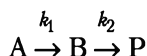
$$5,7 \cdot 10^{-5} = k \cdot 0,3 \cdot 0,05; k = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Ответ. Реакция идет по 1-му порядку относительно ацетона и ионов водорода и по 0-му порядку относительно брома. Константа скорости 2-го порядка $k = 3,8 \times 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

3.4. Механизмы сложных реакций

Сложные многостадийные реакции играют наибольшую роль в жизнедеятельности. Одно то, что в биохимических реакциях неизменно участвуют ферменты, означает, что эти реакции сложные. Можно выделить несколько типичных разновидностей сложных реакций.

1. Последовательные реакции. Эти реакции идут через ряд стадий с образованием промежуточных веществ — интермедиатов. Простейший случай — две последовательные стадии



Можно было бы написать схему и с двумя исходными веществами. Некоторые стадии последовательных реакций могут быть обратимы.

В последовательных реакциях скорость исчезновения реагента

$$-\frac{dc(A)}{dt}$$

не равна скорости образования конечного продукта

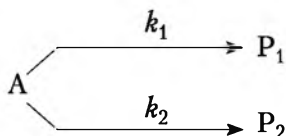
$$\frac{dc(P)}{dt},$$

так как образуется одно или последовательно несколько промежуточных веществ.

В последовательных реакциях может наступать стационарное состояние для интермедиата. На некотором отрезке времени интермедиат образуется и реагирует дальше с одинаковой скоростью.

При наличии в сложной реакции медленной стадии эта стадия и определяет скорость образования конечного продукта. В других случаях могут получаться непредсказуемые зависимости, определяемые только экспериментально.

2. Параллельные реакции. У исходных веществ могут быть разные возможности участия в реакции, в результате чего они образуют два или несколько конечных продуктов:



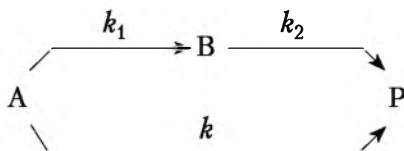
Константа скорости исчезновения реагента является суммой констант скорости параллельных реакций, а концентрации образующихся продуктов пропорциональны соответствующим константам скорости:

$$-\frac{dc(A)}{dt} = (k_1 + k_2)c(A); \quad (3.11)$$

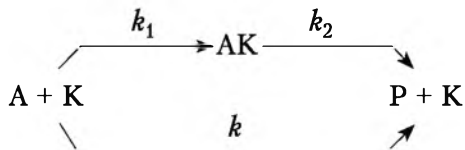
$$\frac{c(P_1)}{c(P_2)} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (3.12)$$

Типичный пример параллельных реакций — образование изомеров. Например, при замещении водорода в производных бензола получается смесь *o*-, *m*- и *p*-изомеров.

3. Последовательно-параллельные реакции. Один и тот же продукт может получаться по разным цепочкам промежуточных реакций:



Это механизм, лежащий в основе явления катализа. Промежуточное вещество В может быть соединением реагента А с некоторым другим веществом, при участии которого реакция значительно ускоряется. Тогда это вещество называется *катализатором*:



Каталитическая реакция идет по двум путям, но бóльшая доля продукта образуется при участии катализатора, так как по этому пути скорость больше. Однако катализатор не препятствует параллельному протеканию реакции без его участия.

4. Фотохимические реакции. Это особая разновидность реакций, идущих при поглощении квантов света (фотонов) определенной энергии, которая связана с частотой излучения:

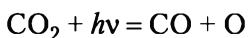
$$E = h\nu.$$

Фотохимическое превращение вещества вызывают только поглощенные кванты. Молекула, поглотившая фотон, переходит в активированное состояние и вступает в дальнейшие реакции. Поглощенная энергия кванта запасается в виде химической (потенциальной) энергии продуктов реакции.

Среди фотохимических реакций особенно важен фотосинтез глюкозы, осуществляемый растениями при участии хлорофилла. Этот сложный процесс состоит из фотохимической и темновых стадий. Скорость его зависит от интенсивности падающего излучения. Многочисленные фотохимические реакции происходят в атмосфере под действием солнечного излучения. В стратосфере образуется слой озона, поглощающий коротковолновое ультрафиолетовое излучение. В атмосфере постоянно присутствуют возбужденные молекулы кислорода, которые участвуют в реакциях с органическими веществами, в том числе с полимерами, вызывая их старение.

Молекула, активированная поглощенным квантом, может не только участвовать в химической реакции, но и, потеряв поглощенную энергию, перейти в обычное состояние. Поэтому основной характеристикой фотохимической реакции является квантовый выход Φ . Это отношение числа превращенных частиц к числу поглощенных квантов. Квантовый выход часто бывает меньше единицы.

В фотохимической реакции



квантовый выход $\Phi = 1$. Длина волны поглощаемого излучения — от 120 до 160 нм. На использовании реакций с единичным квантовым выходом основаны счетчики квантов, измеряющие интенсивность излучения.

Кроме настоящих фотохимических реакций, известны реакции, в которых излучение только инициирует образование свободных радикалов, а дальнейшая радикальная реакция идет без участия квантов света. Примером таких реакций является соединение водорода с хлором, а также реакции замещения водорода хлором в углеводородах. В этих реакциях квантовый выход $\Phi > 1$.

3.5. Зависимость скорости реакции от температуры

Реакции всех типов, за исключением ферментативных реакций, ускоряются при повышении температуры. Это очень действенный фактор. Химики и биохимики постоянно прибегают к проведению реакций при повышенных температурах, используя разнообразные нагревательные устройства. Для стабилизации температуры применяются термостаты. Иногда бывает необходимо замедлить нежелательные реакции. В таких случаях применяют разновидность термостатов — холодильники. Попутно напомним, что изменение температуры применяется также для смещения химического равновесия.

Реакции идут при соударениях частиц, происходящих с невероятной частотой. Если бы каждое соударение заканчивалось химическим превращением, то медленных реакций не было бы. Все они заканчивались бы за доли секунды.

Условно говоря, между реагентами и продуктами реакций существуют барьеры разной высоты, в зависимости от чего они преодолеваются легко и быстро в одних случаях и тяжело и медленно — в других. Барьер препятствует движению вперед. Барьер высотой h требуется перепрыгнуть, и в момент прыжка возрастает потенциальная энергия тела на величину mgh . Если не удастся обеспечить такой прирост потенциальной энергии, то тело падает, не преодолев барьер. В разных физических процессах энергетический барьер принимает разнообразные формы.

Барьер между реагентами и продуктами реакций — это жесткость молекул, их сопротивление деформациям. При столкновении молекул деформация должна достигнуть такой степени, когда частицам легче перестроиться в продукты реакции, чем вернуться в исходное состояние реагентов.

Проведение реакций при разных температурах показало, что с повышением температуры скорость реакции нарастает с ускорением (рис. 3.5). При анализе получаемых зависимостей оказалось, что график зависимости логарифма скорости от обратной величины температуры является прямой линией. Следует учитывать, что согласно кинетическому уравнению скорость реакции практически может возрастать только вследствие увеличения константы скорости, так как зависимость концентраций от температуры незначительна. Поэтому далее будем считать, что изменение скорости пропорционально изменению константы скорости.

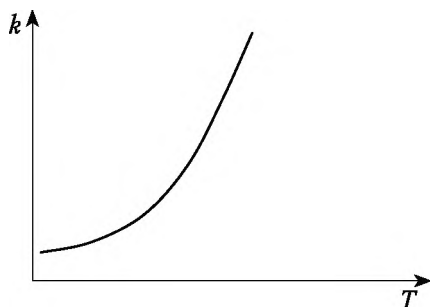


Рис. 3.5. Характер зависимости константы скорости от температуры

На рис. 3.6 показана зависимость $\lg k$ от обратного значения температуры. В аналитической форме зависимость выражается уравнением

$$\ln k = \ln A - \frac{B}{T}, \quad (3.13)$$

или

$$k = A \exp\left(-\frac{B}{T}\right).$$

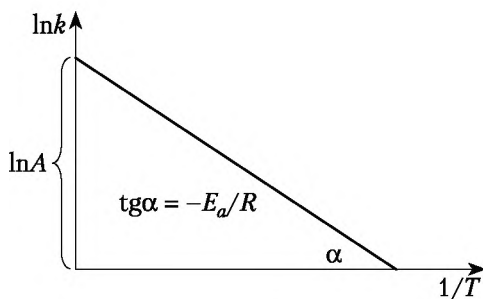


Рис. 3.6. Графическое определение энергии активации и предэкспоненциального множителя

Выясним смысл величин A и B , определяемых из графика. Множитель A (предэкспоненциальный множитель) можно считать равным общему числу соударений в единицу времени в единице объема.

Параметр B представляет собой отношение энергии активации E_a к универсальной газовой постоянной:

$$B = E_a/R.$$

После подстановки получается уравнение

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3.14)$$

называемое *уравнением Аррениуса*.

Энергия активации — это и есть прирост потенциальной энергии частиц, необходимый для их превращения в продукты реакции. Экспонента $\exp[-E_a/(RT)]$ рассматривается как доля активных соударений, заканчивающихся химическим превращением.

Энергия активации, представляющая собой прирост потенциальной энергии частиц в момент соударения, равна убыли кинетической энергии. Следовательно, сталкивающиеся частицы должны иметь достаточную кинетическую энергию. Такие частицы называются *активными*. На рис. 3.7 представлены кривые изменения потенциальной энергии при активном и неактивном соударениях частиц. Частицы в момент достижения максимума потенциальной энергии, равного или превышающего энергию активации, образуют так называемый активированный комплекс, в котором формируется структура продуктов реакции. В противном случае, когда кинетическая энергия частиц недостаточна, деформация при столкновении оказывается слабой, и частицы упруго отскакивают, не претерпев химического изменения.

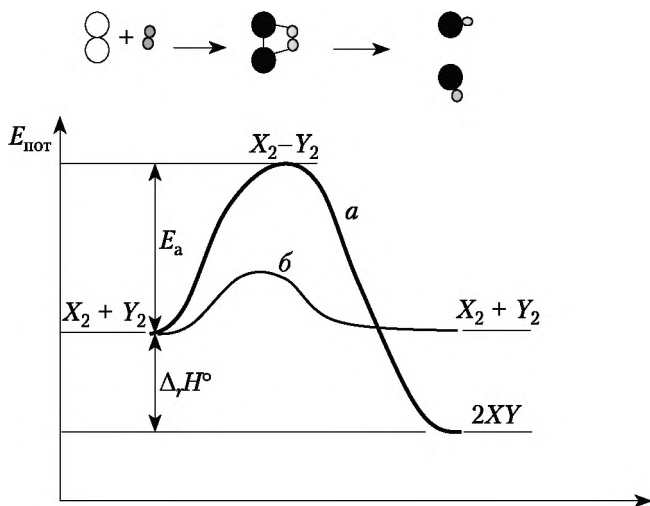


Рис. 3.7. Превращение молекул X_2 и Y_2 через образование активированного комплекса X_2-Y_2

При относительно низкой температуре доля активных частиц незначительна. На рис. 3.8 это частицы, энергия которых превышает значение E_a .

При малой доле активных частиц мала и константа скорости. При повышении температуры увеличиваются средняя скорость движения частиц, пропорциональная \sqrt{T} , и их энергия. Соответственно, увеличиваются доля активных частиц и константа скорости. Распределением частиц по величине кинетической энергии от самого низкого до высоких значений объясняется тот факт, что химическая реакция идет не только при высоких, но и при низких температурах.

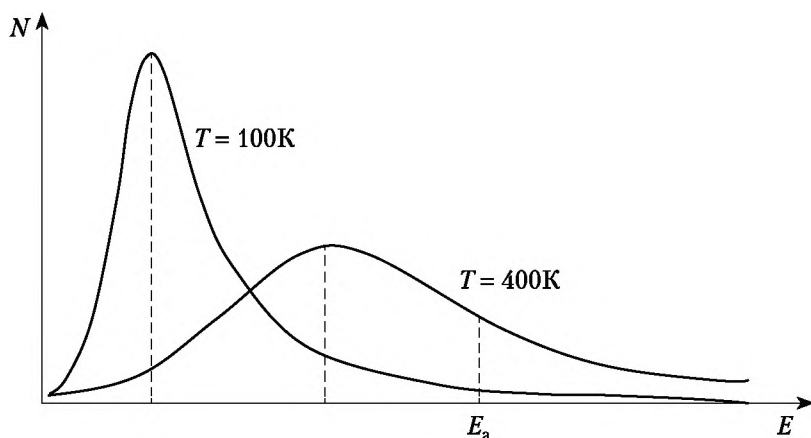


Рис. 3.8. Распределение молекул по кинетической энергии при разных температурах

Для вычисления энергии активации определяют константу скорости при нескольких температурах и строят график функции $\ln k - 1/T$. Далее находят тангенс угла наклона получаемой прямой линии, равный E_a/R .

Для случая, когда определены константы скорости k_1 и k_2 при двух значениях температуры T_1 и T_2 , применяется специальная форма уравнения Аррениуса

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (3.15)$$

Пример 3.4

Вычислим температурные коэффициенты Вант-Гоффа γ при 298 и 310°C для реакции с энергией активации $E_a = 51,2$ кДж/моль. Обсудим результат.

Решение. Надо вспомнить правило Вант-Гоффа: у большинства химических реакций скорость увеличивается в два — четыре раза при повышении температуры на каждые 10 градусов. Коэффициент γ в этой задаче будет отношением констант скорости под логарифмом с интервалами температуры в 10 градусов и серединой интервалов при заданных температурах. Делаем подстановку и вычисляем:

$$\ln \gamma_1 = \frac{51,2 \cdot 1000}{8,314} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{303} \right); \gamma_1 = 2,0;$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{51,2 \cdot 1000}{8,314} \left(\frac{1}{305} - \frac{1}{315} \right); \gamma = 1,9.$$

Оказалось, что при стандартной температуре температурный коэффициент $\gamma = 2$ соответствует энергии активации около 51 кДж/моль. Температурный коэффициент не постоянен и понемногу уменьшается с ростом температуры.

Задание 3.1

Вычислите энергию активации для реакции с температурным коэффициентом $\gamma = 4$ при стандартной температуре.

В настоящее время детально разработана теория активированного комплекса, в которой переходное состояние реагирующих частиц на максимуме потенциальной кривой рассматривается в качестве неустойчивой молекулы с характерными для нее значениями энтальпии активации (обозначается ΔH^\ddagger) и энтропии активации (обозначается ΔS^\ddagger). Энтальпия активации меньше энергии активации приблизительно на 5 кДж. Энтропия активации характеризует упорядоченность активированного комплекса и входит в виде сомножителя $e^{\Delta S^\ddagger/R}$ в предэкспоненциальный множитель.

В заключение параграфа обратим внимание на следующее. Как вытекает из уравнения (3.15), долю активных соударений и константу скорости химической реакции можно увеличить двумя способами: 1) повышением температуры; 2) уменьшением энергии активации, при условии что эта величина, характеризующая реакцию, поддается уменьшению. Это действительно возможно при применении катализаторов.

3.6. Ферментативный катализ

Увеличение скоростей реакций дополнительно вводимыми в систему веществами, называемыми *катализаторами*, представляет собой специфическое химическое явление, так как в его основе находятся химические реакции между реагентами и катализаторами. Применение катализаторов часто оказывается более действенным и менее рискованным фактором, чем повышение температуры. Роль катализа заключается не только в ускорении реакции, но и в целенаправленном получении заданного продукта из нескольких возможных с теми же реагентами. В биологических системах, не терпящих значительного изменения температуры, катализ — почти единственный фактор контроля над скоростями реакций.

Катализатор, участвуя в реакции, открывает для нее путь, по которому процесс идет значительно быстрее, так как в переходных состояниях на этом пути энергия активации ниже. Каталитические реакции относятся к последовательно-параллельным. Их скорость зависит от констант, соответствующих каталитическому и некаталитическому пути, и от концентрации катализатора (рис. 3.9).

Две основные разновидности катализа — гетерогенный и гомогенный. При гомогенном катализе реагенты и катализатор находятся в одной фазе. При гетерогенном катализе катализатор представляет собой твердое вещество, на поверхности которого идет реакция с газообразными или растворенными реагентами. По химической природе катализаторы могут принадлежать к любым классам веществ — кислотам, основаниям, оксидам,

солям, металлам. Самый обширный класс катализаторов составляют белки, которые в качестве катализаторов называются *ферментами*, или *энзимами* (греч. ἐν ζῆμει, лат. *fermentum* — закваска). Реагенты в ферментативном катализе принято называть *субстратами*.

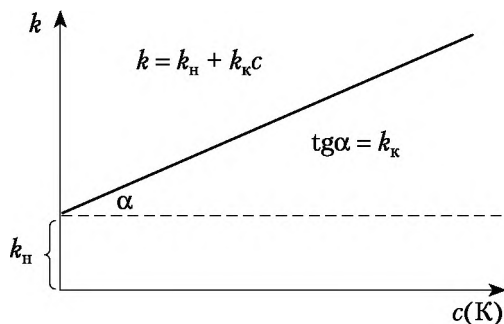


Рис. 3.9. Зависимость константы скорости от концентрации катализатора

Ферментативному катализу присущи характерные особенности всех каталитических процессов, но обнаруживаются и принципиально важные отличия. К общим закономерностям относятся следующие:

- ферменты увеличивают скорость реакции, но не смещают химическое равновесие;
- ферменты ускоряют те реакции, которые могут самопроизвольно протекать в данных условиях;
- несамопроизвольная реакция, сопряженная с самопроизвольной, также протекает при участии ферментов;
- скорость ферментативной реакции зависит от температуры и концентраций реактантов (субстрата и фермента).

К специфическим особенностям ферментативных реакций относятся следующие:

- ферменты — это единственная разновидность веществ, которые синтезируются в живой природе специально как катализаторы;
- ферменты отличаются более высокой, чем обычные катализаторы, избирательностью к субстратам. Часто фермент ускоряет только одну биохимическую реакцию или достаточно узкую группу родственных реакций;
- ферменты действуют стереоспецифически, ускоряя синтез только одного из возможных пространственных изомеров;
- ферменты проявляют активность в ограниченном интервале температуры — ниже температуры денатурации данного белка;
- активность фермента зависит от pH среды; у каждого фермента есть оптимальное значение pH, при котором активность максимальна;
- многие ферменты действуют только при активировании коферментами — низкомолекулярными молекулами и ионами;
- ферменты могут находиться в растворе (цитозоль, пищеварительные соки) или быть встроенными в клеточные мембраны;
- активность фермента может зависеть от концентрации продукта реакции.

Рассмотрим подробнее типичный механизм ферментативного катализа, описываемый уравнением Михаэлиса — Ментен. Эти исследователи, Л. Михаэлис и М. Ментен, в 1913 г. опубликовали работу, в которой показано, что скорость ферментативной реакции сначала увеличивается по 1-му порядку при увеличении концентрации субстрата S , но при дальнейшем увеличении $c(S)$ выходит на постоянное значение v_{\max} (рис. 3.10). Для объяснения этой зависимости был предложен следующий механизм.

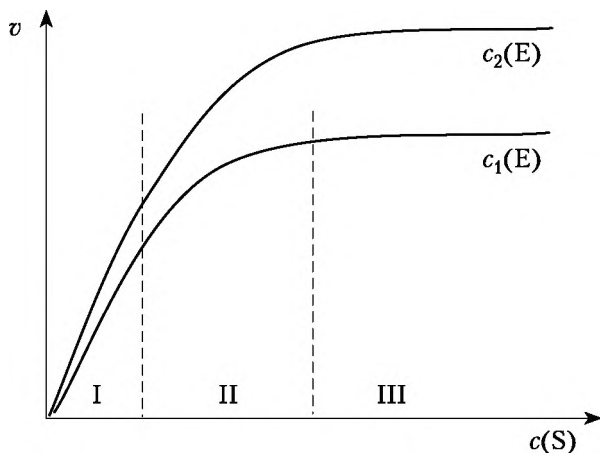
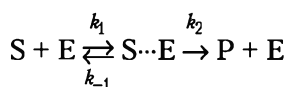


Рис. 3.10. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата

Ферментативная реакция состоит из двух стадий. Субстрат и фермент сначала по обратимой реакции образуют так называемый фермент-субстратный комплекс, в котором происходит преобразование молекулы субстрата. Комплекс может распасться на исходные молекулы или на молекулы продукта реакции P и фермента. Молекула фермента участвует в очередном цикле превращения:



Напишем кинетические уравнения для образования конечного продукта и фермент-субстратного комплекса:

$$v = \frac{dc(P)}{dt} = k_2 c(S \cdots E); \quad (3.16)$$

$$\frac{dc(S \cdots E)}{dt} = k_1 c(S) c(E) - k_{-1} c(S \cdots E) - k_2 c(S \cdots E). \quad (3.17)$$

Общая (начальная) концентрация фермента обычно во много раз меньше концентрации субстрата, так как фермент — высокомолекулярное вещество. Концентрация свободного фермента

$$c(E) = c_0(E) - c(S \cdots E). \quad (3.18)$$

В стационарном состоянии $\frac{dc(S\cdots E)}{dt} = 0$; тогда

$$k_1 c(S)c(E) - k_{-1} c(S\cdots E) - k_2 c(S\cdots E) = 0. \quad (3.19)$$

Подставляем выражение (3.18) в формулу (3.19):

$$K_1 c(S)[c_0(E) - c(S\cdots E)] - k_{-1} c(S\cdots E) - k_2 c(S\cdots E) = 0. \quad (3.20)$$

В уравнении (3.20) раскрываем квадратные скобки и преобразуем для нахождения концентрации фермент-субстратного комплекса $S\cdots E$:

$$c(S\cdots E) = \frac{k_1 c_0(E)c(S)}{k_2 + k_{-1} + k_1 c(S)}.$$

Делением числителя и знаменателя на k_1 получаем

$$c(S\cdots E) = \frac{c_0(E)c(S)}{\frac{k_2 + k_{-1}}{k_1} + c(S)}. \quad (3.21)$$

Выражение в знаменателе $\frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}$, обозначаемое символом K_M , называется *константой Михаэлиса*.

Подставляем полученное выражение в уравнение (3.16):

$$v = \frac{dc(P)}{dt} = \frac{k_2 c_0(E)c(S)}{K_M + c(S)}. \quad (3.22)$$

Для ряда ферментов определены значения констант. Например, при разложении перекиси водорода каталазой $k_2 = 1,25 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$; $K_M = 0,025 \text{ моль/л}$.

При малой концентрации субстрата ($c(S) \ll K_M$) величина $c(S)$ не играет существенной роли в знаменателе уравнения (3.22), и реакция имеет первый порядок по субстрату:

$$v = \frac{k_2}{K_M} c_0(E)c(S). \quad (3.23)$$

При большой концентрации субстрата ($c(S) \gg K_M$) уже константа K_M не влияет на величину знаменателя, и тогда сокращается $c(S)$ в числителе и знаменателе. Это означает, что реакция идет по нулевому порядку относительно субстрата. Скорость становится максимальной при данной концентрации фермента:

$$V_{\max} = k_2 c_0(E). \quad (3.24)$$

При подстановке $c(S) = K_M$ в уравнение (3.22) после преобразований получается, что константа Михаэлиса K_M равна концентрации субстрата при скорости реакции, равной половине от максимальной.

Максимальная скорость зависит от концентрации фермента и не зависит от концентрации субстрата. Таким образом, при увеличении концентрации

субстрата порядок реакции изменяется от первого (область I на рис. 3.10) до нулевого (область III).

На примере кинетики ферментативных процессов обнаруживается, какими необычными могут оказаться кинетические уравнения для сложных химических реакций.

3.7. Ингибирование химических реакций

Ингибированием называется явление торможения химических реакций под действием ингибиторов, т.е. веществ, специально добавляемых в различные продукты и материалы для предотвращения нежелательных химических изменений. Ингибирование иногда называют отрицательным катализом. Однако в механизмах катализа и ингибирования нет ничего общего.

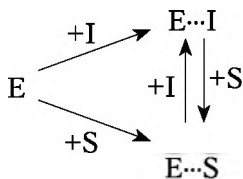
Различают ингибирование цепных и каталитических реакций. В цепных реакциях ингибитор реагирует с активными свободными радикалами, обрывая цепи и предотвращая разветвление цепей. Такие ингибиторы применяются для стабилизации полимерных материалов и пищевых жиров. Ненасыщенные жиры постепенно реагируют с активными радикалами кислорода, присутствующими в воздухе, и становятся непригодными в пищу. Ингибиторы, применяемые для замедления окисления, называются *антиоксидантами*. Примером пищевого антиоксиданта является пропилловый эфир галловой кислоты $C_6H_2(OH)_3(COOC_3H_7)$.

Особой разновидностью ингибиторов являются ингибиторы коррозии. Эти вещества образуют на поверхности металла мономолекулярный слой продукта, предотвращающий воздействие факторов среды. Примером является чернение стальных поверхностей.

В гетерогенном катализе ингибиторы блокируют активные центры катализаторов. При частичном блокировании уменьшается скорость каталитической реакции, а при полном блокировании реакция прекращается. Известны каталитические яды. Это вещества, полностью приводящие катализатор в негодность. Реагенты предварительно очищают от примесей каталитических ядов.

Ингибирование играет особо важную роль в ферментативных процессах. Ферменты не должны непрерывно нарабатывать продукт. Временами активность того или иного фермента должна быть понижена. Тогда начинают действовать механизмы ингибирования ферментов.

Конкурентное (изостерическое) ингибирование — молекула ингибитора I образует связь с активным центром фермента, мешая связыванию субстрата S. Концентрация фермент-субстратного комплекса понижается, и скорость ферментативной реакции уменьшается:



Однако при большой концентрации субстрат полностью вытесняет молекулы ингибитора, в результате чего достигается та же самая максимальная скорость. При конкурентном ингибировании увеличивается константа Михаэлиса. Роль такого ингибитора может выполнять продукт реакции. Если при участии фермента значительно повышается концентрация продукта, то он, занимая активный центр, препятствует образованию комплекса $E \cdots S$ и приостанавливает дальнейшее образование собственных молекул.

Возможно также взаимодействие разных молекул не с активным центром фермента, а с другими участками его молекулы. Эти молекулы не имеют структурного сходства с субстратом. При таком воздействии на фермент также может понижаться его активность. Этот вид ингибирования называется *неконкурентным*, или аллостерическим. Независимо от концентрации субстрата такой ингибитор сохраняет связь с ферментом. Он может связываться как со свободной молекулой фермента, так и с фермент-субстратным комплексом. Для обратимого неконкурентного ингибирования характерно уменьшение максимальной скорости реакции при постоянстве константы Михаэлиса.

Такие воздействия на фермент следует иметь в виду в случаях заболеваний, в которых проявляется понижение активности фермента. Не исключается и ингибирующее действие субстрата на активность данного фермента. Легко себе представить, что субстрат связывается не только с активным центром фермента, но и с каким-то еще участком этой молекулы, становясь ингибитором.

Фермент, имеющий аллостерический центр, участвующий в изменении его активности, называют регуляторным, или аллостерическим. Такие ферменты автоматически управляют биохимическими процессами клетки.

Неконкурентное ингибирование может быть как обратимым, зависящим от концентрации ингибитора, так и необратимым в случае образования прочной связи $E \cdots I$. Ядами для ферментов, а следовательно, и для организма могут быть ионы тяжелых металлов (Cd^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Tl^+ и др.), окислители, сильные донорные молекулы.

Вопросы и задания для самостоятельной работы

- 3.1. Дайте определения простых и сложных химических реакций.
- 3.2. Дайте определения гомофазных и гетерофазных химических реакций.
- 3.3. Что подразумевается под кинетическим фактором химических реакций?
- 3.4. От каких факторов зависит скорость гомогенных реакций?
- 3.5. От каких факторов зависит скорость гетерогенных реакций?
- 3.6. В чем различия закона действующих масс в химическом равновесии и кинетике?
- 3.7. Что называется молекулярностью реакции? Какие существуют разновидности реакций по молекулярности?

3.8. Что называется частным порядком реакции и порядком кинетического уравнения?

3.9. Как соотносятся порядок и молекулярность в случаях простых и сложных реакций?

3.10. В чем сущность явления катализа?

3.11. Есть ли сходство механизмов катализа и ингибирования?

3.12. Почему константы скорости могут иметь разные размерности?

3.13. В чем физический смысл сомножителей A и $\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ в уравнении Аррениуса?

3.14. Концентрация H_2O_2 в эксперименте при определенных условиях изменялась следующим образом:

t , ч	0	1	2	3	4	5
c , ммоль/л	240	170	121	85	60	42

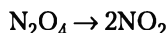
Определите порядок реакции.

3.15. Концентрация пропионовой кислоты в реакции этерификации (см. гл. 11) с этанолом при определенных условиях изменялась следующим образом:

t , мин	0	10	30	70	150
c , моль/л	0,68	0,35	0,17	0,086	0,043

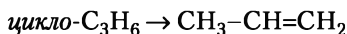
Определите порядок реакции.

3.16. Для реакции



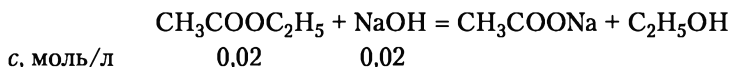
известны кинетические параметры: $A = 1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $E_a = 54,4 \text{ кДж/моль}$. Вычислите константу скорости при стандартной температуре и укажите порядок реакции.

3.17. Для реакции изомеризации



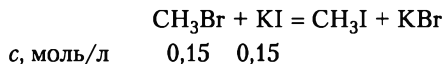
известны кинетические параметры: $A = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $E_a = 272,8 \text{ кДж/моль}$. Вычислите константу скорости при температуре 450 и 460°C и температурный коэффициент скорости. Укажите порядок реакции.

3.18. Вычислите скорость реакции гидролиза сложного эфира при указанных концентрациях:



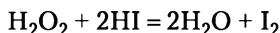
Константа скорости $k = 0,085 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (25°C). Как изменится скорость реакции при разбавлении раствора равным объемом воды?

3.19. Вычислите период полупревращения реакции замещения при указанных концентрациях:



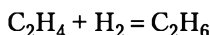
Константа скорости $k = 7,6 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ (25°C). Вычислите концентрации исходных веществ через 40 мин.

3.20. В реакции



скорость пропорциональна концентрациям H_2O_2 и HI , а константа скорости $k = 0,015 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (20°C). Найдите начальную скорость реакции при смешивании 80 мл раствора с концентрацией $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,05 \text{ моль/л}$ и 20 мл раствора с концентрацией $c(\text{HI}) = 0,75 \text{ моль/л}$.

3.21. Реакция гидрирования этилена



характеризуется энергией активации $E_a = 180,5 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta_r H^\circ = -136,4 \text{ кДж/моль}$. Рассчитайте энергию активации обратной реакции.

3.22. Константа скорости гидролиза пестицида фенулона $k = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ (18°C , $\text{pH} = 8,8$). За какое время концентрация понизится от исходной $0,05 \text{ моль/л}$ до предельно допустимой $1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$?

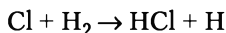
3.23. Для реакции разложения иодоводорода определены следующие значения константы скорости:

$250^\circ\text{C} - 1,54 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;

$350^\circ\text{C} - 8,52 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Вычислите константу скорости при 300°C .

3.24. В цепной реакции водорода с хлором имеется промежуточная радикальная реакция



для которой известны константа скорости $k = 9,6 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (25°C) и энергия активации $19,1 \text{ кДж/моль}$. За какое время концентрация свободных радикалов Cl уменьшится в 10 раз в газе с давлением водорода 10 Па и концентрацией радикалов $1 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$ при -50°C ?

3.25. При изучении ферментативной реакции при постоянной концентрации фермента получена следующая зависимость скорости от концентрации субстрата S :

$c(S)$	моль \cdot л $^{-1}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
v	моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$	1,6	2,8	3,55	4,1	4,45	4,7	4,8	4,8

Определите константу Михаэлиса K_M .

Глава 4

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Изучив содержание главы 4, студент должен:

знать

- способы выражения концентрации растворов;
- факторы, влияющие на растворимость веществ;
- физические свойства растворов — осмос и осмотическое давление, изменение давления пара растворителя и температур замерзания и кипения в зависимости от концентрации;

- сущность и причины электролитической диссоциации;
- понятия о сильных и слабых электролитах;
- физико-химические свойства растворов электролитов;

уметь

- выражать концентрацию раствора разными способами;
- охарактеризовать растворимость вещества в конкретном растворителе;
- охарактеризовать свойства раствора заданного вещества;

владеть навыками

- расчета осмотического давления и температуры замерзания и кипения растворов, в том числе электролитов;
 - расчета степени диссоциации слабого электролита;
 - расчета активности сильных электролитов и их ионов в растворах;
 - определения природы раствора (слабый электролит, сильный электролит, неэлектролит).
-

4.1. Природа растворов

Растворы — это самые распространенные в природе системы. Это ясно уже из того, что всегда имеющиеся в веществах примеси распределяются в них, образуя растворы.

Раствор — это конденсированная (жидкая или твердая) гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов, состав которой можно непрерывно изменять в определенных пределах.

Под непрерывным изменением состава подразумевается, что доли компонентов могут принимать любые значения в пределах растворимости вещества.

Количественной мерой растворимости является доля, или концентрация, вещества в его насыщенном растворе.

Встречается ограниченная растворимость, $s(B)$ (B — растворенное вещество), когда вещество B образует насыщенный раствор, и неограниченная растворимость, когда доля растворенного вещества может принимать все значения от 0 до 1. В этом случае употребляют понятие «смешиваемость».

Практически, в том числе в медицине, особенно широко применяются жидкие растворы. Преимущества растворов, обеспечивающие их широкое применение, состоят в следующем:

- в жидких растворах химические реакции протекают в объеме, и поэтому все растворенное вещество доступно для химического превращения;
- растворы имеют собственные физические свойства, отличные от свойств индивидуальных веществ;
- химическая активность вещества в растворе изменяется в зависимости от его концентрации;
- вещество в растворе можно очищать от нерастворимых примесей фильтрованием;
- вещество в растворе легко дозировать бюретками, пипетками, шприцами.

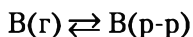
Термодинамика растворения. Возможность образования раствора с достаточно высокой концентрацией вещества определяется энтальпийным и энтропийным факторами. Сравним переход хлорида калия в газообразное состояние и растворение его в воде при 298 К. В обоих случаях происходит разрушение кристаллической структуры с затратой энергии ($\Delta H^\circ > 0$) и возрастание неупорядоченности ($\Delta S^\circ > 0$):

	ΔH° кДж/моль	ΔS° Дж/(моль · К)	ΔG° кДж/моль
$\text{KCl(тв)} \rightarrow \text{KCl(г)}$	+221,9	+156,5	+175,2
$\text{KCl(тв)} \rightarrow \text{KCl(ақ)}$	+16,9	+76,4	-6,0

Энтропийный фактор благоприятствует обоим процессам, причем при испарении энтропия возрастает сильнее. Но при испарении процесс контролируется энтальпийным фактором — много энергии затрачивается на разрушение кристаллической структуры. При обычной температуре ΔG° положительно, процесс не идет. При образовании раствора происходит гидратация ионов соли. Выделяющаяся энергия в значительной мере компенсирует энергию разрушения кристаллической структуры, и процесс в этом случае контролируется энтропийным фактором. Изменение энергии Гиббса становится отрицательным, и эта соль хорошо растворима в воде.

При теоретическом рассмотрении растворов вводится понятие *идеальных растворов* — это такие растворы, в которых энергии взаимодействия между всеми видами частиц одинаковы: $E(A-A) = E(B-B) = E(A-B)$. При образовании идеальных растворов имеет место аддитивность объемов: объем раствора равен сумме объемов взятых веществ. Смесь воды и спирта — явно не идеальный раствор, так как наблюдается уменьшение объема смеси $V(\text{H}_2\text{O}) + V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) > V(\text{раствор})$. К идеальным растворам наиболее близки вещества, состоящие из молекул, в которых имеются изотопы некоторого элемента, например $^1\text{H}_2\text{O}$ и $^2\text{H}_2\text{O}$ (D_2O).

Растворимость газов. Все газы растворяются в жидкостях. Рассмотрим закрытую систему, состоящую из жидкости А и газа В (рис. 4.1). На границе раздела фаз устанавливается равновесие



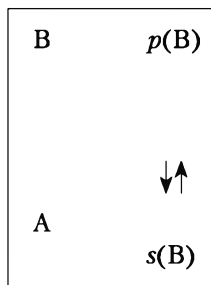


Рис. 4.1. Равновесие на поверхности раздела фаз газ В — жидкость А

Применим ЗДМ для химического равновесия:

$$\frac{\tilde{c}(B)}{\bar{p}(B)} = K.$$

Так как $\tilde{c}(B) \equiv s(B)$, получаем уравнение

$$s(B) = K\bar{p}(B). \quad (4.1)$$

На основе этого равенства формулируется **закон Генри**: *растворимость газа в жидкости пропорциональна давлению газа над поверхностью жидкости*.

Часто приходится рассматривать растворимость некоторого газа, содержащегося в газовой смеси. Если считать, что состояние такой смеси близко к идеальному газу, то каждый газ растворяется независимо от других газов в соответствии со своим парциальным давлением (**закон Генри — Дальтона**). Формула принимает следующий вид:

$$\tilde{c}(B_i) = K_i p(B_i), \quad (4.2)$$

где B_i — любой газ в смеси.

В качестве количественной характеристики растворимости газа удобен объемный коэффициент растворимости K_V , численно равный объему газа, растворяющегося в 1 л жидкости при данной температуре. При этом давление не влияет на K_V , но влияет на растворимость газа, выраженную в моль/л, так как один и тот же объем содержит количество вещества газа, пропорциональное давлению. Различают плохо растворимые газы с объемными коэффициентами растворимости много меньше единицы ($K_V \ll 1$, для кислорода $K_V = 0,031$; для азота $K_V = 0,016$ при 25°C), умеренно растворимые газы, когда K_V не сильно отличается от единицы ($\text{CO}_2 - K_V = 0,83$; $\text{H}_2\text{S} - K_V = 2,5$ при 25°C) и хорошо растворимые газы, когда $K_V \gg 1$ (аммиак — $K_V = 534$; $\text{HCl} - K_V = 275$ при 25°C).

Растворимость газов зависит от природы растворителя, и в частности от присутствия в растворе электролитов. Знаменитый отечественный физиолог И. М. Сеченов, изучая физиологию дыхания, установил, что растворимость газов уменьшается при повышении концентрации электролита по следующему закону:

$$\lg \frac{s(B)_{\text{вода}}}{s(B)_{\text{эл}}} = kc_{\text{эл}}, \quad (4.3)$$

где $s(B)_{\text{вода}}$ — растворимость газа в воде; $s(B)_{\text{эл}}$ — растворимость в растворе электролита; $c_{\text{эл}}$ — концентрация электролита в данном растворе. Эта зависимость носит название **закона Сеченова**.

4.2. Коллигативные свойства растворов

Коллигативными называют свойства растворов, которые не зависят от природы растворенного вещества, а зависят только от концентрации свободно движущихся растворенных частиц (молекул, ионов). Эти свойства называют также *осмотическими*.

Давление пара растворителя над растворами. Над жидкостью в замкнутом объеме образуется пар, достигающий состояния насыщения. Давление насыщенного пара увеличивается при повышении температуры. Атмосферный воздух в зависимости от соотношения реального давления водяного пара и давления насыщенного пара при данной температуре может быть в той или иной мере сухим или влажным.

В случае индивидуальной жидкости A давление насыщенного пара при данной температуре постоянно. Чем ниже температура кипения жидкости, тем выше давление пара при одинаковой температуре. Если в замкнутый объем помещен разбавленный раствор нелетучего вещества (углеводы, мочевины и др., рис. 4.2), то над ним устанавливается несколько пониженное давление пара. Зависимость понижения давления пара от состава раствора принимает наиболее простой вид, если состав выражать в мольных долях X :

$$X(A) = \frac{n(A)}{n(A) + n(B)}; \quad X(B) = \frac{n(B)}{n(A) + n(B)}. \quad (4.4)$$

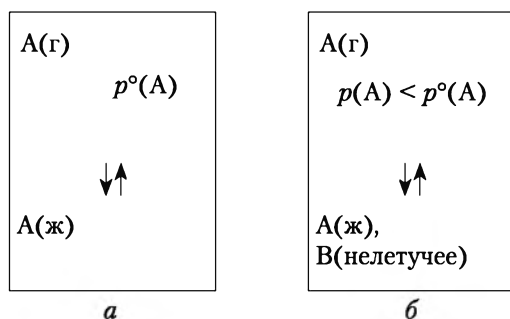


Рис. 4.2. Равновесие жидкость — пар:

a — с чистой жидкостью; b — с раствором нелетучего вещества.

Для разбавленных растворов выполняется соотношение, называемое **первым законом Рауля**:

$$p(A) = p^0(A)X(A). \quad (4.5)$$

При наличии растворенного вещества уменьшается химический потенциал растворителя (вспомните формулу $\mu = \mu^0 + RT \ln c$), вследствие чего равновесие смещается в направлении конденсации (понижения давления пара), так как при исходном давлении пара $p^0(A)$ его химический потенциал окажется выше, чем $\mu(A)$ в растворе.

Разность $p^0(A) - p(A)$ называется *понижением давления пара жидкости над раствором*, $\Delta p(A)$. Используя это понятие, зависимость можно представить следующим образом:

$$\frac{\Delta p(A)}{p^0(A)} = X(B). \quad (4.6)$$

На основе этого уравнения **первый закон Рауля** формулируется так: *относительное понижение давления пара растворителя над раствором по сравнению с индивидуальным растворителем равно мольной доле растворенного вещества*.

Следствием понижения давления пара будет следующее явление. Если под стеклянным колпаком поместить два сосуда с водой и каким-либо водным раствором, то вода в виде пара будет постепенно переноситься из сосуда с чистой водой в раствор. Если помещены два раствора с разными концентрациями, то перенос растворителя в виде пара будет идти до выравнивания концентраций.

Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов. Здесь нельзя не вспомнить, как в морозы снег и лед тают на дорогах при обработке химическими реагентами. В этом и проявляется понижение температуры замерзания. Понять эти два явления проще всего, рассматривая изменение химического потенциала жидкости при повышении температуры (рис. 4.3).

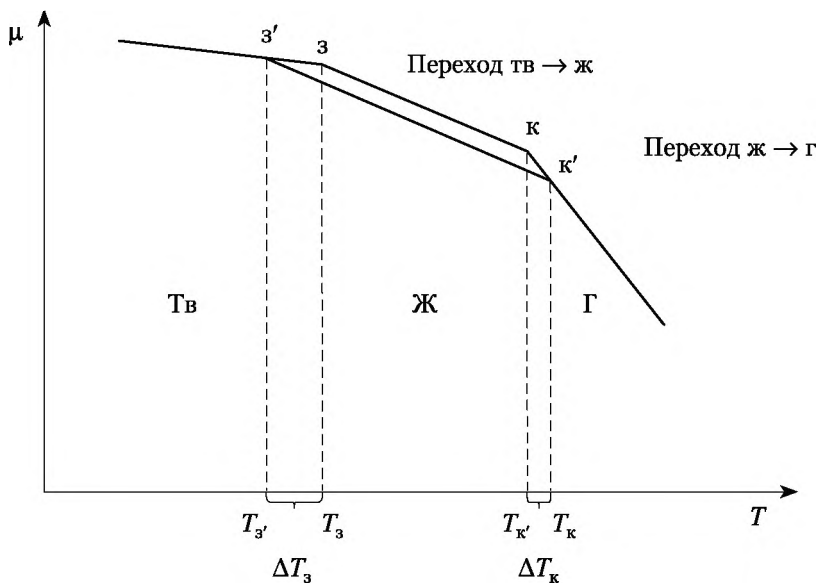


Рис. 4.3. Зависимость химического потенциала вещества от температуры

Согласно определению,

$$\mu = \frac{\Delta H - T\Delta S}{n},$$

химический потенциал индивидуального вещества понижается с ростом температуры. При фазовых переходах $тв \rightarrow ж$ и $ж \rightarrow г$ энтропия растет без изменения температуры, вследствие чего наклон линий становится круче. Вещество в жидком состоянии существует на температурном интервале от T_3 до T_k (линия $з-к$). Когда вместо индивидуальной жидкости берется раствор, то химический потенциал жидкости понижается, и линия $з'-к'$, соответствующая химическому потенциалу раствора, проходит ниже, захватывая больший температурный интервал. Равновесие раствор — кристаллы растворителя устанавливается при более низкой температуре, а равновесие раствор — газообразный растворитель — соответственно, при более высокой температуре. Иначе говоря, у раствора понижена температура замерзания и повышена температура кипения. При повышении концентрации растворенного вещества линия раствора $з'-к'$ проходила бы ниже, что означало бы дальнейшее понижение T_3 и повышение T_k . Из графика следует, что для данной жидкости $\Delta T_3 > \Delta T_k$.

Зависимость ΔT_3 и ΔT_k от концентрации называется **вторым законом Рауля**: *понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора по сравнению с индивидуальным растворителем пропорционально концентрации растворенного вещества*.

Для того чтобы представить зависимости в наиболее простой форме, введем еще один способ выражения концентрации — моляльную концентрацию.

Моляльная концентрация c_m численно равна количеству растворенного вещества, приходящемуся на 1 кг (1000 г) растворителя:

$$c_m = \frac{m(B) \text{ г} \cdot 1000 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1}}{M(B) \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot m(A) \text{ г}} = \frac{1000m(B)}{M(B)m(A)} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}. \quad (4.7)$$

Теперь можно написать уравнения для закона Рауля:

$$\Delta T_3 = Kc_m, \text{ или } \Delta T_3 = K \frac{1000m(B)}{M(B)m(A)}. \quad (4.8)$$

$$\Delta T_k = Ec_m, \text{ или } \Delta T_k = E \frac{1000m(B)}{M(B)m(A)}. \quad (4.9)$$

Коэффициенты K и E представляют собой константы растворителя и называются, соответственно, *криометрической* и *эбулиометрической* константой. Так, для воды $K = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $E = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$. Константы других жидкостей приведены в табл. 4.1. Значениями констант подтверждается, что ΔT_3 больше, чем ΔT_k .

Задание 4.1

Вычислите ΔT_3 и T_3 раствора 3,2 г серы (S_8) в 100 г бензола.

Таблица 4.1

Константы некоторых жидкостей при нормальном давлении

Вещество	$t_{\text{зам}}, ^\circ\text{C}$	Криометрическая постоянная, $\text{K} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Эбулиометрическая постоянная, $\text{K} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$
Вода	0	1,86	100	0,513
Этанол	-114,14	—	78,29	1,23
Диоксан	-45	4,63	106,1	3,01
Диэтиловый эфир	-116,2	—	34,5	2,20
Уксусная кислота	16,64	3,63	117,9	3,22
Циклогексан	6,59	20,8	80,73	2,92
Бензол	5,495	5,07	80,09	2,64
Нитробензол	5,7	6,879	210,9	5,2
Хлороформ	-63,41	—	61,717	3,80
Камфора	178,8	37,8	207,4	—

Из формул закона Рауля следует, что точное определение ΔT_z (ΔT_k) для раствора, приготовленного из точно известных масс растворителя и растворенного вещества, позволяет вычислить молярную массу вещества в растворе. Значения ΔT должны быть определены с точностью до 0,01 К. Для этого сконструированы специальные термометры.

4.3. Осмос

К коллигативным свойствам растворов относится осмос. Явление осмоса постоянно наблюдается в природе. Восстановление тонуса увядших растений при поливе водой — это результат осмоса.

Осмозом называется явление самопроизвольного переноса растворителя через полупроницаемую мембрану из чистого растворителя в раствор или из раствора с меньшей концентрацией растворенного вещества в раствор с большей концентраций.

Под свойством полупроницаемости подразумевается, что мембрана пропускает только молекулы растворителя и не пропускает более крупные частицы растворенного вещества. Полупроницаемыми мембранами являются клеточные мембраны (внешние и внутренние) и разнообразные искусственные пленки и керамики.

В системе с мембраной, разделяющей раствор и растворитель, диффузия растворителя через мембрану идет с большей скоростью из растворителя в раствор, так как в растворе концентрация растворителя меньше. Результатом являются перенос растворителя и увеличение объема раствора. От этого возрастает тургор (напряженное состояние) клеток. Осмос демонстрируется на приборе осмометре (на рис. 4.4 показана принципиальная схема осмометра без соблюдения масштаба по высоте).

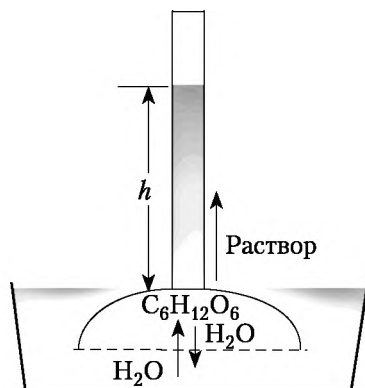


Рис. 4.4. Прибор для наблюдения осмоса

В перевернутую воронку, закрытую мембраной (пунктирная линия), помещается раствор (взят пример глюкозы). Воронку погружают в сосуд с водой. Вода, проникающая в раствор в результате осмоса, увеличивает объем раствора, и он начинает подниматься по трубке вверх. Возникает гидростатическое давление столба жидкости. При достижении некоторой высоты столба подъем жидкости прекращается, устанавливается осмотическое равновесие. Гидростатическое давление столба жидкости становится равным движущей силе осмоса, которая называется *осмотическим давлением*, $p_{\text{осм}}$. Раствор, свободно помещенный в сосуде, реального осмотического давления не производит. Осмотическое давление проявляется по мере приближения системы к осмотическому равновесию. Например, эритроцит, помещенный в воду или раствор с недостаточной концентрацией, постепенно раздувается, мембрана натягивается. Прочность ее недостаточна, чтобы выдержать равновесное осмотическое давление, и в какой-то момент клетка лопается. Происходит *лизис* (в случае кровяных клеток — гемолиз).

Явления, наблюдаемые в осмометре, наглядно подтверждают, что за счет самопроизвольного физико-химического процесса может совершаться работа. В данном случае это работа против силы тяжести. При достижении равновесия работа уже не совершается, о чем говорилось ранее.

Проведем следующий мысленный эксперимент: поместим в воронку осмометра раствор глюкозы выше уровня равновесия. Под давлением столба жидкости вода из раствора начнет проходить через мембрану в чистую воду в чашке. Система придет в равновесие, когда гидростатическое давление снова станет равно осмотическому давлению. Процесс, наблюдавшийся в этой системе, называется обратным осмосом.

Обратный осмос — это переход растворителя через мембрану из раствора в чистый растворитель под действием приложенного давления, превышающего осмотическое давление.

Обратный осмос применяется для опреснения воды и концентрирования растворов.

Количественное изучение осмоса позволило установить закон осмотического давления, называемый **законом Вант-Гоффа**: *осмотическое дав-*

ление разбавленного раствора пропорционально его концентрации и температуре.

Коэффициентом пропорциональности является универсальная газовая постоянная:

$$p_{\text{осм}} = cRT. \quad (4.10)$$

Принимая во внимание, что $c = \frac{n}{V}$, можно написать уравнение, совпадающее с уравнением состояния идеального газа:

$$p_{\text{осм}} = \frac{n}{V}RT, \text{ или } p_{\text{осм}}V = nRT. \quad (4.11)$$

Поэтому известна и такая формулировка закона Вант-Гоффа: осмотическое давление раствора при параметрах состояния n , V и T равно газовому давлению при таких же параметрах состояния. Осмотическое давление идеального раствора никак не зависит от его качественного состава, остается одинаковым для водных и не водных растворов.

Применяя закон Вант-Гоффа в форме равенства (4.11), можно быстро оценивать осмотическое давление. Например, если в 1 л раствора при 0°C содержится 1 моль вещества, то раствор аналогичен 1 молю газа, сжатому от объема 22,4 л до 1 л. При этом давление повысится в 22,4 раза, т.е. до 22,4 атм (1269 кПа). Вообще, осмотическое давление даже для сильно разбавленных растворов имеет достаточно большие значения, поддающиеся измерению. Если бы в осмометре, показанном на рис. 4.4, находился раствор глюкозы с концентрацией 0,001 моль/л, то жидкость в трубке поднялась бы приблизительно на 25 см. Понижение температуры замерзания этого раствора составило бы всего $0,002^\circ\text{C}$. Точно измерить столь малое понижение температуры значительно труднее.

Осмотические измерения имеют существенное значение в медицинской диагностике и терапии. Одним из твердых правил инъекционных процедур является недопустимость введения в кровеносные сосуды дистиллированной воды. Вода смешивается с кровью, понижается осмотическое давление плазмы, и в эритроциты начинает поступать вода. Может начаться гемолиз. При патологических состояниях, сопровождающихся усиленным выделением воды, осмотическое давление плазмы крови может повышаться, что приводит к временной потере воды клетками. Это явление называется *плазмолизом*. Пределы изменения осмотического давления плазмы крови в норме составляют 730–780 кПа при физиологической температуре.

Пример 4.1

Имеется раствор глюкозы с массовой долей 0,5% (плотность 1,0001 кг/л). Рассчитаем его осмотическое давление при 20°C и температуру замерзания.

Решение. Для применения формул $p_{\text{осм}} = cRT$ и $\Delta T_z = K_{\text{см}}$ следует вычислить молярную и моляльную концентрации и найти в таблице криометрическую постоянную воды. Последняя равна $1,86 \text{ K} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$. Для расчетов возьмем мысленно 1 л раствора ($\rho = 1,0001 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$); масса его составит 1,0001 кг. Очевидно, что при такой плотности, почти не отличающейся от плотности воды, молярная и моляльная концентрации будут различаться незначительно.

Масса глюкозы в растворе

$$m(B) = 1000,1 \text{ г} \cdot 0,5\%/100\% = 5,0005 \text{ г.}$$

Количество вещества глюкозы ($M = 180,155 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) составляет

$$n = 5,0005 \text{ г}/180,155 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,02776 \text{ моль.}$$

Теперь можно вычислить концентрации:

$$c = 0,02776 \text{ моль}/1 \text{ л} = 0,02776 \text{ моль}/\text{л};$$

$$c_m = 0,02776 \text{ моль} \cdot 1000 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1}/(1000,1 \text{ г} - 5,0005 \text{ г}) = 0,02789 \text{ моль}/\text{кг.}$$

Уточненный расчет показал, что в данном случае разбавленного водного раствора различие между молярной и моляльной концентрациями проявляется в третьей значащей цифре, причем оно обусловлено уменьшением содержания воды за счет присутствия растворенного вещества. Вычисляем осмотическое давление и температуру замерзания:

$$p_{\text{осм}} = 0,02776 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 8,31 \text{ кПа} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot (273,15 + 20) \text{ К} = 67,5 \text{ кПа};$$

$$\Delta T_3 = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 0,02789 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} = 0,0519 \text{ К (также и в } ^\circ\text{С)};$$

$$T_3 = 0^\circ\text{С} - 0,0519^\circ\text{С} = -0,0519^\circ\text{С.}$$

В практических исследованиях и измерениях приходится работать с растворами сложного состава (различные биологические жидкости). На основе осмометрии и криометрии (эбулиометрии) такие растворы можно охарактеризовать суммарными значениями концентрации, которые называются *осмолярность* и *осмоляльность*. Их единицы измерения записывают в виде осмоль/л и осмоль/кг.

Возвращаясь к последнему примеру, можно сказать, что если бы некий раствор имел $p_{\text{осм}} = 67,5 \text{ кПа}$ и $\Delta T_3 = 0,0519 \text{ К}$, то его осмолярность равнялась бы 0,0277 осмоль/л, а осмоляльность, соответственно, 0,0279 осмоль/кг. При этом о качественном составе раствора нельзя было сказать ничего определенного, так как осмотическое давление и понижение температуры замерзания — коллигативные свойства.

4.4. Растворы электролитов

Электрическая проводимость растворов известна с XVIII в., но долгое время этот факт не воспринимался как доказательство постоянного присутствия в растворе заряженных частиц. Заряды, переносящие электричество, как можно предполагать, возникают и перемещаются под действием приложенной разности потенциалов. Когда С. Аррениус выдвинул теорию электролитической диссоциации (1887), большинство современных ему ученых категорически отвергали существование свободных ионов. В качестве основного аргумента, доказывающего реальность ионов в растворах, Аррениус рассматривал не сам факт электрической проводимости, а характер зависимости проводимости от концентрации электролита.

Рассмотрим основные понятия, относящиеся к электрической проводимости. Непосредственно измеряют электрическое сопротивление раствора

электролита в ячейке с платиновыми электродами в виде прямоугольных пластинок со стороной 1–2 см. Проводником оказывается раствор между электродами (рис. 4.5).

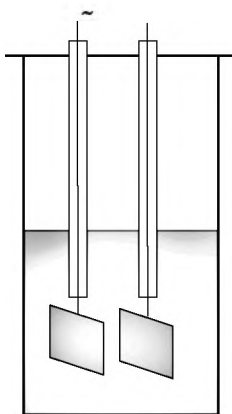


Рис. 4.5. Ячейка для измерения сопротивления электролита

Проводимостью L называется обратная величина электрического сопротивления R . Сопротивление пропорционально удельному сопротивлению проводника ρ и его длине l и обратно пропорционально площади сечения S . Удельная электрическая проводимость κ (читается: каппа) численно равна проводимости электролита, заключенного между электродами площадью 1 см^2 и находящимися на расстоянии 1 см . Основные формулы:

$$R = \rho \frac{l}{S}; L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l}; L = \kappa \frac{S}{l}.$$

Удельная электрическая проводимость зависит от числа ионов в единице объема и их подвижности. Для более точной характеристики свойств электролита и сравнения различных электролитов между собой используется *эквивалентная электропроводность* Λ , определяемая как отношение удельной электропроводности к молярной концентрации эквивалента:

$$\Lambda = \frac{1000 \kappa}{c \left(\frac{1}{z} X \right)} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (4.12)$$

Множитель $1000 \text{ см}^3 \cdot \text{л}^{-1}$ введен в формулу потому, что концентрация выражается в моль/л. Физический смысл понятия Λ можно уяснить следующим образом: это проводимость объема раствора, в котором заключено количество электролита, способное образовать ионы с суммарным зарядом $F = 96\,485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ как для положительных, так и для отрицательных ионов; при этом весь раствор находится между пластинами электродов, имеющих необходимую площадь и с расстоянием между ними 1 см .

Эквивалентная электропроводность тоже зависит от концентрации электролита по двум причинам.

1. Притяжение между ионами тормозит их движение в электрическом поле, вызывая кажущееся уменьшение концентрации. При сильном («бесконечном») разбавлении раствора действие этого эффекта ослабевает, и эквивалентная электропроводность постепенно приближается к максимальному значению Λ_{∞} .

2. Некоторая доля электролита может находиться в растворе в молекулярном состоянии, в результате чего реальное количество ионов резко уменьшается и электропроводность оказывается ниже, чем при распаде всех молекул. При разбавлении раствора равновесие смещается в направлении образования ионов, и эквивалентная электропроводность приближается к максимальному значению Λ_{∞} .

В эквивалентную электропроводность дают свой вклад как катионы, так и анионы в соответствии с их подвижностью. Максимальная электрическая проводимость электролита вычисляется по закону Кольрауша как сумма предельных молярных электрических проводимостей катионов и анионов, λ_+ и λ_- (табл. 4.2):

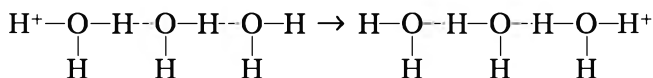
$$\Lambda_{\infty} = \lambda_+ + \lambda_- \quad (4.13)$$

Таблица 4.2

**Предельные молярные электрические проводимости
некоторых ионов (25°C)**

Ион	$\lambda, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	Ион	$\lambda, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$
H ⁺	349,65	F ⁻	55,4
Li ⁺	38,66	Cl ⁻	76,31
Na ⁺	50,08	Br ⁻	78,1
K ⁺	73,48	1/2SO ₄ ²⁻	80,0
NH ₄ ⁺	73,5	1/2CO ₃ ²⁻	69,3
1/2Mg ²⁺	53,0	CH ₃ COO ⁻	40,9
1/2Ca ²⁺	59,47	HCO ₃ ⁻	44,5
1/2Fe ²⁺	54	1/2HPO ₄ ²⁻	57
1/3Fe ³⁺	68	H ₂ PO ₄ ⁻	36
C ₂ H ₅ (CH ₃) ₃ N ⁺	40,5	1/4P ₂ O ₇ ²⁻	96
OH ⁻	198	1/5P ₃ O ₁₀ ⁵⁻	109
NO ₃ ⁻	71,42	Лактат	38,8

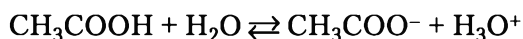
Среди данных таблицы обращают на себя внимание высокие значения λ ионов H⁺ и OH⁻. Особая подвижность этих ионов объясняется эстафетным механизмом проводимости, когда движется в электрическом поле не ион как таковой (H₃O⁺ или OH⁻), а протон, необычайно быстро перемещающийся от одной частицы к другой при участии молекул воды, соединенных водородными связями:



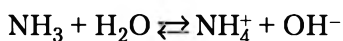
Все жидкие среды организма человека содержат электролиты и имеют хорошую электрическую проводимость. Однако у белково-липидных мембран клеток проводимость низкая, и они могут быть отнесены к полупроводникам. Как внешняя, так и внутренняя поверхности мембран граничат с электролитами, в результате чего мембрана выполняет роль изолятора между обкладками конденсатора, а удельное сопротивление тканей относительно постоянного тока оказывается довольно высоким — до 100 кОм · м. Повреждения клеточной структуры, сопровождающиеся частичным разрушением мембран, вызывают снижение удельного сопротивления. В случае воздействия на ткань переменного тока сопротивление зависит от его частоты: при увеличении частоты сопротивление уменьшается. Сопротивление (проводимость) тканей связано со свойствами как мембран, так и межклеточных жидкостей. Измерения электрической проводимости тканей применяются в диагностике.

Механизмы образования ионов. Образование ионов в растворах электролитов является результатом ионизации. *Ионизация* — это процесс образования свободных ионов. Разновидностями ионизации являются:

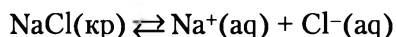
- перенос протонов от молекул кислот к молекулам воды:



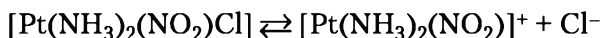
- перенос протонов от молекулы воды к молекуле основания:



- растворение веществ с ионными кристаллическими структурами:



- диссоциация молекул на ионы:



Фактически диссоциация молекул является относительно редким процессом и наблюдается преимущественно в комплексных соединениях. На практике продолжается употребление терминов «диссоциация» и «степень диссоциации», предложенных Аррениусом, для всех видов ионизации.

Степень диссоциации (ионизации) α называется отношение концентрации той части вещества, которая находится в виде ионов, к общей концентрации вещества:

$$\alpha = \frac{c_d}{c_0}. \quad (4.14)$$

Степень диссоциации может быть определена через эквивалентную электропроводность:

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_{\infty}}, \quad (4.15)$$

где Λ_c — эквивалентная электропроводность при данной концентрации c .

Степень диссоциации зависит от концентрации и всегда увеличивается при разбавлении раствора. Для сравнения силы электролитов по степени диссоциации обычно берут растворы с концентрацией 0,1 моль/л.

Различают истинную степень диссоциации ($\alpha_{\text{ист}}$), являющуюся результатом установления равновесия между молекулами и ионами, и кажущуюся степень диссоциации ($\alpha_{\text{каж}}$), связанную с межионным торможением. Оба механизма действуют одновременно у всех электролитов. По преобладанию одного из них различают сильные и слабые электролиты.

4.5. Сильные и слабые электролиты

Сильные электролиты характеризуются кажущейся степенью диссоциации более 90% при истинной степени диссоциации, близкой к 100%. Их эквивалентная электропроводность относительно мало зависит от концентрации и редко оказывается ниже $100 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Такое поведение характерно для большинства солей, некоторых кислот и оснований.

У слабых электролитов истинная степень диссоциации значительно меньше единицы. Концентрация ионов в их растворах невелика, и межионное взаимодействие решающей роли не играет. При разбавлении раствора слабого электролита равновесие смещается в направлении образования ионов, в результате чего эквивалентная электропроводность увеличивается. Практически в качестве слабых электролитов часто встречаются кислоты и основания. Вследствие высоких ионных проводимостей H^+ и OH^- Λ_c слабого электролита при достаточном разбавлении становится больше, чем Λ_c сильного (табл. 4.3). Типы сильных и слабых электролитов приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.3

Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации для двух электролитов разного типа

c , моль/л	Λ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	
	KCl	CH_3COOH
1	108,9	1,65
0,1	126,0	5,2
0,01	138,7	16,2
0,001	144,1	49,0
0,0001	146,1	134,3
0,00001	146,4	277,2
$\rightarrow 0$	149,8	390,5

Сильные и слабые электролиты

Класс электролита	Сильные электролиты	Слабые электролиты
Соли	Большинство солей. Практически все соли с однозарядными катионами	Галогениды некоторых металлов (HgCl_2 , HgBr_2); соли многоосновных органических кислот с двух- и трехзарядными катионами
Кислоты	HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_3 , HMnO_4 , HSO_3CF_3	Остальные слабые
Основания	Гидроксиды элементов групп IA ($\text{Li} - \text{Fr}$) и IIA ($\text{Ca} - \text{Ra}$). Холин (основание) $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NO}^+\text{OH}^-$	Остальные слабые
Комплексные соединения	Имеющие внешнюю сферу	Не имеющие внешней сферы

Все разновидности процессов ионизации связаны с затратой энергии на увеличение расстояний между электрическими зарядами разного знака. Эти эндотермические процессы возможны только при участии растворителя — среды, окружающей молекулы и ионы растворенных веществ. Из всех обычных растворителей вода в наибольшей мере способствует ионизации. Каждый ион в растворе окружен гидратной оболочкой. Катионы непосредственно взаимодействуют с отрицательно заряженными атомами кислорода воды, а анионы — с положительно заряженными атомами водорода. В растворах сильных электролитов лишь небольшая часть имеющихся ионов соединяется между собой, образуя ионные пары. Это неустойчивые, быстро распадающиеся комплексы. Препятствием соединению катионов и анионов в незаряженные частицы является также уменьшение силы притяжения электрических зарядов в среде растворителя. Вода имеет диэлектрическую проницаемость $\epsilon = 81$ и во столько же раз уменьшает силу притяжения между ионами.

Ионизация слабых электролитов. Слабые электролиты образуют ионы обратимо в соответствии с законом действующих масс. Равновесие распада частицы на два иона подчиняется закону разведения Оствальда (следствие ЗДМ для равновесия), устанавливающему зависимость между константой диссоциации и степенью диссоциации.

Пусть в растворе устанавливается равновесие



В состоянии равновесия имеются равные концентрации катионов и анионов, которые можно выразить через степень диссоциации и общую концентрацию. Концентрация недиссоциированного вещества равна разности между общей концентрацией и концентрацией диссоциированного вещества:

	KA	K^+	A^-
\bar{c} , моль/л	$c - \alpha c$	αc	αc

Применяем ЗДМ:

$$K_d = \frac{c(K^+) \cdot c(A^-)}{c(KA)} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{c - \alpha c},$$

где K_d — константа диссоциации.

Окончательно получаем

$$\frac{c\alpha^2}{1 - \alpha} = K_d. \quad (4.16)$$

Это уравнение выражает **закон разведения Оствальда**. Оно применимо к разным обратимым процессам распада исходной частицы на две частицы. Чаще всего это слабые кислоты и основания. Некоторые комплексные соединения (Ca^{2+} -этилендиаминтетраацетат) также распадаются на центральный атом и один сложный лиганд. Уравнение закона Оствальда позволяет вычислять степень диссоциации при известной константе диссоциации и концентрации вещества.

При степени диссоциации $\alpha < 0,1$ знаменатель принято округлять до единицы и проводить расчеты по приближенной формуле

$$c\alpha^2 \approx K_d,$$

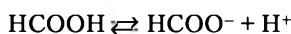
следовательно,

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_d}{c}}. \quad (4.17)$$

Пример 4.2

Рассчитаем степень диссоциации муравьиной кислоты в растворе с концентрацией 0,03 моль/л ($K_d(\text{НСООН}) = 1,79 \cdot 10^{-4}$). Рассчитаем также концентрации ионов.

Решение. Кислота диссоциирует по уравнению



Для сравнения результатов проведем расчет по основной и приближенной формулам:

а) $\frac{0,003\alpha^2}{1 - \alpha} = 1,79 \cdot 10^{-4}$; $\alpha = 0,0744$ (7,44%);

б) $0,03\alpha^2 = 1,79 \cdot 10^{-4}$; $\alpha = 0,0772$ (7,72%).

Расхождение между результатами вычисления 0,3%. В расчетах степени диссоциации такая точность достаточна.

Вычислим концентрации ионов:

$$c(\text{H}^+) = c(\text{НСОО}^-) = \alpha c = 0,03 \cdot 0,0744 = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

4.6. Растворы сильных электролитов

В растворах сильных электролитов межионное взаимодействие является главной причиной кажущегося уменьшения концентрации ионов.

Есть аналитическая (обычная) концентрация электролита, которую вычисляют исходя из состава раствора и его плотности. В физико-химиче-

ских свойствах раствора проявляется кажущаяся или эффективная концентрация, называемая *активностью*, a . Математически она выражается произведением аналитической концентрации на коэффициент активности f :

$$a = fc, \quad (4.18)$$

где $f < 1$.

По мере разбавления раствора значение f увеличивается и приближается к единице, а активность a — к концентрации c .

Основная задача теории сильных электролитов заключается в вычислении или экспериментальном определении коэффициентов активности разных электролитов и отдельных ионов.

Экспериментальному определению поддается только активность и, соответственно, коэффициенты активности электролитов, но не отдельных ионов. В табл. 4.5 приведены коэффициенты активности при разных концентрациях для нескольких биологически важных сильных электролитов. Из этих данных следует, что при повышении концентрации электролитов коэффициенты активности уменьшаются, причем более быстро идет уменьшение активности электролитов с многозарядными ионами. При больших концентрациях возможно возрастание коэффициентов активности вследствие недостаточного количества воды для гидратации ионов. Взаимосвязь между коэффициентами активности электролита $K_a A_b$ и составляющих его ионов дается уравнением

$$f(K_a A_b) = \sqrt[a+b]{f^a(K)f^b(A)}. \quad (4.19)$$

Таблица 4.5

Коэффициенты активности некоторых электролитов

c_m	KCl	NaCl	HCl	CaCl ₂	Na ₂ SO ₄	K ₂ HPO ₄
0,001	0,965	0,965	0,965	0,888	0,886	0,964
0,002	0,951	0,952	0,952	0,851	0,846	0,950
0,005	0,927	0,928	0,929	0,787	0,777	0,924
0,010	0,901	0,903	0,905	0,727	0,712	0,896
0,020	0,869	0,872	0,876	0,664	0,637	0,859
0,050	0,816	0,822	0,832	0,577	0,529	0,793
0,100	0,768	0,779	0,797	0,517	0,446	0,730
0,200	0,717	0,734	0,768	0,469	0,366	0,652
0,500	0,649	0,681	0,759	0,444	0,268	0,529
1,000	0,604	0,657	0,811	0,495	0,204	0,422
2,000	0,573	0,668	1,009	0,784	0,155	—

Для разбавленных водных растворов ($c < 0,01$ моль/л) коэффициенты активности ионов вычисляются по формуле, имеющейся в теории сильных электролитов Дебая — Хюккеля:

$$\lg f = -0,5z^2\sqrt{I}, \quad (4.20)$$

где 0,5 (более точное значение — 0,509) — коэффициент для водных растворов при 298,15 К; z — заряд иона; I — так называемая *ионная сила* раствора, определяемая как половина суммы произведений концентраций ионов на квадраты их зарядов:

$$I = \frac{1}{2} \sum cz^2. \quad (4.21)$$

Раствор может содержать несколько веществ электролитов. Суммирование должно производиться по всем имеющимся ионам.

Пример 4.3

Рассчитаем ионную силу растворов CaCl_2 ($c = 0,0033$ моль/л) и NaCl ($c = 0,01$ моль/л).

Решение. Без комментариев подставим числовые значения в формулы:

$$I(\text{CaCl}_2) = 0,5(0,0033 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,0033 \cdot 1^2) = 0,01;$$

$$I(\text{NaCl}) = 0,5(0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01.$$

Следует обратить внимание на то, что в случае электролита с однозарядными ионами ионная сила совпадает с концентрацией. В случае электролита с двухзарядным ионом то же значение I достигается при вдвое меньшей концентрации. Если бы данные электролиты одновременно содержались в растворе при тех же концентрациях, то ионная сила составила бы 0,02. Если же смешать эти растворы, то ионная сила остается без изменения.

Практически коэффициенты активности редко вычисляют по формуле Дебая — Хюккеля. Их находят по таблицам (табл. 4.6) для конкретного иона в зависимости от ионной силы раствора.

Таблица 4.6

Коэффициенты активности f ионов в водных растворах

Ионы	Ионная сила раствора, I								
	0,0005	0,001	0,01	0,02	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0
H^+	0,98	0,97	0,91	0,90	0,87	0,81	0,80	0,79	0,85
NH_4^+ , Ag^+ , K^+ , Li^+ , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^-	0,98	0,96	0,90	0,87	0,75	0,67	0,62	0,55	0,44
OH^- , F^- , ClO_4^-	0,98	0,96	0,90	0,87	0,76	0,68	0,63	0,56	0,46
Na^+ , H_2PO_4^-	0,98	0,96	0,90	0,87	0,77	0,73	0,70	0,67	0,63
Pb^{2+} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , HPO_4^{2-}	0,90	0,87	0,66	0,62	0,36	0,29	0,25	0,22	0,18
Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} , S^{2-}	0,90	0,87	0,67	0,63	0,38	0,30	0,26	0,24	0,20
Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}	0,90	0,87	0,68	0,64	0,41	0,33	0,28	0,25	0,21
Mg^{2+} , Be^{2+}	0,91	0,87	0,69	0,65	0,45	0,37	0,34	0,28	0,23

Ионы	Ионная сила раствора, I								
	0,0005	0,001	0,01	0,02	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0
PO_4^{3-}	0,80	0,73	0,40	—	0,10	—	—	—	—
$\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$	0,80	0,74	0,45	—	0,18	—	—	—	—

Пример 4.4

Вычислим активности ионов в растворе CaCl_2 ($c = 0,0033$ моль/л).

Решение. Ионная сила раствора вычислена выше. Коэффициенты активности находим в табл. 4.6 и вычисляем активности:

$$a(\text{Ca}^{2+}) = 0,68 \cdot 0,0033 = 0,00226 \text{ моль/л};$$

$$a(\text{Cl}^-) = 0,90 \cdot 0,0066 = 0,006 \text{ моль/л}.$$

4.7. Коллигативные свойства растворов электролитов

В растворах сильных электролитов содержится большее число кинетически независимых частиц по отношению к неэлектролиту с той же молярной концентрацией. Вследствие этого сильные электролиты (чаще всего соли) имеют осмотическое давление, повышение температуры кипения $\Delta T_{\text{к}}$ и понижение температуры замерзания $\Delta T_{\text{з}}$, в два и более раз превышающее значения, которые вычисляются по формулам законов Вант-Гоффа и Рауля. В формулы для растворов электролитов Вант-Гофф ввел так называемый изотонический коэффициент i :

$$\Delta T_{\text{з}}(\text{электролит}) = iKc_m; \quad (4.22)$$

$$\Delta T_{\text{к}}(\text{электролит}) = iE c_m; \quad (4.23)$$

$$p_{\text{осм}}(\text{электролит}) = icRT. \quad (4.24)$$

Изотонический коэффициент показывает, по существу, во сколько раз действительное число кинетически независимых частиц превышает число молекул в таком же объеме раствора неэлектролита с такой же концентрацией. Предельное значение изотонического коэффициента, которое достигается при сильном разбавлении раствора, равно целому числу, совпадающему с числом ионов, на которые распадается структурная единица электролита. Так, у хлорида натрия NaCl $i_{\infty} = 2$; у хлорида кальция CaCl_2 $i_{\infty} = 3$; у хлорида алюминия AlCl_3 $i_{\infty} = 4$. В растворах с достаточно высокой концентрацией изотонический коэффициент существенно меньше ожидаемого целого числа вследствие понижения активности электролитов. Фактически он является произведением числа ионов ν , на которые распадается структурная единица электролита, на коэффициент активности:

$$i = \nu f. \quad (4.25)$$

Пример 4.5

Вычислим изотонический коэффициент хлорида кальция при концентрации раствора 0,0033 моль/л.

Решение. В разобранный выше примере были определены активности ионов: $a(\text{Ca}^{2+}) = 0,00226$ моль/л; $a(\text{Cl}^-) = 0,006$ моль/л. Суммарная активность ионов составляет

$$a_{\text{сумм}} = 0,00226 + 0,006 = 0,00826 \text{ моль/л.}$$

Делим активность ионов на концентрацию соли, что и дает изотонический коэффициент:

$$i = \frac{0,00826}{0,0033} = 2,5.$$

Можно подойти к решению задачи и иначе, используя данные табл. 4.5. Для хлорида кальция даны коэффициенты активности при концентрациях 0,002 и 0,005 моль/кг (это практически совпадает с концентрацией в моль/л). Путем интерполяции находим коэффициент активности при $c = 0,0033$ моль/л: $f = 0,823$.

Хлорид кальция распадается на три иона. Вычисляем по уравнению (4.25):

$$i = 3 \cdot 0,823 = 2,47.$$

Небольшое расхождение ответов обусловлено погрешностями в определении коэффициентов активности.

Сильные электролиты (соли) являются необходимыми компонентами плазмы крови, создающими осмотическое давление в норме 730—780 кПа. Среди электролитов в организме человека в наибольшем количестве присутствует хлорид натрия. На его долю приходится около 93% осмотического давления плазмы. Другие соли и низкомолекулярные органические вещества дают еще около 6,5% общего осмотического давления. Оставшиеся 0,5% давления создают белки плазмы крови. Эту составляющую называют *онкотическим давлением*. Онкотическое давление проявляется в капиллярных сосудах тканей, где макромолекулы белков тормозят движение крови и создают перепад давления между артериальной и венозной сторонами капилляра.

Внутривенно можно вводить только растворы, изотоничные плазме крови. Простейшим из таких растворов является физиологический раствор хлорида натрия с массовой долей NaCl 0,9% ($\rho = 1,0047$ г/мл). Его молярная концентрация 154,7 ммоль/л.

Задание 4.2

На емкостях с физиологическим раствором хлорида натрия указывается теоретическая осмолярность 308 ммоль/л. Определите, учтен ли коэффициент активности электролита при расчете этого теоретического значения.

Применяются и более сложные рецептуры заменяющих плазму растворов, приближенные к минеральному составу плазмы. Например, в состав 1 л раствора «Лактасоль» входит 6,2 г NaCl, 0,3 г KCl, 0,16 г CaCl₂, 0,1 г MgCl₂ и 3,36 г Na(CH₃CH(OH)COO) (лактат натрия).

Вопросы и задания для самостоятельной работы

- 4.1. Какие свойства растворов называются коллигативными?
- 4.2. От каких факторов зависят коллигативные свойства растворов?
- 4.3. Является ли плотность раствора коллигативным свойством?
- 4.4. Каким будет давление пара воды при температуре 60°C над раствором, состоящим из 13,08 г сахарозы и 90 г воды? Давление насыщенного пара над водой при данной температуре $19,932\text{ кПа}$.
- 4.5. Найдите понижение температуры замерзания раствора 4 г нафталина в 100 г бензола. При какой температуре замерзает этот раствор?
- 4.6. Какие массы сахарозы следует растворить в 100 г воды, чтобы: а) раствор замерзал при $-0,1^{\circ}\text{C}$; б) раствор кипел при $100,1^{\circ}\text{C}$?
- 4.7. Раствор, состоящий из 10 г вещества и 200 г воды, замерзает при $-1,55^{\circ}\text{C}$. Рассчитайте молярную массу вещества.
- 4.8. Почему водный раствор глюкозы кипит при температуре выше 100°C , а водный раствор этанола — при температуре ниже 100°C ?
- 4.9. Установите индекс n в формуле ксилозы $(\text{CH}_2\text{O})_n$, водный раствор которой с массовой долей 1,96% замерзает при $-0,248^{\circ}\text{C}$.
- 4.10. Рассчитайте осмотическое давление раствора анилина с массовой концентрацией 3,1 г/л при температуре 21°C .
- 4.11. Какую молярную концентрацию должен иметь раствор молекулярного вещества при температуре 0°C , чтобы осмотическое давление было равно 1 атм?
- 4.12. Возьмите среднее значение осмотического давления крови и вычислите молярную концентрацию раствора глюкозы, изотоничного крови при температуре 37°C .
- 4.13. Опишите поведение эритроцитов при температуре 37°C в растворе глюкозы с массовой долей 2,1% (плотность 1,118 г/мл).
- 4.14. Растворы перечисленных ниже веществ содержат одинаковые массы вещества на 1 кг воды. У какого раствора максимальное понижение температуры замерзания: а) глюкоза; б) мочевины; в) сахароза; г) рибоза?
- 4.15. У каких пар растворов с концентрацией 0,001 моль/л осмотические давления одинаковы: а) рибоза и мочевины; б) NaCl и CaCl_2 ; в) глюкоза и HCl ; г) NaCl и KBr ?
- 4.16. Приведите важнейшие характеристики сильных и слабых электролитов.
- 4.17. Как зависит степень диссоциации от температуры?
- 4.18. Как повлияет на степень ионизации аммиака в растворе добавление: а) хлорида аммония; б) хлорида натрия?
- 4.19. В какой последовательности возрастает осмотическое давление растворов: а) HCl ; б) CaCl_2 ; в) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; г) KCl ; д) CH_3COOH при одинаковой молярной концентрации и прочих равных условиях?

4.20. У какого вещества наибольший изотонический коэффициент в сильно разбавленном растворе: а) нитрат алюминия; б) хлорид бария; в) сульфат железа(III)?

4.21. Рассчитайте степень диссоциации уксусной кислоты при ее концентрации 0,176 моль/л.

4.22. В двух растворах объемом 1 л содержится 6 и 0,06 г уксусной кислоты. Во сколько раз отличается степень диссоциации кислоты во втором растворе от первого?

4.23. При какой концентрации муравьиной кислоты степень диссоциации будет равна 10%?

4.24. Сравните ионную силу растворов хлорида натрия и хлорида кальция с концентрацией 0,15 моль/л.

4.25. Вычислите ионную силу раствора сульфата магния с концентрацией 0,1 моль/л.

4.26. Вычислите ионную силу раствора, содержащего в 1 л по 0,25 моль бромида калия и бромида кальция. Определите активности каждого из имеющихся в растворе ионов.

4.27. К 200 мл раствора с концентрацией $c(\text{KOH}) = 0,25$ моль/л добавили 300 мл раствора с концентрацией $c(\text{HCl}) = 0,5$ моль/л. Вычислите активность ионов водорода в полученном растворе.

4.28. Вычислите изотонический коэффициент и температуру замерзания раствора хлорида натрия с концентрацией 1 моль/кг с учетом коэффициентов активности.

4.29. Раствор какой кислоты имеет наибольшее осмотическое давление при концентрации 0,08 моль/л и прочих равных условиях: а) уксусной; б) щавелевой; в) муравьиной; г) пропионовой?

4.30. Расположите следующие растворы с массовыми концентрациями 12 г/л при одинаковой температуре в порядке увеличения осмотического давления: а) пропионовая кислота; б) щавелевая кислота; в) иодид кальция; г) хлорид магния.

4.31. Вычислите изотонический коэффициент раствора сульфата натрия при концентрации 0,05 моль/кг.

4.32. Раствор для инфузий «дисоль» содержит, как указано на этикетке, 2 г натрия уксуснокислого и 6 г натрия хлорида в 1 л воды. Теоретическая осмолярность 252 осмоль/л. Воспроизведите, как было получено это значение осмолярности. Как вы сами подошли бы к вычислению осмолярности?

Глава 5

КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

Изучив содержание главы 5, студент должен:

знать

- основные положения электронной теории кислот и оснований;
- избирательность взаимодействия жестких и мягких кислот и оснований;
- сущность протолитической теории кислот и оснований;
- классификацию кислот и оснований;
- классификацию протолитических реакций;
- логарифмическое представление констант и концентраций (рН, рК);
- значение кислот и оснований в медицине;
- характеристики и применение буферных растворов;

уметь

- рассчитывать концентрации ионов в растворах кислот и оснований;
- рассчитывать рН растворов;
- определять направление протолитических реакций;
- выбрать буферную систему в соответствии с поставленной задачей;

владеть навыками

- оценки кислотно-основного состояния систем;
 - правильного применения кислот и оснований.
-

5.1. Теории кислот и оснований

Класс явлений, относимых к области химии, можно свести к соединению атомов между собой, разрыву связей между атомами и перегруппировкам атомов. Это выглядит довольно просто. Но тщательное изучение этих процессов приводит к необходимости создания теорий, раскрывающих их сущность. С соединением атомов приходится сталкиваться сравнительно редко, главным образом в лабораторных экспериментах, потому что все атомы (кроме благородных газов) уже соединены между собой в условиях нашего обитания. Разъединение атомов происходит главным образом при очень сильном повышении температуры. Таким образом, самой широко распространенной группой явлений оказываются перегруппировки атомов — то, что мы встречаем в большинстве химических реакций.

Химические связи атомов — это результат понижения энергии валентных электронов до некоторого минимума при сближении атомов. При этом возникают электронные пары из неспаренных электронов, уже имевшиеся электронные пары смещаются от одного атома к другому, на атомах появляются частичные электрические заряды. Классификация химических реакций основана на особенностях электронных процессов.

Все реакции оказалось возможным разделить на два типа — окислительно-восстановительные и кислотно-основные.

Окислительно-восстановительные реакции характеризуются переносом разного числа электронов от одних атомов к другим и связанными с этим изменениями степеней окисления.

Кисотно-основные реакции объединить единой идеей оказалось труднее. Загадочные свойства кислот химики стремились объяснить не одно столетие, но первой успешной теорией явилась теория Аррениуса (1889), которую до настоящего времени изучают в школах. Следует учитывать, что теория Аррениуса появилась раньше теории строения атома и поэтому не могла полностью раскрыть природу кислот и оснований.

В чем причина того, что обширный тип реакций назван именно кислотно-основными реакциями? Кислоты представляют собой самый древний класс веществ, хотя в древности они не назывались классом. Просто они выдавали себя кислым вкусом. Способность воспринимать этот вкус является прямым указанием на особое значение кислот для живых организмов.

В 1920-х гг. в результате открытия субатомных частиц (пока только электронов и протонов) и утверждения в химии теории строения атома появляются новые теории кислот и оснований, делающие понятной сущность кислотно-основных взаимодействий в различных условиях. Эти теории не противоречат одна другой, а дополняют друг друга.

Самой универсальной теорией кислот и оснований является *электронная теория*, предложенная американским химиком Г. Льюисом (1926). Она с единых позиций охватывает все химические реакции, не сопровождающиеся изменением степеней окисления атомов. Обычные кислоты и основания, рассматриваемые в теории Аррениуса, в электронной теории становятся одной из разновидностей в обширной совокупности кислот и оснований.

Кислотой в теории Льюиса считается частица, содержащая атом, являющийся *акцептором* электронной пары. Такая частица называется также *электрофилом*. Основание — частица, в которой есть атом, являющийся *донором* электронной пары. Другое название такой частицы — *нуклеофил*. Таким образом, в основе кислотно-основного взаимодействия оказывается способность атомов к образованию химических связей по донорно-акцепторному механизму.

В общем виде кислоту обозначают как частицу со свободной орбиталью:

○А или просто А.

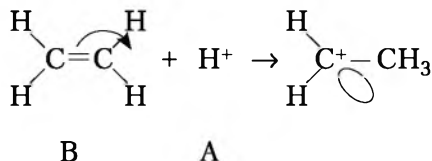
Основание обозначают как частицу с неподеленной электронной парой:

В: или просто В.

Свободные орбитали и неподеленные пары электронов необязательно имеются в основном состоянии реагентов, но могут возникать в ходе химического взаимодействия. В неопределенных соединениях роль свободной электронной пары может выполнять электронная пара π-связи.

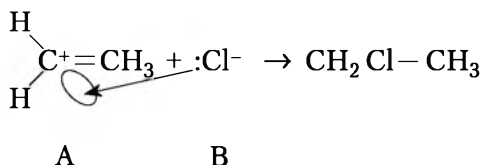
Кисотно-основные реакции могут иметь характер соединения, обмена, замещения. Представления электронной теории применимы как к неорганическим, так и к органическим веществам и реакциям. Рассмотрим пример — присоединение хлороводорода к этилену. Сначала ион водорода H^+

атакует атом углерода, притягивая наиболее подвижную пару электронов π -связи. Смещение π -электронов обозначают дугообразной стрелкой:



На этой стадии реакции молекула этилена играет роль основания, а ион водорода — кислоты. В образовавшейся частице (карбокатионе) атом углерода имеет свободную орбиталь и становится кислотой.

На второй стадии реакции к атому углерода в карбокатионе присоединяется анион хлора, имеющий неподеленные электронные пары. Карбокатион играет роль кислоты, а ион хлора — основания:



Из показанного схематически процесса присоединения хлороводорода к этилену следует, что на первой стадии молекула органического вещества реагирует как основание, а на второй стадии образовавшийся карбокатион — как кислота.

Электронная теория Льюиса широко применяется в химии комплексных соединений, так как связи между центральным атомом и лигандами образуются по донорно-акцепторному механизму. Центральный атом со свободными орбиталями — это кислота, лиганды с неподеленными электронными парами — основания. Здесь, однако, обнаруживается слабая сторона теории Льюиса. Это невозможность построения единой шкалы для силы льюисовских кислот и оснований. Например, комплекс бериллия с ионами фтора $[\text{BeF}_4]^{2-}$ более устойчив, чем комплекс меди $[\text{CuF}_4]^{2-}$. Это можно считать признаком более сильных кислотных свойств иона Be^{2+} по сравнению с ионом Cu^{2+} . Но если сравнить устойчивость аммиачных комплексов, то оказывается, что $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ более устойчив, чем $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Очевидно, что сила кислот изменяется в различной последовательности по отношению к разным основаниям. Иначе можно сказать, что наблюдается избирательность взаимодействия кислот с разными основаниями.

На электронной теории кислот и оснований основана концепция жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО), предложенная в 1960-х гг. Р. Пирсоном. Концепция ЖМКО позволяет прогнозировать избирательное взаимодействие льюисовских кислот и оснований.

Жесткие кислоты и основания — это ион, или центр (атом) в сложных частицах, имеющие малый радиус, трудно поляризующиеся (табл. 5.1).

Мягкие кислоты и основания — это частицы, имеющие кислотный или основной центр большого радиуса, легко поляризующиеся.

Классификация кислот и оснований Льюиса

Тип	Кислоты	Основания
Жесткие	H^+ (предельно жесткая), Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , H_2O , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+}	H_2O , OH^- , F^- , NO_3^- , CH_3COO^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , NH_3 , RNH_2
Мягкие	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg_2^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , Tl^{3+} , CH_3Hg^+ , Pt^{4+} , Bi^{3+} , Mo^{4+}	R_2S , RSH , RS^- , I^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, R_3P , CN^- , $R-NC$, CO , C_2H_4 , H^- , R^-
Промежуточные	Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}	NO_2^- , SO_3^{2-} , O_2 , Br^- , $C_2H_5NH_2$, C_5H_5N

В группах таблицы Менделеева сверху вниз наблюдается переход от жестких к мягким частицам. Например, среди галогенов F^- и Cl^- — жесткие основания, Br^- — промежуточное, а I^- — мягкое.

Значение этой классификации в следующем: *жесткие кислоты преимущественно образуют связи с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями.*

Мягкие частицы образуют между собой ковалентные связи, а жесткие — ионные.

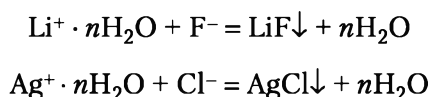
Самопроизвольные кислотно-основные реакции идут не только в направлении от сильных к слабым, но и от частиц, сочетающих жесткий центр с мягким, к частицам, сочетающим мягкий центр с мягким и жесткий центр с жестким.

В организме человека жесткие кислоты — Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , H^+ ; жесткие основания — OH^- , F^- , в меньшей степени Cl^- . Относительно мягкие кислоты — ионы *d*-элементов (медь, железо(II), кобальт, молибден и др.). Железо(II) мягче, чем железо(III). Мягкие основания — HS^- , RS^- , RSR . Токсичность ионов тяжелых металлов, ведущих себя как мягкие кислоты (таллий, ртуть, свинец), обусловлена их способностью образовывать связи с серой белков, где сера — мягкое основание. Это ведет к блокированию ферментативной активности.

В кислотно-основном взаимодействии наблюдается явление, названное *симбиозом*: мягкий лиганд смягчает жесткую частицу. Например, в соединении карбоангидразы с ионом цинка $KA-Zn^{2+}$ жесткая кислота Zn^{2+} связана с мягким основанием апоферментом карбоангидразы. Цинк в карбоангидразе присоединяет ионы галогенов, причем эти связи ослабевают в ряду $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$. В соединении H_2O-Zn^{2+} жесткая кислота Zn^{2+} связана с жестким основанием H_2O . Связи этой частицы с ионами галогенов ослабевают в обратной последовательности $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$.

Важна не только характеристика частицы как таковой, но и ее положение относительно воды как растворителя, в котором обычно и осуществляются интересующие нас превращения. Например, среди галогенов фтор отделен от хлора в ряду понижения жесткости располагающейся между ними водой (также и OH^-): $F^- > H_2O (OH^-) > Cl^- > Br^- > I^-$.

Отсюда возникают любопытные закономерности в растворимости. В рядах жесткости $\text{Ag}^+ < \text{H}_2\text{O} < \text{Li}^+$ и $\text{Cl}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{F}^-$. Поэтому идут реакции



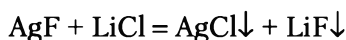
Растворимость галогенидов серебра следующая:

	AgF	$\gg \text{AgCl}$	$> \text{AgBr}$	$> \text{AgI}$
Растворимость, г/л:	170	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$

В обратной последовательности изменяется растворимость галогенидов лития:

	LiF	$\ll \text{LiCl}$	$< \text{LiBr}$	$\approx \text{LiI}$
Растворимость, г/л:	0,26	78,5	177	165

При смешивании растворов AgF и LiCl (или LiBr , LiI) происходит перегруппировка «жесткий с жестким», «мягкий с мягким», и образуются сразу два осадка:



5.2. Протолитическая теория кислот и оснований

Общая характеристика. Протолитическая теория была предложена Й. Брёнстедом и Т. Лоури в 1923 г. Из всех теорий, созданных после теории кислот и оснований Аррениуса, протолитическая теория наиболее близка к последней, представляет собой ее развитие в направлении уточнения понятий кислот и оснований и устранения некоторых других недостатков. В протолитической теории классы кислот и оснований не имеют такого принципиального значения, как в более ранних теориях. Рассматривается проявление кислотности и основности любыми веществами, независимо от принадлежности к какому-либо классу. В частности, все соли проявляют кислотные и основные свойства с перевесом в ту или иную сторону.

В протолитической теории особое значение имеет взаимодействие веществ с растворителем. Во взаимодействии веществ и проявляются их кислотно-основные свойства. Сущность кислотности состоит в способности частицы вещества (молекулы или иона) отдавать протон p^+ другой частице, которая, связывая протон, действует как основание. Определения очень простые:

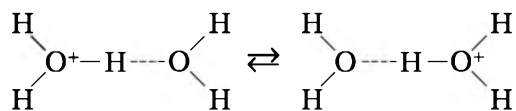
- кислота — донор протона;
- основание — акцептор протона.

В протолитической теории реакции кислот и оснований рассматриваются в *протонных* растворителях (вода, спирты, безводные кислоты, аммиак), которые и сами могут как присоединять, так и отдавать протон.

Самое существенное различие между протолитической теорией и теорией Аррениуса состоит в понимании природы водородного иона в рас-

творе. В теории Аррениуса это один из катионов с присущими ему свойствами, и в частности образующий молекулы воды при нейтрализации кислоты щелочью. В протолитической теории ион водорода или протон как свободная частица не рассматривается. Протон не похож на обычные металлические катионы, так как представляет собой субатомную микро-частицу с кажущимся радиусом 1 фм (10^{-15} м). У ближайшего к водороду катиона Li^+ , имеющего ядро и два электрона, радиус 68 пм ($6,8 \cdot 10^{-11}$ м), т.е. приблизительно в 10 тысяч раз больше, чем у протона. Из-за огромного различия в размерах и отсутствия электронов поведение протона не похоже на поведение катионов металлов. Протон легко перемещается от одной молекулы к другой. Однако подвижность протона, его способность к перемещению между молекулами проявляется главным образом в соединениях, в которых водород связан с самыми электроотрицательными атомами кислорода, азота и галогенов.

Протон от молекулы кислоты переносится на молекулу воды с образованием иона гидроксония H_3O^+ . В растворе он дополнительно гидратирован и присутствует в основном в виде частиц $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Это и есть те частицы, которые по традиции называют ионами водорода и записывают как H^+ . Негидратированный ион H_3O^+ (оксоний) обнаружен в кристаллогидратах кислот, например $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Согласно кристаллической структуре это перхлорат оксония $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$. Протон как свободная частица в растворе существовать не может. Водород, входящий в состав как молекул воды, так и ионов гидроксония, образует дополнительные водородные связи с окружающими молекулами воды. При небольших смещениях протона водородная связь переходит в ковалентную, а ковалентная — в водородную, и протон оказывается перенесенным к другой молекуле:



Перенос протона может происходить в длинной цепочке молекул. Этим объясняются особо высокая подвижность иона водорода и высокая электропроводность кислот (см. гл. 4). Это одна из самых быстрых химических реакций с константой скорости порядка $10^{10} - 10^{11}$ л · моль $^{-1}$ · с $^{-1}$. Протонируя различные молекулы, т.е. передавая им протон, гидроксоний резко повышает их химическую активность и поэтому оказывается одним из самых эффективных катализаторов. Концентрированные растворы сильных кислот, содержащие гидроксоний в высокой концентрации, при попадании на живую ткань вызывают гидролиз биополимеров и дезорганизуют клеточные процессы. Молекулы белков могут как принимать, так и отдавать протоны (протонироваться и депротонироваться). Эти процессы влияют на активность ферментов

Классификация кислот. В общем виде кислоту как донор протона обозначают символом НВ. Кислота может не иметь заряда (молекулярная кислота), но может быть как катионом, так и анионом. В табл. 5.2 приведены примеры кислот с разными зарядами. В качестве примеров оснований

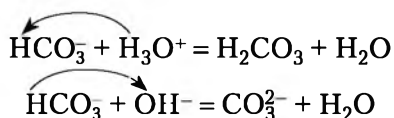
можно взять те же частицы, лишенные одного протона. Каждая частица, возникающая при потере протона многоосновной кислотой, в протолитической теории рассматривается как новая кислота. Например, из фосфорной кислоты H_3PO_4 получаются еще две кислоты H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} . В табл. 5.2 в скобках даны вещества, в состав которых входят электрически заряженные кислоты и основания. Все эти вещества относятся к классу солей, но в протолитической теории это не имеет значения. Для катионной частицы в качестве противоиона чаще всего берут Cl^- , а для анионной — Na^+ . Можно брать и другие анионы сильных кислот и катионы сильных оснований.

Таблица 5.2

Кислоты и основания в свете протолитической теории

	Молекулярные	Катионные	Анионные
Кислоты	HCl , HF , H_2SO_4 , CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{NH}_4^+(\text{NH}_4\text{Cl})$, $\text{RNH}_3^+(\text{RNH}_3\text{Cl})$	$\text{HSO}_4^-(\text{NaHSO}_4)$, $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$
Основания	NH_3 , RNH_2	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$)	$\text{OH}^-(\text{NaOH})$, $\text{O}^{2-}(\text{Na}_2\text{O})$, $\text{NH}_2^-(\text{NaNH}_2)$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$), $\text{Cl}^-(\text{NaCl})$, $\text{F}^-(\text{NaF})$, CH_3COO^- (NaCH_3COO), HSO_4^- (NaHSO_4)
Амфолиты	$\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, белки, H_2O	$\text{Al}(\text{OH})^{2+}(\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2)$	$\text{HCO}_3^-(\text{NaHCO}_3)$

Если вещество может (в зависимости от свойств второго реагента) как отдавать, так и связывать протон, то оно называется *амфолитом*. Амфолитами являются некоторые гидроксиды металлов, кислые и основные соли, аминокислоты, белки. Протонные растворители (в том числе вода) — также амфолиты. С кислотой амфолит реагирует как основание, а с основанием — как кислота:



Различают разновидности кислот по природе атома, с которым связан протон.

ОН-кислоты. Это самые многочисленны́е кислоты, образующиеся при соединении оксидов неметаллов с водой, органические карбоновые кислоты, фенолы, спирты и др.

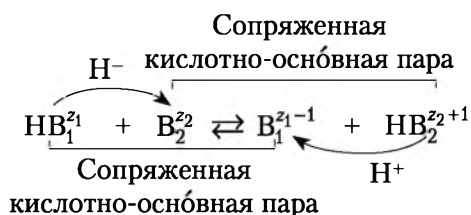
Галоген-Н-кислоты — практически важны, но немногочисленны, так как галогены одновалентны. Есть галоген-Н-кислоты среди комплексных соединений ($\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$).

SH-кислоты — слабые (H_2S , RSH). Имеют важное биологическое значение. Такой кислотой является кофермент-А. Кислотами являются также аналоги сероводорода — селеноводород и теллуrowодород.

СН, NH-кислоты — слабые кислотные свойства у веществ с этими группами возникают при сильном мезомерном эффекте. Как примеры можно назвать трифенилметан, циановодород и пиррол.

Протолитические реакции. Центральным понятием протолитической теории является *протолитическая реакция*. Это реакция переноса протона от кислоты к основанию. Первоначально было предложено так называть перенос протона от молекулы кислоты к молекуле растворителя. Прочие реакции переноса протона называли *прототропными*. В последнее время протолитическими называют любые реакции переноса протона.

После потери протона оставшаяся часть молекулы кислоты становится основанием. Вместе они составляют *сопряженную кислотно-основную пару*. Такие пары частиц записывают в виде дроби: HCl/Cl^- , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$, $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. В протолитической реакции участвуют две кислотно-основные пары:



На схеме реакции в левой части представлены кислота HB_1 с зарядом z_1 и основание B_2 с зарядом z_2 . В результате переноса протона появляется сопряженное основание B_1 с зарядом $z_1 - 1$ и сопряженная кислота HB_2 с зарядом $z_2 + 1$. Заряд z принимает значения у разных частиц от 0 до ± 2 , реже до ± 3 (PO_4^{3-} , Al^{3+}). Равновесие протолитической реакции смещено вправо, если кислота HB_1 сильнее, чем HB_2 . Можно говорить и о силе основания: равновесие смещено вправо, если основание B_2 сильнее, чем B_1 .

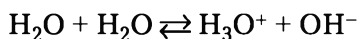
Вода как протонный растворитель. Кислоты и основания проявляют свои свойства во взаимодействии. В растворах роль второго партнера играет растворитель. В качестве протонного растворителя особенно важна вода. Она является единственным природным протонным растворителем (если не принимать во внимание холодные планеты, на которых может находиться жидкий аммиак). В обратимых протолитических реакциях вода играет роль основания по отношению к кислотам и роль кислоты по отношению к основаниям.

При выводе констант равновесия понадобится знать концентрацию воды, которая в разбавленных водных растворах может считаться постоянной. Концентрация воды вычисляется делением массы 1 л воды при 25°C на молярную массу¹:

$$c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{996,9 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}}{18,015 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 55,3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

¹ Обычно при расчете $c(\text{H}_2\text{O})$ берут округленные значения плотности и молярной массы воды, получая значение $c(\text{H}_2\text{O}) = 55,6 \text{ моль/л}$.

В воде устанавливается равновесие аутоионизации:



или упрощенно



при концентрациях ионов $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Это также концентрации ионов H_3O^+ (H^+) и OH^- в любом нейтральном водном растворе.

Применяем ЗДМ к равновесию и находим константу диссоциации воды:

$$K_d = \frac{\tilde{c}(\text{H}^+) \cdot \tilde{c}(\text{OH}^-)}{\tilde{c}(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-7}}{55,3} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

При расчетах чаще используется *ионное произведение воды*

$$K_w = \tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot \tilde{c}(\text{OH}^-) = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (25}^\circ\text{C)}.$$

Аутоионизация воды — эндотермический процесс, поэтому ионное произведение K_w увеличивается при повышении температуры (табл. 5.3).

Таблица 5.3

Ионное произведение воды при различных температурах

	Нормальные условия	Стандартные условия	Физиологические условия
T	273,15 К (0°C)	298,15 К (25°C)	310,15 К (37°C)
K_w	$1,1 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$2,4 \cdot 10^{-14}$
pK_w	14,94	14	13,62

Ионизацией воды обусловлено присутствие ионов гидроксония (ионов водорода, как говорят упрощенно) в водных растворах веществ любых классов, включая основания. Кислоты и основания смещают равновесие ионизации воды. В растворах кислот низка концентрация OH^- , в растворах оснований низка концентрация H_3O^+ , но оба вида ионов всегда присутствуют одновременно, причем произведение их концентраций постоянно. Поэтому состояние любого раствора можно охарактеризовать *водородным показателем* $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$. Реже применяется *гидроксидный показатель* $\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-)$. Для всех водных растворов при 298 К сумма

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (5.1)$$

Логарифмические выражения концентраций и констант удобны для быстрой записи; особенно важно, что некоторые свойства растворов линейно зависят от pH, а не от концентрации H^+ .

В нейтральном водном растворе $\text{pH} = -\lg 1 \cdot 10^{-7} = 7$. В кислых растворах $\text{pH} < 7$, в щелочных растворах $\text{pH} > 7$. Реальный диапазон изменения pH редко выходит за пределы 0—14. При изменении температуры точка нейтральности смещается.

Пример 5.1

Рассчитаем точку нейтральности при 37°C.

Решение. Возьмем из табл. 5.3 значение pK_w при заданной температуре: 13,62. В чистой воде $pH = pOH$, точка нейтральности равна половине pK_w :

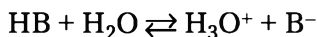
$$pH = 13,62/2 = 6,81.$$

Вода — хороший ионизирующий растворитель. Молекула воды легко связывает протон, но может и отдавать свой протон. От свойств растворителя зависит степень диссоциации электролитов. Например, азотная кислота в водном растворе является сильным электролитом, а в уксусной кислоте как растворителе — слабым.

5.3. Сила кислот и оснований

В теории Аррениуса сила кислот характеризуется константами диссоциации. В протолитической теории константы диссоциации не имеют смысла, так как молекула HB не может просто распадаться на протон H^+ и основание B^- . Протон должен быть передан другой молекуле. Разные кислоты по силе следует сравнивать в одной и той же среде, в качестве которой логично взять воду. Поэтому сила кислоты оценивается относительно *стандартной* кислоты, сопряженной воде, — гидроксония H_3O^+ .

Между кислотой и растворителем (H_2O) устанавливается протолитическое равновесие:



Константа равновесия этой реакции

$$K = \frac{c(B^-)c(H_3O^+)}{c(HB)c(H_2O)},$$

помноженная на постоянную концентрацию воды, называется *константой кислотности*:

$$K_a = \frac{c(B^-)c(H_3O^+)}{c(HB)}. \quad (5.2)$$

Численно константа кислотности совпадает с константой диссоциации Аррениуса. При различных расчетах часто используется *силовой показатель кислоты*

$$pK_a(HB) = -\lg K_a(HB). \quad (5.3)$$

Для иона гидроксония константа кислотности принимается равной 55,3. При этом силовой показатель $pK_a(H_3O^+) = 1,74$.

Чем больше силовой показатель, тем слабее данная кислота. Константы кислотности и силовые показатели даются в справочных таблицах. Несколько примеров кислот, имеющих значение в медицине, приведены

в табл. 5.4. Обычно в таблице дается не только формула кислоты, но и сопряженного основания.

Таблица 5.4

Кислотно-основные пары, их константы кислотности и силовые показатели

Кислотно-основные пары		K_a	pK_a
Название	Формулы		
Хлоридная	HCl/Cl^-	сильная	—
Фторидная	HF/F^-	$6,31 \cdot 10^{-4}$	3,20
Ион алюминия	$Al(H_2O)_6^{3+}/Al(H_2O)_5OH^{2+}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	5,0
Фосфатные	$H_3PO_4/H_2PO_4^-$	$6,92 \cdot 10^{-3}$	2,16
	$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	$6,17 \cdot 10^{-8}$	7,21
	HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}	$4,79 \cdot 10^{-13}$	12,32
Карбонатные	$CO_2 + H_2O/HCO_3^-$	$4,47 \cdot 10^{-7}$	6,35
	HCO_3^-/CO_3^{2-}	$4,68 \cdot 10^{-11}$	10,33
Ацетатная	$CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$	$1,754 \cdot 10^{-5}$	4,756
Пропионатная	$C_2H_5CO_2H/C_2H_5CO_2^-$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	4,87
Бутиратная	$C_3H_7CO_2H/C_3H_7CO_2^-$	$1,48 \cdot 10^{-5}$	4,83
Формиатная	HCO_2H/HCO_2^-	$1,78 \cdot 10^{-4}$	3,75
Пируватная	$CH_3COCO_2H/CH_3COCO_2^-$	$4,07 \cdot 10^{-3}$	2,39
Бензоатная	$C_6H_5CO_2H/C_6H_5CO_2^-$	$6,25 \cdot 10^{-5}$	4,204
Лактатная	$C_2H_4OCO_2H/C_2H_4OCO_2^-$	$1,38 \cdot 10^{-4}$	3,86
Цитратные	$C_6H_5O_7H_3/C_6H_5O_7H_2^-$	$7,41 \cdot 10^{-4}$	3,13
	$C_6H_5O_7H_2^-/C_6H_5O_7H^{2-}$	$1,74 \cdot 10^{-3}$	4,76
	$C_6H_5O_7H^{2-}/C_6H_5O_7^{3-}$	$3,98 \cdot 10^{-7}$	6,40
Аммонийная	NH_4^+/NH_3	$5,62 \cdot 10^{-10}$	9,25
Метиламмонийная	$N(CH_3)H_3^+/N(CH_3)H_2$	$2,19 \cdot 10^{-11}$	10,66
Этиламмонийная	$N(C_2H_5)H_3^+/N(C_2H_5)H_2$	$2,24 \cdot 10^{-11}$	10,65
Фениламмонийная	$N(C_6H_5)H_3^+/N(C_6H_5)H_2$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	4,87
Метилсульфидная	$S(CH_3)H/S(CH_3)^-$	$4,68 \cdot 10^{-11}$	10,33
Метанол	CH_3OH/CH_3O^-	$3,2 \cdot 10^{-16}$	15,5

Принимая во внимание, что в растворе, содержащем только данную слабую кислоту $HВ$, $c(H_3O^+)$ равна $c(B^-)$, и преобразуя формулу для константы кислотности, получим формулу для расчета концентрации ионов водорода (гидроксония) и pH в растворе слабой кислоты:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_a c_0(\text{HB})}; \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \lg c(\text{HB})), \quad (5.4)$$

где $c_0(\text{HB})$ — общая концентрация кислоты в протонированной и депротонированной форме. При наличии в растворе нескольких кислот эта формула не применима.

Задание 5.1

Вычислите концентрацию ионов водорода, а также pH в растворе молочной кислоты (в табл 5.4 лактат) с концентрацией 0,01 моль/л.

В случае сильной кислоты

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) \approx c_0(\text{HB}); \text{pH} \approx -\lg c_0(\text{HB}). \quad (5.5)$$

Если раствор содержит одновременно сильную и слабую кислоты, то концентрация ионов водорода и pH раствора определяются концентрацией сильной кислоты, а вклад слабой кислоты незначителен.

Следует помнить, что при необходимости точных расчетов учитывается уменьшение активности ионов в зависимости от ионной силы. Например, в растворе сильной кислоты хлороводорода с концентрацией 0,01 моль/л ионная сила $I = 0,01$. При этом коэффициент активности $f(\text{H}^+) = 0,91$. Следовательно, активность ионов водорода (гидроксония)

$$a(\text{H}^+) = fc = 0,91 \cdot 0,01 = 0,0091 \text{ моль/л}; \text{pH} = 2,04.$$

Если снижением активности H^+ пренебречь, то получили бы $\text{pH} = 2$.

Проводя такие же рассуждения для равновесий в растворах оснований В, получим аналогичные формулы:

$$\begin{aligned} \text{В} + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{HB}^+ + \text{OH}^- \\ K_b &= \frac{c(\text{HB}^+)c(\text{OH}^-)}{c(\text{В})}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Константа K_b называется *константой основности*. Соответственно, $\text{p}K_b(\text{В}) = -\lg K_b(\text{В})$ — силовой показатель основания В.

Концентрация гидроксид-ионов в растворе слабого основания рассчитывается по формуле

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b c_0(\text{В}^-)}. \quad (5.7)$$

Между константой кислотности кислоты HB и константой основности ее сопряженного основания В^- и их силовыми показателями имеется простая взаимосвязь:

$$K_a(\text{HB})K_b(\text{В}^-) = K_w = 1 \cdot 10^{-14}; \quad (5.8)$$

$$\text{p}K_a(\text{HB}) + \text{p}K_b(\text{В}^-) = 14. \quad (5.9)$$

По этим формулам и табличным значениям K_a и $\text{p}K_a$ рассчитываются значения K_b и $\text{p}K_b$. Поэтому нет необходимости приводить их в справочных таблицах.

Очевидно, что между силой кислоты и основания, составляющих сопряженную пару, имеется обратно пропорциональная зависимость: чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное основание.

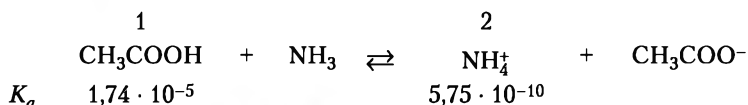
Зная константы кислотности и основности, можно рассчитать константу равновесия протолитической реакции, протекающей в водном растворе:

$$K = \frac{K_a(1)K_b(2)}{K_w}, \text{ или } K = \frac{K_a(1)}{K_a(2)}. \quad (5.10)$$

Пример 5.2

Вычислим константу равновесия реакции уксусной кислоты с аммиаком.

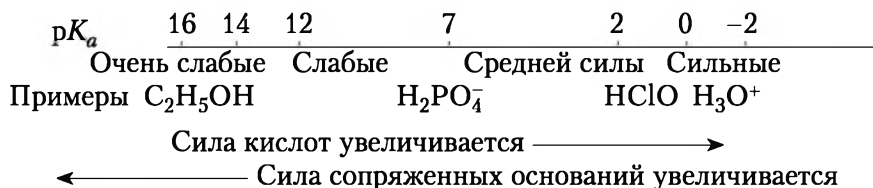
Решение.



$$K = \frac{K_a(1)}{K_a(2)} = \frac{1,74 \cdot 10^{-5}}{5,75 \cdot 10^{-10}} = 3,0 \cdot 10^4.$$

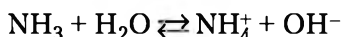
При таком значении константы это типично обратимая реакция.

Для приблизительной классификации кислот по силе построим шкалу pK_a :

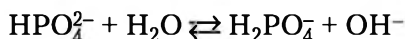
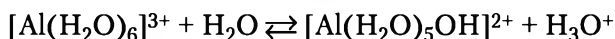


Типы протолитических реакций. Различают несколько типов протолитических реакций.

1. **Ионизация** — реакция кислоты или основания с водой, сопровождающаяся появлением или увеличением заряда ионов:



2. **Гидролиз** — реакции ионных кислот и оснований с водой, в ходе которых происходит уменьшение заряда:



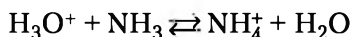
Эти ионы входят в состав солей, поэтому и реакции называют гидролизом солей.

3. *Нейтрализация* — реакция переноса протона от кислоты к основанию, в ходе которой среда изменяется в направлении точки нейтральности. Имеется несколько разновидностей реакций нейтрализации:

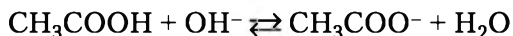
сильная кислота с сильным основанием:



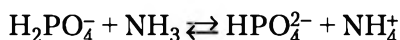
сильная кислота со слабым основанием:



слабая кислота с сильным основанием:



слабая кислота со слабым основанием:



В последнем случае обратную реакцию, в которой участвует соль слабой кислоты и слабого основания, принято называть реакцией гидролиза, но вода в ней не участвует.

В титриметрическом анализе проводят реакции нейтрализации, беря в качестве титрантов только сильные кислоты и основания.

Задание 5.2

Напишите приведенные в тексте реакции нейтрализации в молекулярной форме.

5.4. Буферные растворы

Буферные системы. Кислотность биологических жидкостей (рН) имеет решающее значение для жизнедеятельности. Водородный показатель входит в число непременно определяемых параметров биологических жидкостей. В любом бланке анализа есть строчка рН.

Кислотно-основное состояние организма оценивается по рН крови как важнейшей биологической жидкости, легко доступной для измерений. Нормальным диапазоном рН крови считается 7,36–7,42. Соответствующие значения $c(\text{H}^+)$ равны $4,36 \cdot 10^{-8}$ – $3,8 \cdot 10^{-8}$ моль · л⁻¹.

Повышение рН крови выше 7,42 называется *алкалоз*; рН > 7,8 несовместим с жизнью.

Понижение рН крови ниже 7,36 — *ацидоз*; рН < 7,0 тоже несовместим с жизнью.

В организме поддерживается физиологический уровень рН, несколько различный для разных тканей и органов, артериальной и венозной крови. В биохимии и физиологии используется понятие «гомеостаз», соответствующее стационарному состоянию в химии. Для кислотно-основного состояния *гомеостаз* означает, что количество кислот и оснований, поступающих в организм и образующихся в нем, равно их количеству, выводимому из организма и подвергающемуся метаболическим превращениям.

Причины отклонений pH от нормы рассматриваются в биохимии, но все же некоторые причины можно перечислить: проникновение в организм извне летучих кислот и оснований, повышенное образование метаболических кислот, нарушение компенсирующих механизмов (выведение из организма).

Непосредственный механизм воздействия кислотности на процессы жизнедеятельности — это изменение активности ферментов.

Как же нам удастся существовать в условиях такой опасности, исходящей от кислот и оснований? Жидкости организма способны противостоять изменениям pH. Капля серной кислоты диаметром 0,6 мм (0,25 мг) в 5 л воды (это близко к объему крови) понизит pH от 7 до 6, а в 5 л крови — от 7,36 до 7,35 (рис. 5.1). В крови есть нечто, позволяющее немедленно нейтрализовать как кислоту, так и щелочь. Это буферные системы. Растворы, в которых содержатся такие системы, называются *буферными*. Они сохраняют почти постоянное значение pH при добавлении как сильных кислот, так и щелочей.

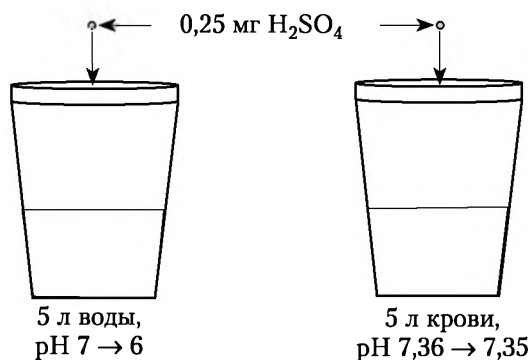


Рис. 5.1. Изменение pH при добавлении кислоты к воде и крови

Буферная система — это слабая кислота и сопряженное слабое основание, взятые в концентрациях, значительно превышающих концентрации ионов водорода и гидроксида. Буферная система состоит из двух веществ. Отличие буферной системы от сопряженной кислотно-основной пары состоит в следующем. Сопряженная кислотно-основная пара — это две частицы, переходящие одна в другую при присоединении (отдаче) протона. В буферной системе эти же частицы содержатся в двух веществах, одновременно присутствующих в растворе.

Три типа буферных систем:

- слабая кислота и ее соль HB/B^- (NaB), пример $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$;
- слабое основание и его соль $\text{HB}^+(\text{HBCl})/\text{B}$, пример $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$;
- две соли, из которых одна или обе кислые $\text{HB}^-/\text{B}^{2-}$ ($\text{NaHB}/\text{Na}_2\text{B}$), примеры $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{Na}_3\text{PO}_4$.

Хлориды катионных кислот и натриевые соли анионных кислот и оснований применяются как наиболее распространенные и безопасные вещества.

Способы приготовления буферных растворов следующие:

- 1) совместное растворение готовых компонентов буферной системы (рис. 5.2, а);
- 2) частичная нейтрализация слабой кислоты щелочью или слабого основания сильной кислотой (рис. 5.2, б).

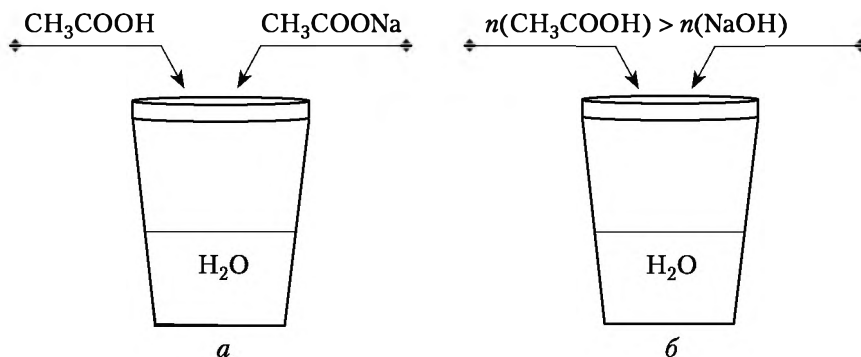


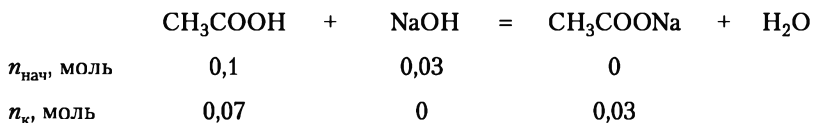
Рис. 5.2. Приготовление буферного раствора:

а — смешиванием кислоты и ее соли; б — частичной нейтрализацией кислоты щелочью

Пример 5.3

Смешивают растворы, содержащие 0,1 моль уксусной кислоты и 0,03 моль гидроксида натрия. Рассчитаем состав полученного раствора.

Решение. Имеем уравнение

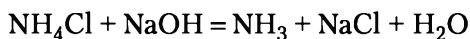


Получен раствор, содержащий компоненты ацетатной буферной системы, т.е. буферный раствор.

Механизм действия буферных растворов. Слабая кислота, входящая в состав буферной системы, нейтрализует добавляемую щелочь, а слабое основание — добавляемую сильную кислоту. На рис. 5.3, а добавленная кислота частично нейтрализует аммиак:



Происходит незначительное понижение рН. На рис. 5.3, б добавленная щелочь частично нейтрализует ион аммония:



Происходит незначительное повышение рН. Однако стабилизирующее действие буферной системы возможно лишь до тех пор, пока в растворе остаются оба ее компонента.

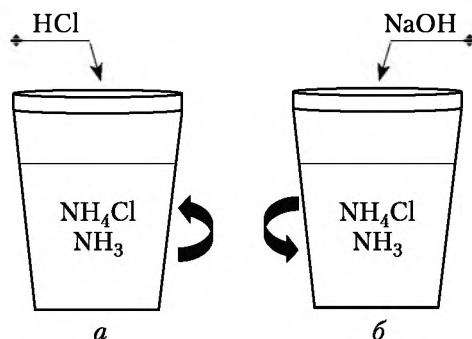
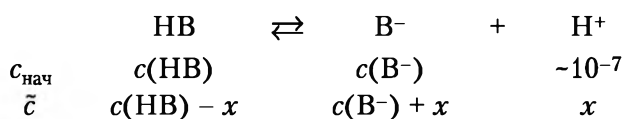


Рис. 5.3. Механизм действия буферной системы

Водородный показатель буферных растворов. Какое значение рН под-
держивает та или иная буферная система? Найдем ответ на этот вопрос.

В растворе устанавливается равновесие, которое запишем в простейшей
форме



По определению, x значительно меньше, чем $c(\text{HB})$ и $c(\text{B}^-)$. С учетом
этого напомним уравнение ЗДМ:

$$\frac{c(\text{B}^-)x}{c(\text{HB})} = K_a.$$

После преобразования получим

$$x = c(\text{H}^+) = \frac{K_a c(\text{HB})}{c(\text{B}^-)}.$$

Логарифмируя и меняя знак перед логарифмом дроби (иначе говоря,
меняя местами числитель и знаменатель), получаем

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c(\text{B}^-)}{c(\text{HB})}. \quad (5.11)$$

Это основное уравнение в теории буферных растворов — *уравнение Ген-
дерсона — Хассельбаха*. Обозначая отношение $c(\text{B}^-)/c(\text{HB})$ через a , можно
написать уравнение короче:

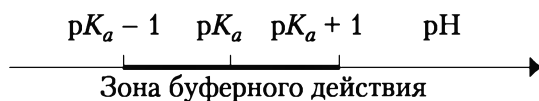
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg a. \quad (5.12)$$

Второе слагаемое изменяется в пределах от -1 до $+1$ (будет пояс-
нено далее), и поэтому рН буферного раствора определяется в основном
силовым показателем кислоты. При равных концентрациях компонентов
буферной системы

$$\text{pH} = \text{p}K_a.$$

Водородный показатель буферного раствора не зависит от конкретных значений концентраций, а только от их отношения. Поэтому рН не изменяется при разбавлении буферного раствора.

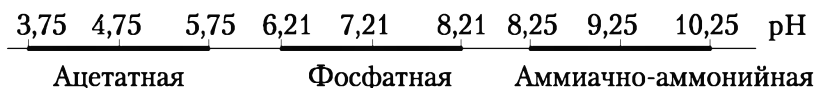
Зона буферного действия. Буферная система эффективно стабилизирует рН, если отношение концентраций $c(B^-)/c(HB)$ не выходит за пределы $10 \div 0,1$. Это означает, что концентрация одного из компонентов не должна отличаться от концентрации другого компонента более, чем в 10 раз. В уравнении Гендерсона — Хассельбаха это соответствует повышению или понижению рН на единицу. Таким образом, буферная система работает в пределах изменения рН от $pK_a - 1$ до $pK_a + 1$:



Имеются три биологически совместимые буферные системы, которые почти полностью охватывают обычный диапазон биохимических исследований от рН = 4 до рН = 10:

- ацетатная (CH_3COOH/CH_3COONa);
- фосфатная (NaH_2PO_4/Na_2HPO_4);
- аммиачно-аммонийная (NH_4Cl/NH_3).

Они представлены на следующей схеме:



Находят применение в биохимических исследованиях и ряд других буферных систем. Зона буферного действия учитывается при выборе буферных систем в конкретных задачах.

Задание 5.3

Выберите буферную систему для исследования некоторого процесса в растворе при рН = 7,4.

Буферная емкость. Это количественная характеристика предела способности буферного раствора поддерживать относительное постоянство рН. Дифференциальная буферная емкость определяется как производная добавленного количества вещества кислоты или щелочи на 1 л раствора (иначе говоря, концентрации) по изменению рН:

$$\beta = \frac{dc(\text{сильная кислота})}{d\text{pH}} = \frac{dc(\text{сильное основание})}{d\text{pH}} \approx \frac{\Delta c}{\Delta \text{pH}}. \quad (5.13)$$

При титровании кислотой или щелочью раствора с большой буферной емкостью рН будет изменяться медленнее (более плавно), чем в случае раствора с малой буферной емкостью.

Буферная емкость зависит как от отношения концентраций компонентов буферной системы a , так и от суммарной концентрации компонентов:

$$c = c(HB) + c(B^-).$$

Дифференциальная буферная емкость рассчитывается по уравнению

$$\beta = 2,3c \frac{a}{(a+1)^2}. \quad (5.14)$$

Значение ее одинаково при добавлении как малого количества кислоты, так и щелочи.

Зависимость буферной емкости от a показана на рис. 5.4. Из рисунка следует, что за пределами изменения a от 0,1 до 10 буферная емкость становится незначительной. Поэтому за зону буферного действия принимается интервал $pK_a \pm 1$.

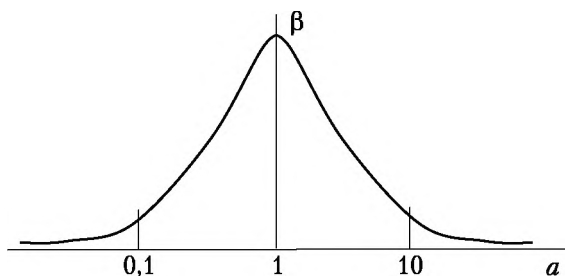


Рис. 5.4. Зависимость буферной емкости от $a = c(B)/c(HB)$

Чаще применяются интегральные буферные емкости по кислоте и щелочи β_a и β_b , непосредственно показывающие, при каком количестве добавленной кислоты или щелочи рН понизится (повысится) на единицу. Интегральные буферные емкости вычисляются по формулам

$$\beta_a = 9c \frac{a}{a^2 + 11a + 10}; \quad (5.15)$$

$$\beta_b = 9c \frac{a}{10a^2 + 11a + 1}. \quad (5.16)$$

Значения β_a и β_b одинаковы у раствора с равными концентрациями компонентов. Подставляя в уравнения $a = 1$, получим

$$\beta_a = \beta_b = \frac{9}{22}c. \quad (5.17)$$

Из всех формул понятно, что буферная емкость имеет такую же единицу измерения, как и концентрация, — моль/л или ммоль/л.

В случае произвольно взятого раствора, состав которого может быть неизвестен, буферная емкость определяется титрованием кислотой (щелочью) некоторого объема $V_{\text{буф}}$ от какого-то начального до конечного значения рН, отличающегося приблизительно на единицу. По результатам титрования рассчитываются буферные емкости:

$$\beta_a = -\frac{c_k V_k}{V_{\text{буф}} \Delta pH}; \quad (5.18)$$

$$\beta_b = \frac{c_m V_m}{V_{\text{буф}} \Delta \text{pH}} \quad (5.19)$$

Буферные системы крови. Вернемся к буферным свойствам крови. Ее средняя буферная емкость по кислоте близка к 48 ммоль/л. В крови присутствуют несколько буферных систем (табл. 5.5), среди которых большое значение имеют белки, особенно гемоглобин. В эритроцитах гемоглобин находится как в форме кислоты (HHb), так и в форме гемоглобината калия (KHb). В артериальной крови присутствует оксигемоглобин, имеющий более сильные кислотные свойства. Таким образом, имеются две гемоглобиновые буферные системы: HHb/KHb и HHbO₂/KHbO₂. Второй по емкости буферной системой является гидрокарбонатная [CO₂ + H₂O]/NaHCO₃. В формуле в квадратных скобках подразумевается общий оксид углерода(IV) — как в форме растворенного газа, так и в форме неустойчивой кислоты H₂CO₃. Эта буферная система особенно важна потому, что при избыточной кислотности может усиливаться выведение CO₂ через легкие, что способствует нормализации pH.

Таблица 5.5

Главные буферные системы крови

Система	Формула	pK _a
Гемоглобиновая	HHb/Hb ⁻	8,2
Оксигемоглобиновая	HHbO ₂ /HbO ₂ ⁻	6,95
Гидрокарбонатная	CO ₂ + H ₂ O/HCO ₃ ⁻	6,35
Гидрофосфатная	H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	7,21

На каждую буферную систему приходится определенная доля от общей буферной емкости крови. Гидрокарбонатная система обеспечивает 35% буферной емкости в плазме и 18% в эритроцитах. На гемоглобиновую систему приходится 36% буферной емкости (в эритроцитах); на белки плазмы — 7%, на органические фосфаты — 3%, на неорганические фосфаты — 1%.

В заключение главы приводим сводку формул для расчета концентраций ионов водорода и pH растворов (табл. 5.6).

Таблица 5.6

Расчет концентраций ионов H⁺ и pH в растворах кислот, оснований и буферных растворах

Электролит	c(H ⁺)	pH	c(OH ⁻)
Сильная кислота HB	c(HB)	-lgc	K _w /c(H ⁺)
Сильное основание В	K _w /c(OH ⁻)	pK _w + lgc	c(B)
Слабая кислота	$\sqrt{cK_a}$	0,5(pK _a - lgc)	K _w / $\sqrt{cK_a}$
Слабое основание*	$\sqrt{K_w K_a / c}$	0,5(pK _w + pK _a + lgc)	$\sqrt{K_w c / K_a}$
Буферный раствор	$\frac{K_a c(\text{HB})}{c(\text{B})}$	pK _a + lg $\frac{c(\text{B})}{c(\text{HB})}$	$\frac{K_w c(\text{B})}{K_a c(\text{HB})}$

* В формулы подставляются числовые значения K_a и pK_a сопряженной кислоты.

Вопросы и задания для самостоятельной работы

5.1. Приведите примеры молекул, катионов и анионов, которые согласно протолитической теории являются: а) кислотами; б) основаниями; в) амфолитами.

5.2. Как и почему изменяется рН воды при повышении температуры?

5.3. В какой последовательности повышается рН следующих водных растворов кислот при одинаковых условиях: а) масляная; б) фтороводородная; в) синильная; г) серная?

5.4. Напишите протолитические реакции гидролиза, выбрав две соли из следующего списка: бромид кальция, иодид натрия, карбонат натрия, нитрат бария, нитрат алюминия.

5.5. В растворе какой соли рН сильнее отклоняется от значения 7 при прочих равных условиях: а) сульфит натрия; б) карбонат калия; в) сульфид натрия; г) формиат калия?

5.6. Напишите протолитические реакции в растворах HF, KF, NaHCO_3 , AlCl_3 , FeSO_4 , K_3PO_4 .

5.7. При какой концентрации HNO_3 коэффициент активности ионов водорода $f = 0,8$?

5.8. Рассчитайте степень диссоциации и рН раствора масляной кислоты при концентрации 5 ммоль/л.

5.9. Определите активность гидроксид-ионов и рН в растворе NaOH с концентрацией 0,2 моль/л.

5.10. Раствор содержит 0,56 г гидроксида калия и 1,01 г нитрата калия в объеме 200 мл. Рассчитайте активность ионов OH^- и рН раствора.

5.11. К 2 л раствора с концентрацией $c(\text{HNO}_3) = 0,0034$ моль/л добавили 1 л раствора с концентрацией $c(\text{KOH}) = 0,0056$ моль/л. Вычислите рН полученного раствора.

5.12. Вычислите рН раствора, полученного смешиванием равных объемов растворов HNO_3 с концентрацией 0,2 моль/л и аммиака с концентрацией 0,19 моль/л.

5.13. Рассчитайте концентрации ионов H^+ и CH_3COO^- в растворе, содержащем по 0,01 моль/л уксусной кислоты и хлороводорода.

5.14. Рассчитайте константы равновесия протолитических реакций:

а) $\text{NaClO} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \dots$;

б) $\text{KF} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \dots$.

5.15. Вычислите константу равновесия реакции гидрохлорида анилина с метиламином.

5.16. Рассчитайте константу основности и силовой показатель анилина.

5.17. Сравните константы равновесия реакций нейтрализации аммиака: а) уксусной и б) бензойной кислотами.

5.18. В каком направлении пойдет реакция при смешивании равных объемов двух растворов следующего состава: а) формиат натрия 0,2 моль/л; муравьиная кислота 0,02 моль/л; б) пропионат натрия 0,04 моль/л; пропионовая кислота 0,4 моль/л?

5.19. Объясните механизм действия буферных систем.

5.20. В пять сосудов помещено по 100 мл раствора уксусной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л. В каждый сосуд добавляли разные объемы раствора гидроксида калия с такой же концентрацией: а) 5 мл; б) 50 мл; в) 75 мл; г) 100 мл; д) 120 мл. Какие из полученных растворов обладают существенным буферным действием?

5.21. Раствор содержит 0,2 моль аммиака и 0,05 моль сульфата аммония. Рассчитайте pH раствора.

5.22. Имеются растворы: а) уксусной кислоты; б) ацетата натрия; в) гидроксида натрия с равными концентрациями веществ. Предложите два способа приготовления 1 л буферного раствора с равными концентрациями компонентов. Какие объемы исходных растворов потребуются для этого?

5.23. Какая из двух буферных систем действует в щелочной области pH: а) пропионатная; б) аммиачно-аммонийная?

5.24. Приготовлен 1 л буферного раствора, содержащего 12 г уксусной кислоты и 8,2 г ацетата натрия. Рассчитайте pH и буферную емкость.

5.25. Как изменится pH раствора, содержащего 0,01 моль KH_2PO_4 и 0,03 моль Na_2HPO_4 , при добавлении к нему 20 мл раствора NaOH с концентрацией 0,1 моль/л?

5.26*. Каким будет pH растворов, содержащих: а) HCl и б) KOH при концентрациях $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л?

5.27*. Смешали одинаковые объемы формиатного и ацетатного буферных растворов с одинаковыми концентрациями компонентов в обоих растворах 0,1 моль/л. Пойдет ли химическая реакция в смеси и в каком направлении? Вычислите концентрации веществ в полученном растворе.

5.28*. Рассчитайте с учетом ионной силы pH буферного раствора, содержащего дигидрофосфат калия и гидрофосфат натрия с концентрациями 0,2 моль/л и 0,1 моль/л соответственно. Проведите также расчет без учета ионной силы раствора.

Глава 6

КОМПЛЕКСНЫЕ (КООРДИНАЦИОННЫЕ) СОЕДИНЕНИЯ

Изучив содержание главы 6, студент должен:

знать

- сущность понятия и структуру комплексных соединений;
- координационную теорию строения комплексных соединений;
- важнейшие разновидности комплексных соединений;
- свойства комплексных соединений с полидентатными и макроциклическими лигандами;
- биологическое и медицинское значение комплексных соединений;
- характеристику устойчивости комплексных соединений в растворах;

уметь

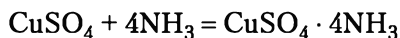
- указать составные части комплексного соединения в формуле;
- назвать комплексное соединение по международной номенклатуре;
- рассчитывать концентрации продуктов диссоциации с использованием констант нестойкости;

владеть навыками

- прогнозирования протекания реакций комплексообразования и замещения лигандов.
-

6.1. Структура комплексных соединений

Атомы и ионы металлов могут давать большее число химических связей, чем следует ожидать, исходя из обычных (классических) представлений о валентности. Возьмем в качестве примера медь, образующую химические соединения в одновалентном и двухвалентном состоянии: гидроксиды $\text{Cu}(\text{OH})$ и $\text{Cu}(\text{OH})_2$, хлориды CuCl и CuCl_2 , сульфаты Cu_2SO_4 и CuSO_4 и т.д. Многие из этих веществ легко вступают в реакции соединения. Например, разбавленный бледно-голубой раствор сульфата меди(II) при добавлении раствора аммиака становится интенсивно сине-фиолетовым вследствие реакции



Соединение между собой производных металлов с различными сложными веществами явилось тем неожиданным фактом, который вызвал необходимость введения в химию понятия *комплексные соединения* (КС). Для краткости часто говорят и пишут «комплекс», «комплексы» (от лат. *complexus* — соединение, сочетание). Существенная особенность комплексных соединений состоит в том, что их можно и мысленно, и реально раз-

делить на две (а иногда и более) составные части, способные существовать как устойчивые сложные вещества.

Объединение исходных соединений в комплексные называется *комплексобразованием*. Реакции, аналогичные образованию аммиачного комплекса сульфата меди, необычайно многочисленны. В них могут участвовать соли и гидроксиды всех металлов, а присоединяющимися веществами могут быть другие соли и самые разнообразные молекулярные вещества, как неорганические, так и органические. Комплексобразование неорганических веществ с органическими дает продукты, пограничные между неорганическими и органическими соединениями. С сульфатом меди образуют комплексы не только аммиак, но и растворы аминов, например этиламин $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$. В этом случае получается вещество с интенсивной синей окраской $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$, в котором есть неорганическая и органическая составляющие. В настоящее время комплексобразование металлов с органическими и биоорганическими веществами является одним из главных направлений в развитии науки о веществах.

Сульфат меди(II) находится в растворе в виде ионов. Центром присоединения молекул аммиака или амина являются ионы меди Cu^{2+} . В современной формуле вещества этот факт выражается применением квадратных скобок, в которые заключены связанные между собой частицы, присутствующие и в твердом веществе, и в растворе: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{SO}_4$. Частица в квадратных скобках состоит из иона Cu^{2+} и присоединенных молекул. Частица такого типа называется *комплексным ионом*. Ее заряд равен сумме зарядов составляющих частиц. В данных примерах заряд совпадает с зарядом иона меди. В твердом веществе комплексный ион соединен с противоположно заряженными ионами SO_4^{2-} , а в растворе он является реальной свободной частицей: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4]^{2+}$.

В комплексном соединении катион металла может быть соединен с некоторыми анионами, образующими прочные, не подверженные диссоциации в растворе связи. Примерами таких комплексных соединений являются желтая кровавая соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и красная кровавая соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Рассматривая формулы этих веществ, следует обратить внимание на то, что ионы двухвалентного и трехвалентного железа образуют по шесть химических связей с анионами CN^- . Такое несовпадение валентности и числа связей в комплексных соединениях представляет собой их обязательный отличительный признак.

Вокруг атома металла, образующего дополнительные связи, координированы другие атомы и атомные группы, придавая ему центральное положение в комплексной частице. Поэтому он называется *центральной атомом*.

Понятие «комплексные соединения» можно определить следующим образом:

Комплексными соединениями (КС) называются вещества, в структурных единицах которых число атомов, образующих связи с центральным атомом, превышает его валентность.

Координационная теория строения КС была предложена и обоснована швейцарским химиком Альфредом Вернером в 1893 г. Она была подтверж-

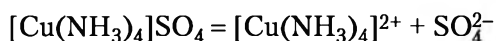
дена как всеми последующими физико-химическими исследованиями, так и прямым рентгеноструктурным определением расположения атомов в кристаллах КС.

Частицы (ионы или молекулы), непосредственно связанные с центральным атомом M , называются *лиганды* (символ L). В приведенных примерах центральными атомами были Cu^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} . С атомами меди связаны лиганды аммиак и этиламин, а с атомами железа — цианид-ионы. Число разных центральных атомов в КС сравнительно ограничено — это все ионы металлов и некоторых неметаллов таблицы Менделеева. Совсем иное положение с разнообразием и численностью лигандов. Это большинство анионов неорганических и органических кислот, некоторые молекулы неорганических веществ (NH_3 , CO , NO) и необозримое множество молекул органических веществ, содержащих азот, кислород, серу и родственные им неметаллы. Этим и определяется неисчерпаемое множество и разнообразие комплексов, а также перспективы их практического применения в медицине.

В типичных случаях образования КС между центральным атомом и лигандами возникают донорно-акцепторные связи. Центральный атом выступает в роли акцептора электронных пар, т.е. кислоты Льюиса. Атомы металлов и тем более их катионы имеют вакантные валентные орбитали, чем и объясняются их акцепторные свойства. Число донорно-акцепторных связей, образуемых центральным атомом, называется *координационным числом* (КЧ). В рассмотренных примерах атом меди имеет КЧ 4, а атом железа — КЧ 6.

Лиганд играет роль основания Льюиса. Это возможно, если молекула или ион имеет свободную электронную пару. Например, в аммиаке и аминах свободную электронную пару имеет атом азота.

Составные части комплексного соединения имеют особые названия. Часть формулы, ограниченная квадратными скобками и содержащая центральный атом и лиганды, составляет *внутреннюю сферу* КС, или комплексную частицу. В устойчивых КС комплексная частица переходит из кристаллического вещества в раствор как единое целое. Часть формулы за квадратными скобками называется *внешней сферой* комплексного соединения. Это катионы или анионы, компенсирующие электрический заряд внутренней сферы. Между внешней и внутренней сферой комплекса имеется связь ионного типа. В растворе КС распадается как сильный электролит на комплексный ион и ионы внешней сферы:



Внутренняя сфера комплекса может иметь как отрицательный, так и положительный заряд, в зависимости от суммы зарядов центрального атома и связанных с ним частиц. Это можно уяснить на примерах веществ, приведенных в табл. 6.1. При определении заряда комплексной частицы применяется следующее правило: *заряд комплекса равен алгебраической сумме степени окисления центрального атома и зарядов лигандов*.

Если с металлом связаны одновременно анионные и молекулярные лиганды, то комплексная частица может оказаться незаряженной. В этом

случае комплекс не имеет внешней сферы и представляет собой молекулу: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Таблица 6.1

Структура комплексных соединений

Формула	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	$[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{SO}_4$
Центральный атом	Fe^{3+}	Pt^{2+}	Zn^{2+}
Степень окисления СО	+3	+2	+2
Координационное число КЧ	6	4	4
Лиганды	$:\text{CN}^-$	$:\text{NH}_3, :\text{Cl}^-$	$:\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$
Ионы внешней сферы	K^+	нет	SO_4^{2-}
Расположение лигандов	Октаэдрическое	Плоско-квадратное	Тетраэдрическое

Задание 6.1

- Определите степень окисления атома кобальта в КС $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{SO}_4$.
- Определите заряд комплексного иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2]^x$.

В природе комплексные соединения встречаются среди минералов (криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$), но особенно много их в живой природе. Здесь обнаружены уникальные по своим свойствам комплексы: гемоглобин, миоглобин и цитохромы (белки, соединенные с гемом, содержащим ионы железа), хлорофилл (органический цикл и магний), белки, связывающие ионы кальция, и много других. Среди комплексных соединений найдены эффективные лекарственные субстанции. Особую известность получил противоопухолевый препарат ДДП — *цис*-дихлородиамминплатина, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

6.2. Химические связи в комплексных соединениях

Существование комплексных соединений возможно потому, что атомы металлов проявляют способность к образованию дополнительных связей, не предусмотренных классическими представлениями о валентности.

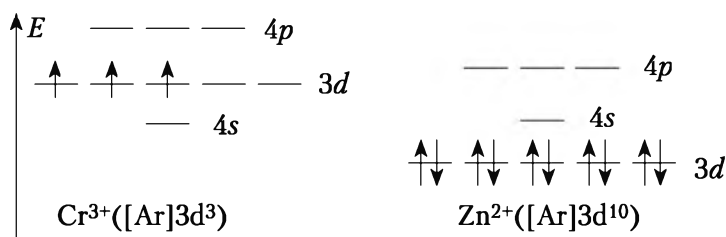
Катионы металлов имеют свободные орбитали и выступают в роли акцепторов электронных пар. Анионы и молекулы, состоящие из атомов неметаллов, могут быть донорами электронных пар. В задачи теории химических связей в КС входит количественная характеристика числа и прочности связей и пространственного строения; объяснение спектральных, магнитных и других свойств.

По типу связей $M-L$ (металл — лиганд) комплексные соединения можно условно разделить на две разновидности: комплексы с преимущественно ионными связями и комплексы с преимущественно ковалентными связями.

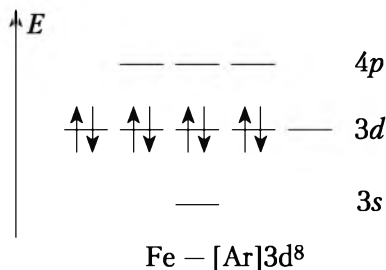
Обычно считается, что ионная связь в водном растворе подвергается полной диссоциации. Однако диссоциация зависит от соотношения свойств воды и лиганда. Ион фтора F^- , более жесткий, чем молекулы H_2O ,

способен в растворе конкурировать с водой за образование связей с жесткими катионами металлов. Он вытесняет воду из ближайшего окружения этих катионов, образуя ионные комплексы. Подобным образом ведут себя и некоторые кислородсодержащие анионы, например фосфат. К жестким катионам относятся ионы d -элементов 4-го периода в степени окисления +2 и выше. С ними и образуются ионные комплексы: $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_3]^{3-}$.

Более многочисленны комплексные соединения с настоящими донорно-акцепторными связями. К ним применяют понятия теории Льюиса, как сказано выше. Самыми сильными льюисовскими кислотами являются ионы d -элементов. Для объяснения наблюдаемых координационных чисел этих ионов следует учитывать заселенность электронами d -подуровня. Рассмотрим электронную структуру ионов Cr^{3+} и Zn^{2+} , образующих много устойчивых комплексных соединений с координационными числами 6 у хрома(III) и 4 у цинка(II):



Из электронных диаграмм ионов Cr^{3+} и Zn^{2+} следует, что для образования связей с лигандами у Cr^{3+} есть шесть свободных орбиталей, а у Zn^{2+} — четыре орбитали. Координационные числа 6 у хрома и 4 у цинка становятся понятными. Валентные электроны на орбиталях $3d$ -подуровня остаются несвязывающими. В некоторых других случаях для объяснения наблюдаемых КЧ приходится привлекать дополнительные представления. Например, железо(0) в карбонильном комплексе $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ имеет КЧ 5. Лиганды CO образуют настолько прочные связи с атомом железа, что оказывается возможным переход всех валентных электронов железа на $3d$ -подуровень в спаренной конфигурации:



Для образования донорно-акцепторных связей остаются пять орбиталей, и поэтому реализуется КЧ 5.

Комплексы d -элементов имеют разнообразную окраску, которая связана с заселенностью электронами d -подуровня. Пять орбиталей d -подуровня имеют одинаковую энергию только в свободном атоме. Если атом или

ион окружен лигандами, то под действием электрического поля лигандов энергия орбиталей d -подуровня повышается, и при этом подуровень расщепляется на группы орбиталей с разной энергией. Рассмотрим это на примере октаэдрического комплекса (рис. 6.1). В результате расщепления у трех из пяти d -орбиталей, обозначаемых d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , энергия оказывается ниже, а у двух оставшихся $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} — выше. Поглощая квант излучения в видимой области с энергией, равной разности энергии ΔE между группами орбиталей, электрон переходит с нижнего подуровня на верхний. Это и приводит к возникновению окраски.

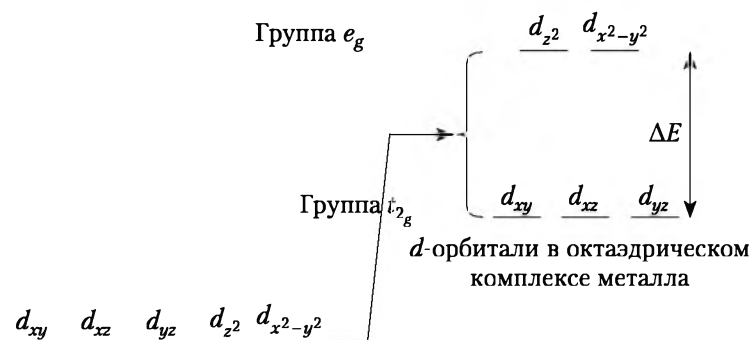
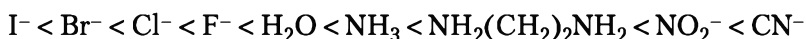


Рис. 6.1. Расщепление d -подуровня металла в комплексном соединении

В зависимости от силы поля лигандов величина ΔE изменяется, от чего изменяется и окраска. Комплексы хрома(III) окрашены в различные оттенки от желтого до зеленого. Железо часто образует комплексы красного цвета. У некоторых ионов d -элементов (Cu^+ , Zn^{+2} , Ag^+) орбитали d -подуровня заселены полностью, на них находятся 10 электронов. У таких ионов переходы между группами d -орбиталей невозможны, и окраска не возникает. Эти комплексы в растворах бесцветны.

Наличие неспаренных электронов обуславливает парамагнитные свойства комплексов. При отсутствии неспаренных электронов комплексы диамагнитны. Рассмотрим железо(II) в качестве комплексообразователя. На d -орбиталях находятся шесть электронов. В октаэдрическом комплексе с сильным полем лигандов происходит сильное расщепление, и все электроны заселяют три нижние орбитали. Тогда получаются диамагнитные комплексы. При слабом поле лигандов расщепление небольшое и начинает действовать правило Хунда. Два электрона переходят на верхний подуровень, и получается парамагнитный комплекс (рис. 6.2).

Можно дать следующий приблизительный ряд лигандов по возрастанию силы поля:



С участием d -орбиталей возникают дополнительные виды гибридизации орбиталей, определяющие пространственное размещение лигандов вокруг центрального атома (табл. 6.2).

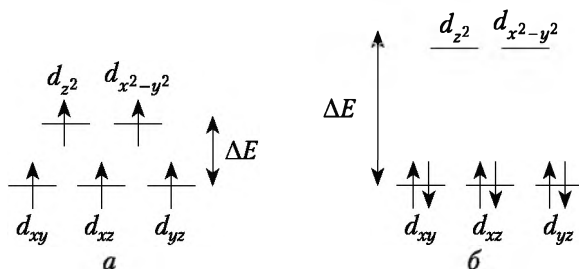


Рис. 6.2. Электроны железа в высокоспиновом (а) и низкоспиновом (б) комплексах железа

Таблица 6.2

Типичные виды гибридизации с участием *d*-орбиталей

Набор орбиталей в гибридизации	Пространственная направленность
$(n-1)d^2ns^1np^3$	По осям координат (октаэдрическая)
$(n-1)d^1ns^1np^2$	По диагоналям квадрата (плоская)
$(n-1)d^1ns^1np^3$	Две орбитали по оси z и три в перпендикулярной плоскости (тригональная бипирамида)

Устойчивость комплексных соединений определяется не только энергией донорно-акцепторных связей, но и в ряде случаев образованием кратных связей $M-L$. К числу наиболее прочных комплексных соединений принадлежат цианидные комплексы. Группа CN^- образует связь через электронную пару углерода. Из наличия π -связей между атомами углерода и азота вытекает и наличие свободных разрыхляющих орбиталей цианогруппы. На разрыхляющие орбитали могут передаваться электронные пары с d -орбиталей центрального атома. Связи такого типа называют π -дативными. В результате обратного (по отношению к донорно-акцепторной σ -связи) переноса электронной пары от металла к лиганду связь с лигандом становится двойной, и достигается равномерное распределение электронной плотности между атомами. На рис. 6.3 представлено образование донорно-акцепторной σ -связи и дативной π -связи атома железа с цианогруппой. Прочность этих связей проявляется в высокой устойчивости комплексов, в частности $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$.

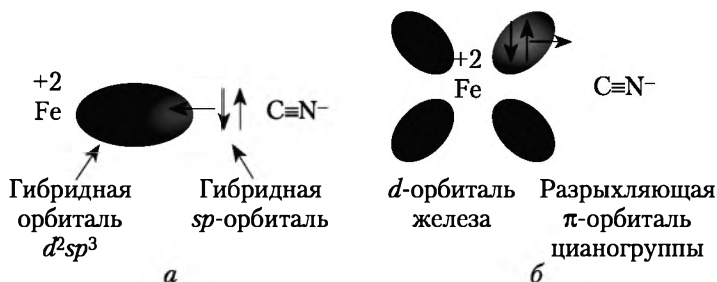


Рис. 6.3. Образование σ -связей (а) и π -дативных связей (б) центрального атома $Fe(II)$ с цианогруппой

В комплексных соединениях часто встречается явление изомерии. Это сближает их с органическими соединениями. Известно несколько типов изомерии, которые можно объединить в две группы: структурная изомерия и пространственная изомерия.

Структурная изомерия имеет следующие разновидности:

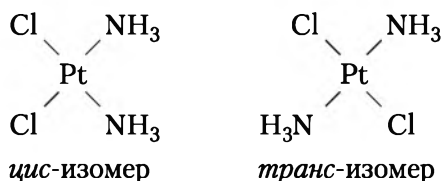
- ионизационная и гидратная изомерия — разное распределение молекул воды и других лигандов между внутренней и внешней сферой: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$;

- координационная изомерия — соединение, состоящее из комплексных катиона и аниона с разными центральными атомами и лигандами, может иметь изомер, в котором изменено сочетание центрального атома и лигандов: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$;

- связевая изомерия — в некоторых лигандах донорами могут оказаться атомы разных элементов. Например, группа NO_2 может быть связана с центральным атомом как через кислород, так и через азот: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$.

Разновидности пространственной изомерии:

- *цис-транс*-изомерия, встречающаяся в квадратных и октаэдрических комплексах. Особенно интересный пример — изомеры дихлордиамминплатины:



Цис-изомер оказался эффективным противоопухолевым средством, в то время как у *транс*-изомера подобного действия нет;

- энантиомерия; этот вид изомерии означает существование молекулы или многоатомного иона в виде двух разновидностей, каждая из которых совпадает с зеркальным отражением оставшейся. Это явление аналогично тому, что правая рука совпадает с зеркальным отражением левой руки и наоборот. Существование энантиомерии в комплексных соединениях смог доказать А. Вернер, ища подтверждения координационной теории.

6.3. Разновидности комплексных соединений

Комплексные соединения имеют разновидности, обусловленные природой центрального атома и лигандов, способностью к диссоциации, замещению одних лигандов на другие.

Среди комплексных соединений есть соли, кислоты и основания, различающиеся типом диссоциации в растворе. Комплексными солями называют комплексные соединения, во внешней сфере которых нет ионов водорода H^+ или гидроксид-ионов OH^- . Соли могут состоять:

- из комплексного аниона и катиона металла ($\text{Ca}[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]_2$, $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$);
- комплексного катиона и обычного аниона ($[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$);
- комплексных катиона и аниона ($[\text{Cu}((\text{NH}_3)_4)][\text{Ni}(\text{CN})_4]$).

В комплексных кислотах во внешней сфере находятся катионы водорода (чаще ионы гидроксония H_3O^+). Например, кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ в виде кристаллов имеет формулу $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{PtCl}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

В комплексных основаниях во внешней сфере находятся гидроксид-ионы ($[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$).

Комплексные соли в растворах диссоциируют полностью на ионы внутренней и внешней сферы, т.е. являются сильными электролитами. Комплексные кислоты и основания по степени диссоциации также приближаются к сильным электролитам. Они гораздо сильнее, чем соответствующие некомплексные соединения. Комплексная кислота $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ сильная, в то время как HCN — слабая кислота. Гидроксид цинка — амфотерное, нерастворимое в воде вещество, а комплексное соединение $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ — сильное, растворимое в воде основание.

Комплексные неэлектролиты — это КС, не имеющие внешней сферы. Обычно это комплексы, в составе которых есть одновременно незаряженные и заряженные лиганды: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$. Некоторые молекулярные лиганды образуют КС с металлами в нулевой степени окисления. Они тоже являются неэлектролитами. Как пример, возьмем карбонилы $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. Это летучие, очень ядовитые вещества.

По природе центрального атома различают КС *s*-, *p*- и *d*-элементов. Наиболее типичные комплексообразователи — это *d*-элементы. Их комплексы были получены первыми, и долгое время понятие «комплексные соединения» относилось почти исключительно к ним. *d*-Элементы образуют КС с ионами всех галогенов (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), цианогруппой CN^- (донорный атом углерод), тиоцианогруппой SCN (донорные атомы сера или азот), нитрогруппой NO_2^- (донорный атом азот, иногда кислород), некоторыми окси-анионами (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , SO_3^{2-}). Ионы *d*-элементов 4-го периода (*Sc* — *Cu*), как более жесткие кислоты, образуют КС преимущественно с фторид- и фосфат-ионами, а *d*-элементы 5- и 6-го периодов — с остальными ионами галогенов. Цианогруппа образует комплексные соединения с большинством ионов *d*-элементов.

Атомы и ионы неметаллов и металлов 3–6-го периодов *p*-блока таблицы Менделеева тоже могут быть центральными атомами в КС. У жестких элементов 3-го периода известны фторидные комплексы $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{Na}[\text{PF}_6]$. Элементы 6-го периода, являясь мягкими кислотами, образуют преимущественно иодидные комплексы: $\text{Na}[\text{TlI}_4]$, $\text{Na}[\text{BiI}_4]$, $\text{Na}_3[\text{BiI}_6]$.

До середины прошлого века почти не были известны комплексы с *s*-элементами в качестве центральных атомов. В некоторых из приведенных выше примеров КС ионы *s*-элементов имелись, но лишь во внешней сфере комплексов. Положение стало меняться после 1945 г., когда швейцарский химик Г. Шварценбах обнаружил связывание двухзарядных кати-

онов s -элементов (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) анионами многоосновных аминокислот, которые стали называть *комплексонами*. На основе этих реакций Г. Шварценбах предложил метод титриметрического анализа — комплекснометрию.

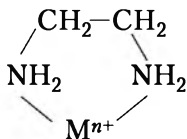
Приблизительно через 20 лет в результате синтеза Ч. Педерсеном циклических эфиров (краунэфиров) было обнаружено комплексообразование ионов щелочных металлов с этими веществами. Таким образом, оказалось, что все катионы металлов могут играть роль центральных атомов в КС, но катионы s -элементов комплексуются только специальными сложными лигандами.

6.4. Комплексные соединения с полидентатными и макроциклическими лигандами

Неорганических веществ, молекулы которых могут играть роль лигандов, не так уж много. Такими веществами являются вода, аммиак, гидразин N_2H_4 , оксид углерода(II) CO , оксид азота(II) NO . Наиболее обычны КС с молекулами воды (аквакомплексы) и с молекулами аммиака (аммино- или аммиачные комплексы). Кристаллогидраты солей d -элементов и их гидратированные ионы в водных растворах представляют собой аквакомплексы.

Несопоставимо больше лигандов среди молекул и ионов органических веществ. Большинство молекул, содержащих кислород, азот и серу, дают донорно-акцепторные связи с ионами d -элементов, образуя комплексные соединения. Амины (первичные NH_2R , вторичные NHR_2 и третичные NR_3), являющиеся замещенными производными аммиака, были в числе первых органических веществ, которые, как оказалось, соединяются с солями кобальта, никеля, меди, цинка, платины и других d -элементов, образуя устойчивые комплексные соединения.

Важнейшей особенностью органических соединений по сравнению с неорганическими является существование гомо- и гетерофункциональных веществ с несколькими донорными атомами. Молекулы таких веществ образуют две донорно-акцепторные связи и более с центральным атомом. Простейшим примером органического лиганда с двумя донорными атомами азота является этилендиамин (1,2-диаминоэтан) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (сокращенно обозначается *en*), образующий две связи с центральным атомом. При этом во внутренней сфере комплексной частицы возникает циклическая группировка из пяти атомов:

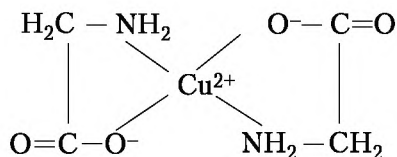


За счет этого происходит значительное повышение устойчивости КС.

Число донорно-акцепторных связей, которые может образовать некоторая молекула в качестве лиганда, называется *дентатностью* (от лат. *dentis* —

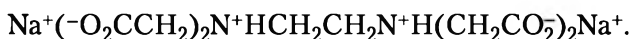
зуб). Лиганды, образующие одну донорно-акцепторную связь, называются моодентатными. К ним относятся почти все неорганические лиганды. Лиганды с двумя донорными атомами называются бидентатными, с тремя — тридентатными и т.д. Общее название лигандов с двумя и более донорными атомами — *полидентатные* лиганды. Комплексные соединения с полидентатными лигандами называют *хелатными* (от лат. *chelate* — клешня), а связывание ионов металлов с такими лигандами — *хелатированием*.

К полидентатным лигандам относятся полиамины, ионы многоосновных карбоновых кислот (оксалат $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, цитрат $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$), ионы аминокислот. Простейший пример комплекса с ионом аминокислоты — глицинат меди $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$:



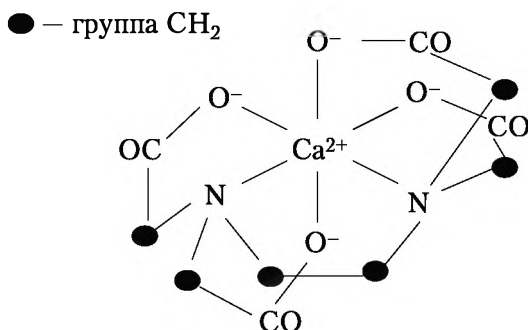
Такого типа соединения называют *внутрикомплексными*. Подразумевается, что согласно химической формуле это обычная соль. Однако отсутствие диссоциации в растворе означает, что это комплексное соединение.

Комплексоны, упомянутые выше, тоже являются аминокислотами или их солями. Наибольшее практическое применение получил этилендиаминтетраацетат натрия



Это кислая соль четырехосновной кислоты, являющейся одновременно третичным диамином. В щелочной среде анион полностью депротонируется, приобретая четыре отрицательных заряда: $(-\text{O}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)_2$ (сокращенно обозначают Y^{4-}).

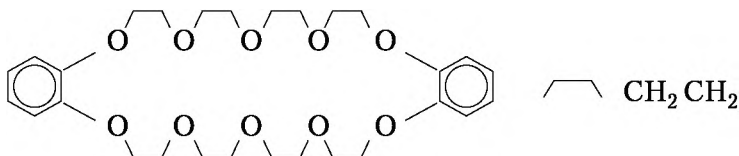
В таком состоянии он образует с ионами металлов до шести донорно-акцепторных связей через азот и кислород. Благодаря пространственным конформациям анион со всех сторон охватывает катион металла:



С применением комплексонов в число катионов-комплексобразователей вошли двухзарядные ионы s-элементов группы IIA от бериллия до радия.

Комплекс иона кальция с этилендиаминтетраацетатом можно рассматривать как модель, демонстрирующую связывание иона металла с белками и аминокислотами. Одновременное образование связей иона металла с атомами азота и кислорода создает и закрепляет определенную конформацию лиганда такого типа, отвечающую конкретной биологической функции.

Дальнейшим шагом в развитии химии комплексных соединений явился синтез циклических эфиров, в молекулах которых атомы кислорода связаны с органическими радикалами, например $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$. Первое вещество этого типа, имеющее формулу



было получено Ч. Педерсеном в 1967 г. Циклические эфиры были названы краун-эфирами, или *коронандами*, а образуемые ими комплексы — *коронатами*. В приведенной формуле коронанда 10 атомов кислорода, отрицательные заряды которых $-\delta$ удерживают в цикле катион металла, например K^+ (рис. 6.4). Молекула коронанда в составе комплекса находится в особой конформации — складывается вдвое.

Циклические молекулы, включающие четыре и более донорных атомов (N, O, S), стали называть *макроциклами*.

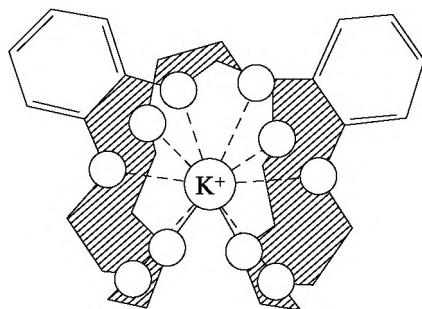
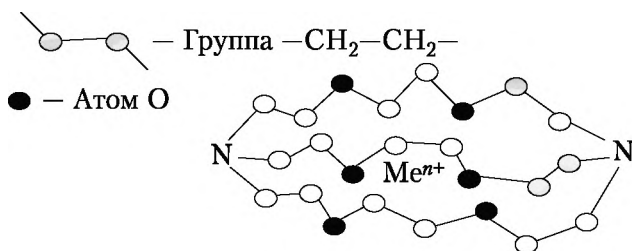


Рис. 6.4. Структура комплекса иона K^+ с коронандом

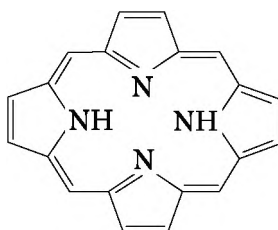
Прочность связывания катиона зависит от его радиуса и числа атомов в циклической молекуле. Поэтому возможно избирательное связывание и разделение тех или иных катионов, например похожих по свойствам K^+ и Na^+ .

Дальнейшее развитие идеи макроциклов воплотилось в *криптандах* (от греч. *κρυπτος* — скрытый, *κρυπτή* — ход, пробитый в скале) — молекулах, имеющих внутри уже не прогалину, как в коронандах, а объемную полость. Комплексы криптандов с ионами металлов называются *криптаты*. В структуре криптанда два третичных атома азота. Их соединяют между собой три цепочки из групп C_2H_4 и атомов кислорода. Цепочки создают полость, в которой связываются ионы металлов:



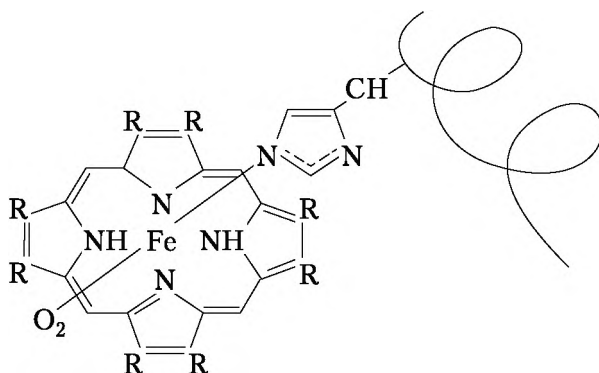
В криптандах можно целенаправленно изменять число и природу донорных атомов. Например, на место жестких атомов кислорода можно вводить мягкие атомы серы. Криптанды с атомами серы прочнее всего связывают ионы тяжелых металлов Ag^+ , Tl^+ и др.

Макроциклические комплексы широко распространены в живой природе. В составе гемоглобина и цитохромов находятся комплексы железа с замещенными производными ароматического макроцикла порфина $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$:

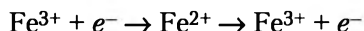


Замещенные производные порфина называются порфирины. В порфинах у восьми атомов углерода пиррольных циклов, не связанных с азотом, присутствуют радикалы CH_3 , C_2H_5 , C_2H_3 , CH_2COOH , $(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ и др. Некоторые производные имеют свои названия, например протопорфирин (в гемоглобине). Комплексы порфиринов с металлами называются металлопорфирины. В природе широко распространены комплексы с железом (гемоглобин и ряд ферментов) и магнием (хлорофиллы).

В протопорфирине атом железа помещается в центре плоской молекулы, образуя четыре связи с атомами азота. Этот макроциклический комплекс протопорфиринжелезо(II), коротко называемый гемом, присоединяется к молекуле белка связью между атомом железа и азотом в радикале аминокислоты гистидина:

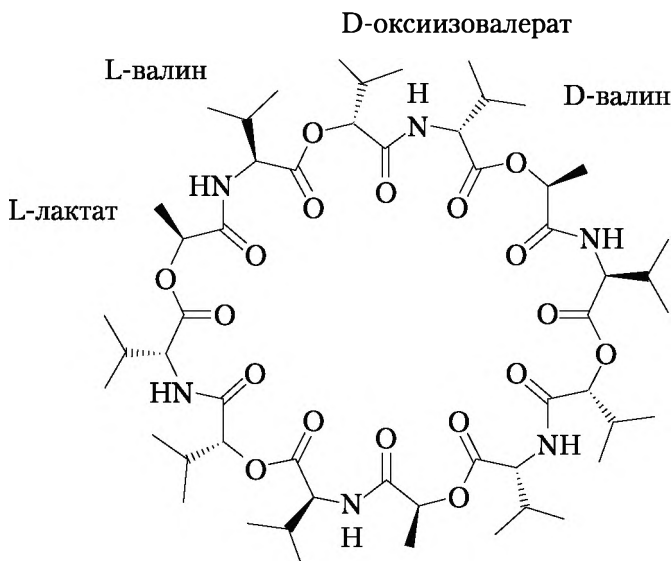


Для атома железа характерно КЧ 6. Оставшееся свободное место для шестого лиганда предназначено для обратимого присоединения молекулы кислорода. Гемоглобин, соединенный с молекулами кислорода, называется оксигемоглобин. Гем содержат также ферменты каталаза, пероксидаза и цитохромы дыхательной цепи. Действие этих ферментов основано на переносе электрона при попеременном окислении и восстановлении атома железа в геме:



Полидентатными лигандами оказываются и другие биоорганические вещества. Многие ферменты активируются, а иногда ингибируются ионами металлов. В них имеются центры связывания катионов, действующие в качестве лигандов. Образуются комплексы с относительно небольшой устойчивостью, обеспечивающей необходимую регуляцию биохимических процессов. В качестве примера приведем белок кальмодулин, имеющий восемь центров связывания иона Ca^{2+} .

Известны пептидные циклы, связывающие однозарядные катионы. Циклическое вещество антибиотик валиномицин состоит из чередующихся шести остатков *L*-валина, трех остатков *L*-молочной кислоты и трех остатков изовалериановой кислоты:



Связывая ионы K^+ , валиномицин резко повышает проницаемость мембран бактериальных клеток к калию и вызывает гибель клеток.

6.5. Номенклатура комплексных соединений

Для наименования комплексных соединений используется довольно сложная система номенклатурных правил. Следует ознакомиться с некоторыми важнейшими положениями этих правил.

Названия комплексных соединений обычно состоят из двух слов, обозначающих внутреннюю и внешнюю сферы. Для внутренней сферы указывается число частиц лиганда, название лиганда, центральный атом с его валентностью, выраженной римской цифрой. Названия ионов внешней сферы остаются такие же, как названия ионов в обычных солях. Сначала называется катион, потом анион. В изданиях на русском языке обычно сохраняется последовательность анион (в именительном падеже) — катион (в родительном падеже). Названия анионных комплексов заканчиваются суффиксом «ат». Центральный атом обозначается латинским названием элемента, которое в ряде случаев не совпадает с русским названием:

Mn	манганат	Ag	аргентат
Fe	феррат	Hg	гидраргират
Cu	купрат	Au	аурат

В катионных и незаряженных комплексах центральный атом имеет русское название без суффикса «ат». В нейтральном комплексе степень окисления центрального атома не указывается. Не требуется также указывать степень окисления тех металлов, у которых она постоянна.

Названия лигандов в большинстве случаев совпадают с обычными названиями веществ или остатков кислот. К анионным лигандам добавляется суффикс «о». Следует учитывать следующие исключения в названиях лигандов: вода — аква, аммиак — аммин, оксид углерода(II) — карбонил.

Число лигандов указывается латинским или греческим числительным перед названием лиганда. Если числительное уже имеется в названии лиганда, то используются греческие порядковые числительные:

Число	Для лигандов без числительных в названии	Для лигандов с числительными в названии	Число	Для лигандов без числительных в названии	Для лигандов с числительными в названии
1	моно	—	5	пента	пентакис
2	ди	бис	6	гекса	гексакис
3	три	трис	7	гепта	гептакис
4	тетра	тетракис	8	окта	октакис

В смешаннолигандных комплексах сначала называются анионные лиганды, а потом молекулярные. При наличии нескольких разных анионных или молекулярных лигандов они перечисляются по алфавиту.

Дальнейшие положения номенклатурных правил касаются многоядерных комплексов, комплексов с особыми видами связей и пр.

Приведем некоторые примеры названий, которые следует самостоятельно сопоставить с изложенными правилами:

$\text{Na}[\text{CuCl}_2]$ — дихлорокупрат(I) натрия;

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

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ — хлорид хлоропентааквахрома(III);

[Co(NH₃)₃(NO₂)₃] — тринитротриамминкобальт;
 [Zn(NH₃)₂Cl₂] — дихлородиамминцинк;
 [Fe(CO)₅] — пентакарбонилжелезо;
 [Pt(NH₂CH₂CH₂NH₂)₂]Cl₂ или [Pten₂]Cl₂ — хлорид бисэтилендиамин-платины(II).

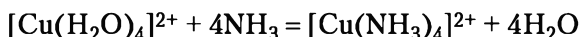
Некоторые комплексные соединения имеют именные, а также традиционные названия:

цис-[Pt(NH₃)₂Cl₂] — соль Пейроне, *цис*-дихлородиамминплатина, ДДП;
 K₃[Fe(CN)₆] — красная кровяная соль, гексацианоферрат(III) калия.

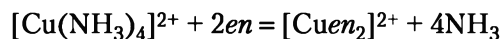
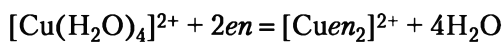
6.6. Образование и реакции комплексных соединений

Для медицины интересны реакции образования КС в водных растворах. Следует учитывать, что молекулы воды представляют собой один из обычных лигандов в комплексных соединениях. Поэтому образование комплексов в водных растворах по существу представляет собой замещение молекул воды в аквакомплексах на другие молекулы и ионы.

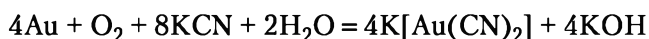
Рассмотрим образование комплексных соединений меди в водном растворе сульфата меди CuSO₄. Раствор имеет голубой цвет вследствие присутствия гидратированных ионов меди, представляющих собой аквакомплексы [Cu(H₂O)₄]²⁺ и [Cu(H₂O)₆]²⁺. Для ионов Cu²⁺ характерно КЧ 4, но оно может повышаться и до 6. Ион SO₄²⁻ в составе соли связывается с ионом меди слабее, чем молекулы воды, и присутствует в растворе в свободном виде. При добавлении к этому раствору избытка аммиака окраска становится интенсивной сине-фиолетовой. Вода в аквакомплексе замещается на аммиак:



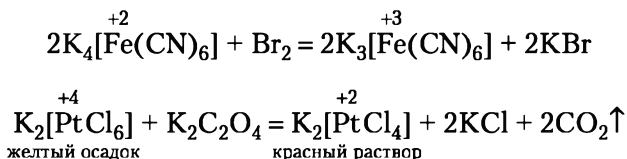
Легко доказать обратимость этой реакции. При добавлении раствора HCl избыток аммиака вступает в реакцию, комплекс начинает терять аммиак, который замещается на воду; раствор возвращается к исходной окраске. Если для проведения реакции взять этилендиамин (*en*), содержащий два донорных атома азота, то образуется более прочный комплекс меди темно-синего цвета. Этилендиамин вытесняет из окружения меди как воду, так и аммиак:



Комплексные соединения могут образовываться непосредственно при окислении металлов *d*-блока при участии лигандов, снижающих редокс-потенциал (это понятие рассмотрено в гл. 7). Например, золото окисляется кислородом в присутствии цианида. Получаемый раствор дицианоаурата(I) калия бесцветен:

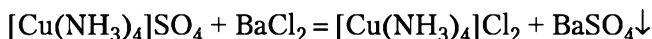


Центральный атом в комплексном соединении может как окисляться, так и восстанавливаться:



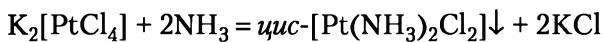
У атома железа КЧ 6 при изменении степени окисления сохранилось. Но у платины уменьшение степени окисления от +4 до +2 повлекло за собой уменьшение КЧ от 6 до 4. Это связано с особенностями электронной структуры центральных атомов.

Обычными для комплексных соединений являются реакции обмена ионов внешней сферы, которые идут при выполнении тех же условий, как и ионообменные реакции обычных солей, оснований и кислот. Например, при добавлении хлорида бария к раствору сульфата тетраамминмеди(II) выпадает белый осадок сульфата бария:



Специфическими для комплексных соединений являются *реакции замещения лигандов* (РЗЛ). Сущность их заключается частичной или полной замене имеющихся в комплексе лигандов на ионы и молекулы, которые становятся на место прежних лигандов. Направление процесса замещения определяется прочностью связей: лиганды с менее прочными связями $M-L$ замещаются на лиганды с более прочными связями.

Если замещение лигандов идет быстро, то соответствующие комплексы называются *лабильными*. В случае медленного замещения лигандов комплексы называются *инертными*. Скорость РЗЛ определяется электронной структурой центрального атома. Образование инертных комплексов характерно для кобальта(III), хрома(III), платины(II), платины(IV) и ряда других элементов. Эти центральные атомы образуют особенно много смешанных комплексных соединений. Приведем реакцию образования *цис*-дихлородиамминплатины (ДДП). При добавлении раствора аммиака к красному раствору тетрахлороплатината(II) калия медленно выпадает желтый кристаллический осадок ДДП:



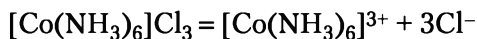
Осадок отфильтровывают и очищают перекристаллизацией. Комплекс может далее реагировать с аммиаком, но еще более медленно:



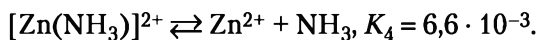
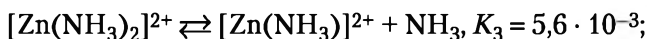
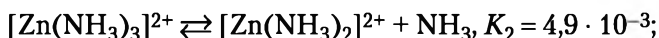
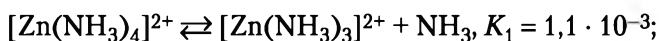
Лиганды Cl^- могут замещаться также молекулами воды (происходит гидролиз). Воздействие ДДП на опухолевые клетки объясняется комплексобразованием с атомами азота двух соседних остатков гуанозина в ДНК. Вследствие этого прерывается деление клетки.

6.7. Количественная характеристика устойчивости комплексных соединений в растворах

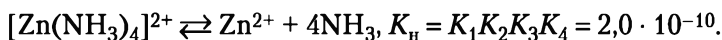
Рассмотрим поведение комплексных соединений в водных растворах. Растворимые комплексные соли ведут себя как сильные электролиты, т.е. практически полностью диссоциируют на комплексный ион и ионы внешней сферы:



Комплексные катионы, анионы и молекулы в растворах не являются абсолютно устойчивыми частицами. В большей или меньшей степени они распадаются на свободные ионы (молекулы) лигандов и центральный атом (ион). Эти реакции распада обратимы и протекают ступенчато. Рассмотрим реакции распада на примере катионного комплекса $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. При отщеплении каждого лиганда в растворе его место занимает молекула воды, но для сокращения записи молекулы воды обычно не пишут:



Константы равновесия, характеризующие каждую ступень распада комплекса, называют *ступенчатыми константами нестойкости*. Распад комплекса заканчивается образованием свободного (гидратированного) иона металла. Складывая ступенчатые реакции распада комплекса, получим суммарную реакцию, константа равновесия которой $K_{\text{н}}$ есть произведение ступенчатых констант:



Константа $K_{\text{н}}$ называется *общей*, или *полной*, *константой нестойкости*. Согласно закону действующих масс

$$K_{\text{н}} = \frac{\tilde{c}(\text{Zn}^{2+})\tilde{c}^4(\text{NH}_3)}{\tilde{c}([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+})}. \quad (6.1)$$

По уравнениям такого типа можно рассчитывать концентрации свободных ионов металла и молекул (ионов) лиганда. Следует учитывать, что для повышения точности расчетов в уравнения следует подставлять активности веществ и ионов. Для разбавленных растворов допустимо использовать концентрации (моль/л).

Константы нестойкости определены для многих комплексных соединений. Они могут относиться к отдельным стадиям распада (ступенчатые кон-

станты нестойкости K_i) и к суммарной реакции (полная константа нестойкости K_n). В справочных таблицах (табл. 6.3) полную константу нестойкости часто обозначают индексом, показывающим число ступеней распада комплекса. В данном примере константа имела бы обозначение K_{1-4} .

Таблица 6.3

Константы нестойкости комплексных ионов в водных растворах (25°C)

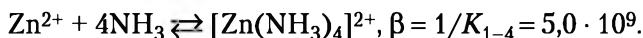
Центральный атом	Лиганд	Тип константы	Константа
Ag^+	NH_3	K_{1-2}	$5,7 \cdot 10^{-8}$
Pt^{2+}	NH_3	K_{1-4}	$3,2 \cdot 10^{-21}$
Zn^{2+}	NH_3	K_{1-4}	$2 \cdot 10^{-10}$
Zn^{2+}	<i>en</i>	K_{1-4}	$4,3 \cdot 10^{-11}$
Ag^+	CN^-	K_{1-2}	$1,4 \cdot 10^{-20}$
Zn^{2+}	CN^-	K_{1-4}	$1 \cdot 10^{-19}$
Ni^{2+}	Gly^-	K_{1-2}	$2,7 \cdot 10^{-11}$
Ca^{2+}	Cyt^{3-}	K_1	$1,4 \cdot 10^{-5}$
Ca^{2+}	Y^{4-} (ЭДТА)	K_1	$2,7 \cdot 10^{-11}$
Al^{3+}	Y^{4-} (ЭДТА)	K_1	$7,4 \cdot 10^{-17}$
Cr^{3+}	Y^{4-} (ЭДТА)	K_1	$1 \cdot 10^{-24}$
Fe^{2+}	Y^{4-} (ЭДТА)	K_1	$4,7 \cdot 10^{-15}$
Hg^{2+}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	K_{1-4}	$2,4 \cdot 10^{-34}$

Чем меньше константа нестойкости, тем устойчивее комплексное соединение.

Задание 6.2

Определите, какой из аммиачных комплексов более устойчив: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ или $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Реакции между свободными ионами металла и лигандом являются реакциями образования комплексов. Это обратные реакции по отношению к распаду. Для суммарной реакции *константу образования* обозначают как β :



Чем больше константа образования, тем устойчивее комплексное соединение.

В различных справочниках можно найти таблицы как констант нестойкости, так и констант образования, а также значения $pK = -\lg K$ вместо самих констант.

Расчет концентраций ионов и молекул, образующихся при установлении равновесий ступенчатых реакций образования и распада комплексов,

представляет собой сложную математическую задачу. Но расчеты значительно упрощаются, если в растворе присутствует достаточно большой избыток свободного лиганда.

Пример 6.1

Рассчитаем концентрацию свободных ионов цинка в растворе нитрата тетрааммин-цинка с концентрацией 0,1 моль/л, содержащем также избыток аммиака 0,5 моль/л.

Решение. Будем считать, что распад комплексных ионов не приведет к существенному увеличению концентрации не связанного в комплекс аммиака. Можно также считать, что распад комплекса в присутствии избытка лиганда не приведет к существенному уменьшению концентрации исходного комплекса. При этих условиях для расчета концентрации свободных ионов цинка можно применить преобразованное уравнение (6.1):

$$\bar{c}(\text{Zn}^{2+}) = K_{1-4} \frac{\bar{c}(\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+})}{\bar{c}^4(\text{NH}_3)} = 2 \cdot 10^{-10} \frac{0,1}{0,5^4} = 3,2 \cdot 10^{-10} \text{ моль / л.}$$

Концентрация свободных ионов цинка настолько мала, что при добавлении к этому раствору карбоната натрия осадок практически нерастворимого карбоната цинка не образуется.

Расчеты концентраций свободных ионов металлов значительно упрощаются для комплексонов и макроциклических комплексов. В этих веществах ион металла связан только с одним ионом или молекулой лиганда, распад комплекса идет на две частицы, и в таких процессах расчет производится по формуле закона Оствальда.

Пример 6.2

Рассчитаем концентрацию свободных ионов Ca^{2+} в растворе кальцийэтилендиаминтетраацетата натрия $\text{Na}_2[\text{CaY}]$ с концентрацией 0,1 моль/л.

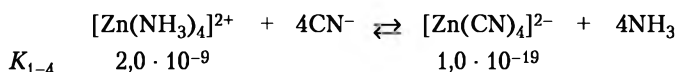
Решение. Комплексолят кальция распадается на два иона: Ca^{2+} и ЭДТА^{4-} (Y^{4-}). Присутствие ионов внешней сферы Na^+ на распад комплекса не влияет. Поэтому рассчитываем по формуле Оствальда. Константу нестойкости берем из табл. 6.3:

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \sqrt{2,7 \cdot 10^{-11} \cdot 0,1} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль / л.}$$

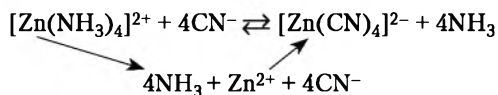
Зная полные константы нестойкости комплексов, можно вычислять константы равновесия реакций замещения лигандов.

Пример 6.3

Рассчитаем константу равновесия РЗЛ NH_3 на CN^- в комплексе цинка. Под формулами комплексов записаны константы нестойкости:



Решение. Очевидно, что продукт реакции более устойчив, и реакция пойдет в прямом направлении. Вычислим ее константу равновесия. Мысленно разложим реакцию на стадию распада исходного комплекса и стадию образования конечного продукта:



Первая стадия — распада — характеризуется константой нестойкости аммиачного комплекса, а вторая стадия — образования — характеризуется обратной величиной константы нестойкости цианидного комплекса. Константа равновесия суммарного процесса равна произведению констант отдельных стадий. Следовательно,

$$K = 2 \cdot 10^{-10} \frac{1}{1 \cdot 10^{-19}} = 2 \cdot 10^9.$$

Константа равновесия суммарной реакции велика, и реакция идет в прямом направлении практически необратимо.

Хелатный эффект. Комплексные соединения с полидентатными лигандами более устойчивы, чем с монодентатными, имеющими одни и те же донорные атомы. Сравним устойчивость комплексов цинка с аммиаком и этилендиамином при концентрациях комплексов 0,01 моль/л и концентрациях свободных лигандов 0,1 моль/л:

	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Zn}(\text{en})_2]^{2+}$
$K_{\text{н}}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$4,3 \cdot 10^{-11}$

Проводя расчет, как в примере 6.1, найдем концентрации ионов цинка в каждом растворе:

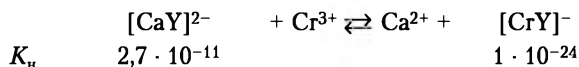
$c(\text{Zn}^{2+}), \text{ моль/л}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$4,3 \cdot 10^{-11}$
-------------------------------------	-------------------	----------------------

В растворе комплекса с бидентатным лигандом концентрация ионов металла оказалась почти в 500 раз меньше при различии констант лишь в пять раз. Это объясняется тем, что в расчетные формулы концентрация аммиака входит в четвертой степени, а концентрация этилендиамина — во второй.

Все биогенные элементы — металлы, кроме однозарядных ионов щелочных металлов, находятся в крови и живых тканях в составе комплексных соединений с белками, нуклеотидами, коферментами. Примесные элементы, включая и токсичные тяжелые металлы, попадая в организм, тоже образуют комплексы с белками и другими веществами организма. Комплексные соединения применяются для корректировки обмена веществ (витамин B_{12}), в терапии (комплексы платины), для детоксикации.

Рассмотрим принципы выведения из организма токсических ионов, включая и радионуклиды, которые могут попадать туда как в условиях профессиональной деятельности, так и в тех или иных аварийных ситуациях. Средствами выведения посторонних ионов могут служить комплексоны. Однако свободный комплексон применять нельзя — он связывает необходимые для жизнедеятельности ионы кальция и магния. Поэтому применяется готовый комплексонат кальция $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{O}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2]$, коротко $\text{Na}_2[\text{CaY}]$. Препарат получил название тета-цин-кальций. Применение его позволяет выводить токсичные ионы, как, например, Cr^{3+} .

Напишем реакцию замещения центрального атома:



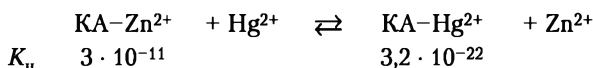
Рассчитаем константу равновесия реакции:

$$K = 2,7 \cdot 10^{-11} / (1 \cdot 10^{-24}) = 2,7 \cdot 10^{13}.$$

При такой большой величине константы равновесия реакция идет практически необратимо. Далее связанный в комплекс ион хрома выводится через почки.

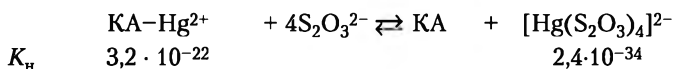
Выведение токсичных ионов тяжелых металлов (элементы 5-го и 6-го периодов) осуществляется с применением детоксикантов, содержащих мягкие донорные атомы серы.

Рассмотрим пример потери активности карбоангидразы (КА) вследствие замещения нативного иона Zn^{2+} ионами ртути:



Имеем $K = 3 \cdot 10^{-11} / (3,2 \cdot 10^{-22}) = 9,4 \cdot 10^{10}$; равновесие полностью смещено вправо.

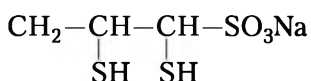
Активность карбоангидразы можно восстановить, вводя больному через капельницу в качестве антидота раствор тиосульфата натрия:



Имеем $K = 3,2 \cdot 10^{-22} / (2,4 \cdot 10^{-34}) = 1,3 \cdot 10^{12}$.

Теперь уже тиосульфат-ион отрывает ион ртути от карбоангидразы, которая может снова присоединить цинк.

Эффективным детоксикантом является унитиол



На его примере виден конструкторский подход к созданию субстанции с заданными свойствами. Две группы SH в унитиоле способны связывать ион тяжелого металла, а ионизирующаяся в растворе группа SO_3Na обеспечивает достаточную растворимость детоксиканта в воде.

Вопросы и задания для самостоятельной работы

6.1. Дайте определение понятия «комплексные соединения».

6.2. Какие виды гибридизации орбиталей возможны в комплексных соединениях *d*-элементов?

6.3. В чем состоит различие диссоциации в растворах ионов внешней сферы и лигандов?

6.4. Какие вещества называют криптандами, коронандами, криптатами и коронатами?

6.5. Напишите названия следующих комплексных соединений: $\text{Na}[\text{CuCl}_2]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $\text{K}_6[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.

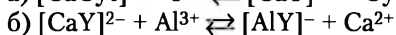
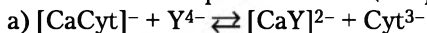
6.6. Напишите формулы комплексных соединений: хлорид гексааквалюминия, сульфат *цис*-дитиоцианатотетраамминкобальта(III), тетрацианоникелат(II) калия, *транс*-тетрахлородиамминплатина(IV).

6.7. Из раствора вещества $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ избытком нитрата серебра осаждается $1/4$ часть имеющегося хлора. Напишите координационную формулу вещества.

6.8. Из раствора $\text{CoClSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ при добавлении нитрата серебра осадок не выпадает, а при добавлении нитрата бария выпадает белый осадок. Напишите координационную формулу вещества.

6.9. Дайте развернутую характеристику комплексного соединения по следующей схеме: 1) комплексный ион, его заряд; 2) ионы внешней сферы; 3) диссоциация в растворе; 4) центральный атом, его степень окисления; 5) лиганды, донорные атомы лигандов; 6) структурная формула комплексного иона (молекулы); 7) координационное число центрального атома; 8) название вещества; 9) тип комплексного соединения; 10) устойчивость соединения (найдите данные в таблице). Можно взять примеры $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, *транс*- $[\text{Pt}(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_2]$ или другие по своему усмотрению.

6.10. В каком направлении смещено равновесие реакций:



(Cyt^{3-} — анион лимонной кислоты; Y^{4-} — анион этилендиаминтетрауксусной кислоты).

6.11. При добавлении тиоцианата калия KSCN к раствору FeCl_3 появляется интенсивная красная окраска. Чем можно объяснить, что при разбавлении раствора водой окраска ослабевает быстрее, чем увеличивается объем раствора?

6.12. Какие комплексы имеют окраску и парамагнитные свойства: а) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; б) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; в) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; г) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; д) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$?

6.13. При добавлении к раствору $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ хлорида калия видимых изменений не происходит, а при добавлении бромида калия раствор мутнеет. Объясните наблюдаемое явление.

6.14. Вычислите концентрацию ионов никеля(II) в растворе глицината никеля с концентрацией 0,025 моль/л при избытке глицина 0,04 моль/л.

6.15. Какая масса свободных ионов Fe^{2+} содержится в 2 л раствора $\text{Na}_2[\text{FeY}]$ с концентрацией 0,004 моль/л? (Y^{4-} — анион этилендиаминтетрауксусной кислоты.)

Глава 7

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Изучив содержание главы 7, студент должен:

знать

- сущность и основные понятия теории реакций окисления-восстановления;
- взаимосвязь химических и электрических явлений;
- количественную характеристику силы окислителей и восстановителей;
- процессы при работе химических источников тока;

уметь

- составлять уравнения реакций окисления-восстановления;
- определять возможность самопроизвольного протекания реакций окисления-восстановления;

- рассчитывать константы равновесия реакций окисления-восстановления;

владеть навыками

- прогнозирования протекания реакций окисления-восстановления.
-

7.1. Понятие об электрохимии

Атомы состоят из заряженных частиц — ядра (+) и электронов (–), но в целом они электронейтральны. Наличие электрических зарядов может оставаться незаметным. Но иногда приходится сталкиваться с электризацией. Электрические заряды появляются на природных и синтетических волокнах и тканях, на пластмассах, стекле и т.д. В этом обнаруживается одно универсальное явление — возникновение электрических зарядов на поверхностях раздела фаз. Соприкасающиеся поверхности иногда самопроизвольно, иногда при затрате работы (случай электризации трением) приобретают противоположные электрические заряды. Само название «электричество» возникло от способности янтаря к электризации (греч. *ήλεκτρο* — янтарь). Электрические заряды и создаваемые ими скачки потенциала на поверхностях фаз оказываются причиной возникновения электрического тока в батареях, работы термоэлементов.

Заряды на мембранах нервных клеток обеспечивают проведение нервных импульсов; заряды на коллоидных частицах стабилизируют дисперсные системы и т.д. В табл. 7.1 даны некоторые примеры поверхностных потенциалов. Электродные потенциалы играют основную роль в электрохимии, обеспечивают работу химических источников тока. Мембранными потенциалами обусловлены все биоэлектрические явления. Диффузионные потенциалы возникают между электролитами неодинакового состава. Они учитываются в точных электрохимических измерениях. Контактные

потенциалы возникают между двумя разными металлами или сплавами. На зависимости контактных потенциалов от температуры основано измерение температуры с помощью термопар.

Таблица 7.1

Некоторые разновидности поверхностных потенциалов

Название	Контактные фазы	Примеры	Потенциал ϕ (298 К), В
Электрод- ный	Металл электролит	$\text{Cu} \text{CuSO}_4$ $\text{Zn} \text{ZnSO}_4$	+0,34 –0,76
Мембран- ный	Мембрана электро- лит	Мембрана нервной клетки цитозоль	–0,07
Диффузион- ный	Электролит элек- тролит	Раствор KCl раствор HCl	0,028
Контактный	Металл металл	Цинк медь	0,035

Раздел физической химии, в котором изучается взаимосвязь химических и электрических явлений, называется *электрохимия*. Главные явления в электрохимии — это возникновение электричества при химических реакциях и протекание химических реакций при воздействии электричества.

Основателями электрохимии считаются два итальянских врача, Луиджи Гальвани (1737—1798) и Алессандро Вольта (1745—1827). Название «гальванический» элемент происходит от фамилии Гальвани, но изобрел его Вольта.

Электрохимическая система — это гетерогенная система, в которой возникает электрический ток за счет самопроизвольной реакции (гальванический элемент) или идет несамопроизвольная реакция за счет затраты электрической работы (электролизер).

В электрохимической системе скачки потенциала возникают на поверхностях раздела металла (проводника 1-го рода) и электролита (проводника 2-го рода).

Электродом называется металлический проводник, находящийся в контакте с раствором электролита.

Электрохимическая система состоит из двух электродов. Если металлы этих электродов соединены металлическим проводником, а также приведены в контакт электролиты, то при наличии разности потенциалов между электродами по проводнику пойдет электрический ток. Именно такая система называется *гальваническим элементом*. В процессе работы элемента на электродах идет самопроизвольная электрохимическая реакция.

Электрохимическая реакция — это реакция, сопровождающаяся переносом зарядов через поверхность раздела фаз.

Электролизер в принципе устроен проще, чем гальванический элемент. В нем металлические пластины погружаются в общий для них электролит и прикладывается разность потенциалов от внешнего источника, под действием которой идет несамопроизвольная электрохимическая реакция — электролиз.

Возможно двойное назначение электрохимической системы: в процессе зарядки она действует как электролизер, а в заряженном состоянии — как источник тока. Такое устройство называется *аккумулятор*.

По своему значению в медицине электрохимия оказывается одним из главных разделов физической химии. Изучение работы нервной системы, мозга и мышц основано на измерении электрических потенциалов, возникающих в результате переноса зарядов через клеточные мембраны и диссоциации веществ самой мембраны. Электрохимические исследования незаменимы при определении изменения энергии Гиббса образования сложных органических веществ в растворах.

7.2. Уравнение Нернста. Гальванический элемент

Имеется несколько разновидностей электродов и соответствующих им потенциалов.

Начнем с рассмотрения ионно-металлического электрода (электрода 1-го рода), состоящего из металла и раствора его соли. Пусть медная пластинка находится в растворе сульфата меди (рис. 7.1). Этот электрод записывается символом $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$, где под вертикальной чертой подразумевается поверхность раздела металла и электролита.

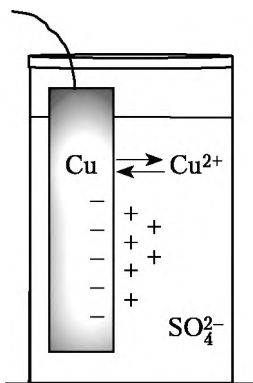


Рис. 7.1. Ионно-металлический электрод $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$

Концентрация ионов меди в металле и, соответственно, их химический потенциал выше, чем в растворе. Поэтому некоторое число ионов Cu^{2+} самопроизвольно переходит с поверхности металла в электролит. На металле остается избыток электронов. Со стороны электролита к поверхности металла притягиваются ионы с положительными зарядами. Возникает *двойной электрический слой* (ДЭС). В результате движения ионов в растворе некоторое число их удаляется от поверхности металла, переходя в диффузионный слой. Устанавливается равновесное значение скачка потенциала в двойном электрическом слое. Этот скачок потенциала ϕ называют *электродным потенциалом*.

Рассмотрим, от чего зависит величина электродного потенциала. Разделение зарядов в ДЭС означает затрату электрической работы, а перенос

частиц вещества в виде ионов с металла в раствор — самопроизвольный химический процесс, преодолевающий электрическое противодействие. В состоянии равновесия

$$W_{\text{эл}} = -W_{\text{хим}}.$$

Преобразуем это уравнение для одного моля ионов металла Me^{z+} (в нашем примере это Cu^{2+} , $z = +2$):

$$zF\phi = \Delta G^\circ + RT \ln a(\text{Me}^{z+}),$$

где F — постоянная Фарадея $96\,485,3383 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$. По физическому смыслу это заряд 1 моля элементарных зарядов. Активность ионов металла $a(\text{Me}^{z+})$ в случае достаточно разбавленных растворов может быть заменена концентрацией $c(\text{Me}^{z+})$. Делением написанного выражения на zF получаем уравнение для зависимости электродного потенциала от концентрации ионов и температуры:

$$\phi = \frac{\Delta G^\circ}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Me}^{z+}).$$

При $a(\text{Me}^{z+}) = 1$ второе слагаемое обращается в нуль; тогда

$$\phi = \phi^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{zF}.$$

Производим подстановку:

$$\phi = \phi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Me}^{z+}). \quad (7.1)$$

Это уравнение называется *уравнением Нернста*. При $298,15 \text{ К}$ выражение $RT/F = 0,02569 \text{ В}$. Натуральный логарифм целесообразно заменить на десятичный введением множителя $2,303$. С учетом этих подстановок получаем

$$\phi = \phi^\circ + \frac{0,05915}{z} \lg a(\text{Me}^{z+}). \quad (7.2)$$

Стандартный потенциал ϕ° у разных электродов имеет разные значения. Возьмем другой ионно-металлический электрод, составленный по тому же типу, из цинка и раствора его соли, $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$. Цинк — более активный металл, чем медь. С поверхности металла в электролит переходит большее число ионов Zn^{2+} , а на металле остается больший избыток электронов (при прочих равных условиях). В результате оказывается, что

$$\phi^\circ(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) < \phi^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}).$$

Это соответствует ряду активности, в котором металлы расположены в порядке повышения стандартных электродных потенциалов.

Из двух электродов — медного и цинкового — составляется гальванический элемент (гальваническая цепь, рис. 7.2). Электролиты соединяются изогнутой трубкой, заполненной раствором хлорида калия. Через такой

мостики могут перемещаться ионы. Подвижности ионов K^+ и Cl^- практически одинаковы, и таким образом минимизируется диффузионный потенциал. Металлы соединяются медной проволокой. Контакт между металлами при необходимости можно размыкать. В цепь могут быть помещены вольтметр, а также моторчик, лампа и другие нагрузки. Эта система представляет собой пример гальванического элемента, или химического источника тока. Электроды в гальваническом элементе называют *полуэлементами*. При разомкнутом контакте между металлами на поверхностях раздела металл — электролит устанавливаются равновесные значения электродных потенциалов. Химические процессы в системе отсутствуют, но между электродами имеется разность потенциалов:

$$\Delta\varphi = \varphi^\circ(Cu^{2+}) - \varphi^\circ(Zn^{2+}).$$

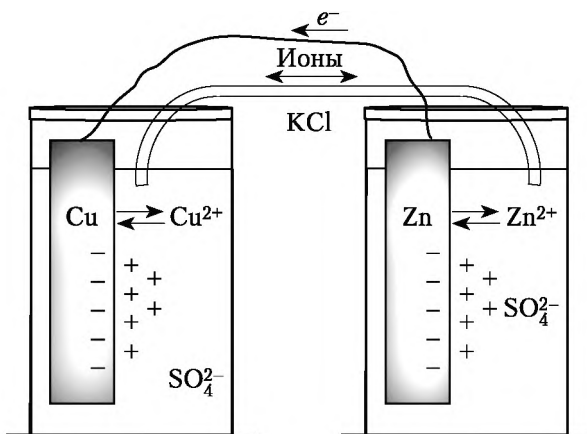
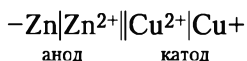


Рис. 7.2. Медно-цинковый гальванический элемент

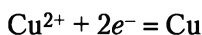
Применяется следующая запись гальванической цепи:



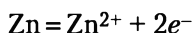
Анод — электрод, на котором идет окисление.

Катод — электрод, на котором идет восстановление.

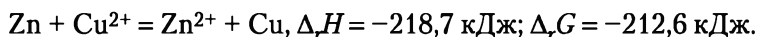
При замкнутом контакте электроны начинают переходить с цинковой пластины, где их поверхностная концентрация больше и потенциал ниже, на медную пластину. Потенциал на меди понижается, а на цинке повышается. Вследствие этого на электродах начинаются реакции. На поверхности меди электроны соединяются с ионами Cu^{2+} в ДЭС:



На цинковом электроде недостаток электронов восполняется переходом ионов цинка в раствор:



Поток электронов в цепи непрерывен, иначе говоря, возникает электрический ток. Работа элемента прекращается, когда закончится растворение цинковой пластинки или будет израсходован весь сульфат меди. Процесс прекращается также при размыкании цепи. Складывая реакции, идущие на электродах, получаем суммарное уравнение реакции в гальваническом элементе; очевидно, что это окислительно-восстановительная реакция:



Если эта же реакция проводится в обычных условиях между цинком и сульфатом меди, то вся энергия выделяется в виде теплоты, равной 218,7 кДж. Реакция в гальваническом элементе дает максимальную электрическую работу 212,6 кДж, и на долю теплоты остается лишь 6,1 кДж.

Разность потенциалов между электродами в гальваническом элементе является измеряемой величиной, называемой *электродвижущей силой* (ЭДС). Это положительная величина:

$$\text{ЭДС} = |\Delta\phi|. \quad (7.3)$$

Для медно-цинкового элемента $\text{ЭДС} = |\phi^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) - \phi^\circ(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn})| = 1,1 \text{ В}$.

Потенциалы электродов и ЭДС элемента не зависят от размеров системы, а только от материалов и условий. Поэтому источники тока имеют различные размеры в зависимости от назначения, что видно по имеющимся в продаже батарейкам. Электроды для практических и научных измерений могут иметь микроразмеры, позволяющие, например, вводить их в клетку для измерения мембранных потенциалов.

Разность потенциалов электродов (ЭДС) измеряется вольтметром, но электродный потенциал отдельного электрода экспериментально определить невозможно. Поэтому потенциал некоторого избранного электрода удобно принять за нуль и относительно него выражать потенциалы всех остальных электродов. В качестве нулевого электрода был предложен стандартный водородный электрод. Он состоит из платиновой пластины, покрытой платиновой чернью и опущенной в раствор кислоты (рис. 7.3). В раствор пропускают водород под давлением 101,3 кПа, который адсорбируется и насыщает платиновую чернь. Водородный электрод записывается следующим образом: $\text{Pt}, \text{H}_2|\text{H}^+$. По соглашению, $\phi^\circ(\text{Pt}, \text{H}_2|\text{H}^+) = 0 \text{ В}$.

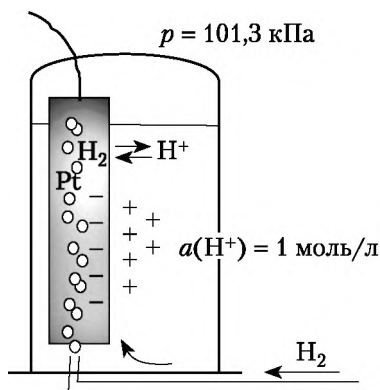


Рис. 7.3. Схема стандартного водородного электрода $\text{Pt}, \text{H}_2|\text{H}^+$

Водородный электрод включается в гальваническую цепь с изучаемым электродом. Согласно уравнению (7.3) ЭДС будет равна потенциалу изучаемого электрода. Если при этом водородный электрод оказался катодом, то изучаемый электрод — анод, и его потенциал отрицательный. В противном случае, когда анодом оказался водородный электрод, у второго электрода потенциал положительный, это катод. В ряду активностей металлов водород находится между металлами с отрицательными и положительными стандартными потенциалами. Стандартные электродные потенциалы относительно водородного электрода приводятся в таблицах (табл. 7.2). Можно по таблице найти потенциалы и вычислить ЭДС медно-цинкового гальванического элемента: $\varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = +0,34 \text{ В}$; $\varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$; $\text{ЭДС} = 0,34 \text{ В} - (-0,76 \text{ В}) = 1,1 \text{ В}$.

Таблица 7.2

**Стандартные и мидпойнт (pH = 7)-потенциалы
некоторых систем (298,15 К)**

Окислительно-восстановительная (редокс)-система	N(e ⁻)	pH	φ, В
Ag ⁺ /Ag	1	0	0,7996
AgCl/Ag + Cl ⁻	1	0	0,22233
H ₃ AsO ₄ + 2H ⁺ /HAsO ₂ + 2H ₂ O	2	0	0,560
Br ₂ /2Br ⁻	2	0	1,0873
Фумарат + 2H ⁺ /сукцинат	2	7	0,0366
Cl ₂ /2Cl ⁻	2	0	1,35827
Cd ²⁺ /Cd	2	0	-0,4030
[Co(NH ₃) ₆] ²⁺ /[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	1	0	0,108
Cr ₂ O ₇ ²⁻ + H ⁺ /Cr ³⁺ + H ₂ O	6	0	1,332
Cu ²⁺ /Cu	2	0	0,3419
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	1	0	0,771
Cyt-c(Fe ³⁺)/Cyt-c(Fe ²⁺)	1	7	0,212
Cyt-a ₃ (Fe ³⁺)/Cyt-a ₃ (Fe ²⁺)	1	7	0,55
Hg ²⁺ /Hg	2	0	0,851
I ₂ /2I ⁻	2	0	0,5355
I ₂ + I ⁻ /2I ₃ ⁻	2	0	0,536
MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ /Mn ²⁺ + 4H ₂ O	5	0	1,507
O ₂ + 2H ⁺ /H ₂ O ₂	2	0	0,695
O ₂ + 4H ⁺ /2H ₂ O	4	0	1,229
O ₂ + 4H ⁺ /2H ₂ O	4	7	0,82
HNO ₂ + H ⁺ /NO + H ₂ O	1	0	0,983
NO ₃ ⁻ + 3H ⁺ /HNO ₂ + 2H ₂ O	2	0	0,934

Окислительно-восстановительная (редокс)-система	$N(e^-)$	pH	ϕ , В
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+/\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	3	0	0,957
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}/\text{NO} + 4\text{OH}^-$	3	7	-0,14
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+/\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2	0	0,172
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	2	0	0,151

7.3. Окислительно-восстановительные потенциалы и электроды

Самопроизвольная окислительно-восстановительная реакция может быть проведена в гальваническом элементе. Это можно осуществить с использованием так называемого окислительно-восстановительного электрода. Такой электрод состоит из инертного металлического проводника — обычно платины (как в водородном электроде) и электролита, содержащего окисленную и восстановленную формы вещества. Принципиальное отличие окислительно-восстановительного электрода от рассмотренного выше ионно-металлического состоит в природе заряженных частиц, переходящих через поверхность раздела фаз.

В *ионно-металлическом электроде* через поверхность раздела фаз переходят ионы. В *окислительно-восстановительном электроде* через поверхность раздела фаз переходят электроны.

На рис. 7.4 схематически представлен окислительно-восстановительный электрод на примере пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, записываемый как $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$.

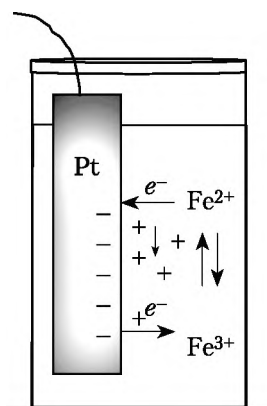


Рис. 7.4. Схема окислительно-восстановительного электрода $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$

На поверхности раздела металл — электролит устанавливается равновесный скачок потенциала, называемый *окислительно-восстановительным (редокс) потенциалом* и зависящий от природы системы и концентраций (активностей) окисленной и восстановленной форм. В уравнении Нернста эти концентрации входят в числитель и знаменатель дроби под логарифмом:

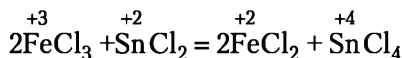
$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(Ox)}{c(Red)}. \quad (7.4)$$

Редокс-потенциал повышается при увеличении концентрации (активности) окисленной формы пары в числителе и уменьшении активности восстановленной формы в знаменателе.

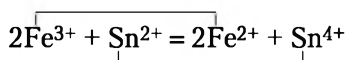
Задание 7.1

Напишите уравнение Нернста для потенциала редокс-пары Fe^{3+}/Fe^{2+} .

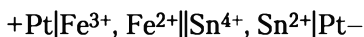
Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию, в которой оба исходных вещества и продукты находятся в растворе:



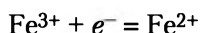
Реакция в ионной форме:



Подобно тому как в протолитических реакциях участвуют сопряженные пары кислота/основание, в окислительно-восстановительных реакциях также участвуют две сопряженные пары веществ (в уравнении реакции отмечены скобками), называемые сопряженными окислительно-восстановительными (редокс) парами. Редокс-пары записываются в виде дроби с окисленной формой в числителе: Fe^{3+}/Fe^{2+} , Sn^{4+}/Sn^{2+} . Гальваническая цепь представляется следующим образом:



Реакция на катоде:



Реакция на аноде:

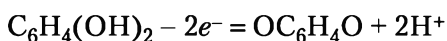


Стандартные потенциалы редокс-пар, определенные относительно стандартного водородного электрода, даются в таблицах (см. табл. 7.2). Величина потенциала характеризует силу окислителей и восстановителей. Чем выше потенциал в некотором ряду сопряженных пар, тем сильнее окислитель и тем слабее восстановитель этой пары. В рассматриваемой реакции $\varphi^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,771$ В, $\varphi^{\circ}(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0,151$ В.

Протекание реакций окисления-восстановления зависит от среды (кислой, нейтральной, щелочной).

Электрод, потенциал которого зависит от концентраций ионов среды, называется *окислительно-восстановительным электродом 2-го рода*.

Возьмем пример из органической химии. Гидрохинон (1,4-дигидроксибензол) окисляется, образуя хинон по реакции



Ионы водорода, реагирующие с хиноном (окисленной формой системы), способствуют повышению потенциала. Напишем уравнение Нернста:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)a^2(\text{H}^+)}{a(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)} \quad (7.5)$$

Стандартный потенциал этой системы $\varphi^\circ = +0,6994$ В. Следует напомнить, что значение φ° относится к активностям всех веществ 1 моль/л, что соответствует $\text{pH} = 0$. После преобразования логарифмического выражения и перехода к десятичному логарифму приходим к уравнению

$$\varphi = \varphi^\circ - 0,05915 \text{pH} + 0,05915 \lg \frac{a(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)}{a(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)}.$$

Хинон и гидрохинон образуют между собой молекулярное соединение *хингидрон* $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, применение которого позволяет приготовить раствор с равными концентрациями хинона и гидрохинона. Тогда третье слагаемое в уравнении обращается в нуль и получается линейное уравнение для зависимости потенциала от pH :

$$\varphi = \varphi^\circ - 0,05915 \text{pH}.$$

Очевидно, что при понижении pH редокс-потенциал увеличивается. При $\text{pH} = 0$ потенциал электрода принимает значение $\varphi^\circ = 0,6994$. Измеряя потенциал хингидронного электрода, можно рассчитывать или определять графически pH раствора.

Измерения редокс-потенциалов в биохимии обычно относятся к средам, близким к точке нейтральности. Поэтому широкое применение находят табличные значения потенциалов при $\text{pH} = 7$.

Потенциал электрода 2-го рода в нейтральной среде ($\text{pH} = 7$) называется *формальным* или *мид-пойнт потенциалом* и обозначается φ'° .

Вычислим формальный потенциал пары хинон/гидрохинон при $\text{pH} = 7$:

$$\varphi'^\circ = 0,6994 - 0,05915 \cdot 7 = 0,2853 \text{ В}.$$

7.4. Обратимость реакций окисления-восстановления

Для обратимых реакций разных типов имеются таблицы констант равновесия (K_a , K_s , K_n). В случае реакций окисления-восстановления (РОВ) такие таблицы нецелесообразны, так как реакций окисления-восстановления слишком много. Но все они состоят из сравнительно ограниченного числа полуреакций, и для них составлены таблицы стандартных окислительно-восстановительных потенциалов φ° , которые используются для расчета констант равновесия.

В гальваническом элементе максимальная полезная работа для 1 моля реакции выражается уравнением

$$-\Delta G^\circ = nF\Delta\varphi^\circ,$$

где $\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ_{\text{окислителя в уравнении реакции}} - \varphi^\circ_{\text{восстановителя в уравнении реакции}}$

С другой стороны, максимальная полезная работа реакции

$$-\Delta G^{\circ} = RT \ln K.$$

Электрическая работа совершается за счет химического процесса. Поэтому, приравнявая правые части обоих уравнений, получаем

$$nF\Delta\varphi^{\circ} = RT \ln K.$$

Преобразуем это уравнение для расчета константы равновесия:

$$\ln K = \frac{nF}{RT} \Delta\varphi^{\circ}; \quad (7.6)$$

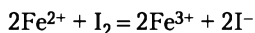
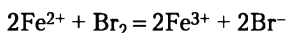
$$K = \exp\left(\frac{nF}{RT} \Delta\varphi^{\circ}\right). \quad (7.7)$$

Таким образом, константа равновесия РОВ рассчитывается по табличным значениям редокс-потенциалов. Если для некоторой химической реакции оказывается, что $\varphi^{\circ}_{\text{окисл}} < \varphi^{\circ}_{\text{восст}}$, то значение $\ln K$ будет отрицательным, а сама константа меньше единицы. Такая реакция в стандартном состоянии пойдет в обратном направлении.

При большой отрицательной разности потенциалов реакция практически не идет и может быть проведена только в процессе электролиза, т.е. с затратой электрической работы от внешнего источника тока.

Пример 7.1

Рассчитаем константы равновесия для реакций ионов Fe^{2+} с бромом и иодом:



Решение. Находим по таблице редокс-потенциалы: $\varphi^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,771$ В, $\varphi^{\circ}(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1,087$ В, $\varphi^{\circ}(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,535$ В.

Подставляем числовые данные в уравнение (7.7) и вычисляем:

$$K_1 = \exp\left(\frac{2 \cdot 96485}{8,314 \cdot 298,15} (1,087 - 0,771)\right) = 4,83 \cdot 10^{10};$$

$$K_2 = \exp\left(\frac{2 \cdot 96485}{8,314 \cdot 298,15} (0,535 - 0,771)\right) = 1,05 \cdot 10^{-8}.$$

Таким образом, в стандартном состоянии первая реакция идет практически необратимо, а вторая реакция практически не идет.

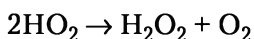
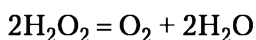
7.5. Реакции окисления-восстановления в биохимии

Жизнедеятельность основана на протекании множества реакций окисления-восстановления. В их число входят:

- реакции окисления органических веществ для получения необходимой энергии. Главными биологическими энергоносителями служат углеводы и жиры, окисляющиеся кислородом;

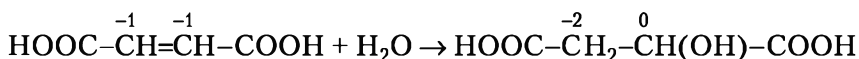
- реакции биосинтеза. Добавление кислорода в органическую молекулу или ее дегидрирование представляет собой окисление. Замена кислорода на водород или присоединение водорода по кратной связи — восстановление;

- реакции защитного характера. Молекулярный кислород участвует не только в контролируемых реакциях, направленных на выделение энергии, но и в некоторых случайных реакциях, приводящих к образованию ядовитых веществ. Например, кислород может окислять радикалы непредельных кислот в жирах. При этом образуются молекулы перекиси (пероксида) водорода и супероксида HO_2 . Эти вещества устраняются при участии особых ферментов каталазы и супероксиддисмутазы, вызывающих их диспропорционирование:



В биологических РОВ чаще всего происходят передача двух электронов и перенос двух протонов. Есть и одноэлектронные процессы, связанные с окислением-восстановлением не углерода, а атомов других биогенных элементов (азота, железа, меди). Если требуется установить, как изменяются степени окисления атомов углерода в реакциях биоорганических веществ, то следует обратить внимание на правило, согласно которому связи между атомами одного и того же элемента на степень окисления не влияют.

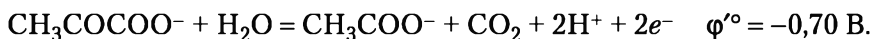
Рассмотрим присоединение молекулы воды к молекуле непредельной фумаровой кислоты:



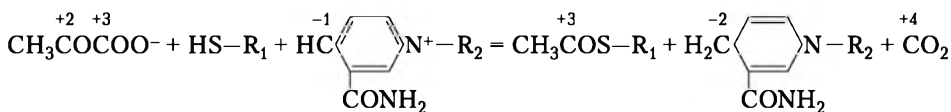
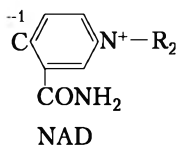
В образовавшейся яблочной кислоте у атома углерода, присоединившего водород, степень окисления понизилась, а у атома углерода, присоединившего гидроксигруппу, повысилась. Сумма степеней окисления углерода не изменилась.

Важнейшие биологические РОВ изучены количественно. Определены мидпойнт-потенциалы φ° и связанные с ними изменения энергии Гиббса образования биологических окислителей и восстановителей $\Delta_r G^\circ$. Остановимся на некоторых типичных РОВ в биохимии.

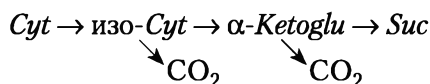
Окисление глюкозы — многоступенчатый процесс, в котором глюкоза непосредственно с кислородом не реагирует и в образовании CO_2 молекулярный кислород не участвует. Глюкоза фосфорилируется и превращается во фруктозу; фруктоза расщепляется до глицеринового альдегида, и далее в цепи реакций образуются ионы α -оксикислот. Простейшая среди них — пировиноградная кислота и ее анион пируват — $\text{CH}_3(\text{CO})\text{COO}^-$. Пируват участвует в окислительном декарбоксилировании, при котором и образуется молекула CO_2 :



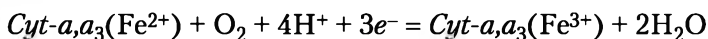
Реакция в целом идет при участии кофермента А, HS-R₁, и окислителя никотинамидадениндинуклеотида, NAD (в формулах подробно представлены только реакционные центры):



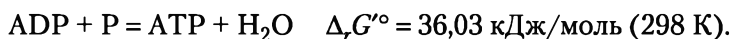
Карбокси-группа отщепляется от пируват-иона в виде CO₂, остаток CH₃C(O)– (ацил) соединяется с серой кофермента, образуя ацетилкофермент-А. Электроны окислившихся атомов углерода восстанавливают NAD. По такой же схеме окисляются и остальные атомы углерода глюкозы, которые в составе ацетила переходят в цитрат:



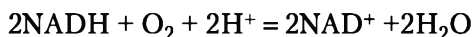
Никотинамидадениндинуклеотид является первым звеном *дыхательной цепи*, в которой восстановленная форма NADH передает электроны молекулам FAD⁺. Восстановленные молекулы FADH передают электроны убихинону. Далее в цепи транспорта электронов находятся цитохромы, содержащие ионы железа в составе комплексов с порфиринами. Железо(III), получая электрон по цепи, восстанавливается до железа(II) и снова окисляется, передавая электрон дальше. Конечным (терминальным) звеном цепи является весьма сложный цитохром *a, a₃* (цитохромоксидаза), содержащий по одному атому железа и меди. Электрон из цепи восстанавливает атом Fe³⁺ до Fe²⁺ и, не задерживаясь, передается молекуле кислорода. Следующие три электрона полностью восстанавливают молекулу O₂. В процессе восстановления участвуют протоны, необходимые для образования молекул воды. Упрощенно реакцию можно представить следующим уравнением:



Смысл дыхательной цепи состоит в том, чтобы высокоэнергетический процесс окисления NADH кислородом разбить на ряд стадий, на каждой из которых выделяется небольшая порция энергии, достаточная для образования АТФ по реакции



Суммарная реакция никотинамидадениндинуклеотида с кислородом



характеризуется значением $\Delta_r G'^{\circ} = -436,9 \text{ кДж/моль (298 К)}$, или 218,4 кДж на 1 моль NADH. Следовательно, теоретически при ступенчатом процессе окисления 1 моля NADH в дыхательной цепи могло бы образоваться

218,4/36,03 \approx 6 молей АТР. Фактически образуется 3 моля, т.е. в этом продукте аккумулируется около 50% запасенной в глюкозе энергии.

7.6. Потенциометрия

Измерение электродвижущей силы гальванических элементов представляет собой широко распространенный метод исследования — потенциометрию.

Потенциометрией называют совокупность методов исследования и анализа, основанных на измерении ЭДС особым образом составленных гальванических цепей.

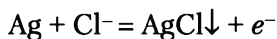
На основе потенциометрических измерений определяют:

- стандартные и формальные потенциалы редокс-систем;
- стандартные изменения энергии Гиббса химических реакций;
- константы равновесия химических реакций;
- точку эквивалентности в титриметрическом анализе;
- изменения энергии Гиббса образования биологически важных веществ;
- концентрации ионов в растворах;
- потенциалы на клеточных мембранах.

Гальваническая цепь в потенциометрии составляется из двух электродов, один из которых называется *электродом сравнения*, а второй — *индикаторным электродом*. Оба электрода имеют небольшие размеры, позволяющие опускать их в сосуды вместимостью 50 мл и меньше. Созданы и микроэлектроды, применяемые для измерений на клетках.

Электрод сравнения должен характеризоваться постоянным и хорошо воспроизводимым потенциалом. Выше был рассмотрен один из электродов сравнения — водородный электрод, потенциал которого принят равным нулю. Однако этот электрод не подходит для широкого практического применения по ряду причин, среди которых необходимость использования источника газообразного водорода, т.е. баллона с водородом под высоким давлением. Электродами, удовлетворяющими практическим целям, оказались особые ионно-металлические электроды, называемые электродами 2-го типа, — хлорсеребряный и каломельный электроды.

Рассмотрим устройство и принцип работы хлорсеребряного электрода. Твердая фаза в таком электроде состоит из металлического серебра (провода) с нанесенным на него хлоридом серебра. Электролитом служит раствор хлорида калия известной концентрации (рис. 7.5). Условная запись этого электрода $\text{Ag}, \text{AgCl}|\text{Cl}^-$. На нем идет электродная реакция



В электролите поддерживается постоянная концентрация ионов Ag^+ за счет растворимости хлорида серебра. Активность (концентрация) Ag^+ определяется уравнением

$$a(\text{Ag}^+) = \frac{K_s(\text{AgCl})}{a(\text{Cl}^-)}.$$

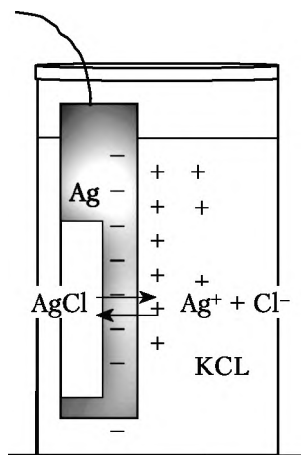


Рис. 7.5. Схема хлорсеребряного электрода Ag, AgCl|Cl^-

При вычислении потенциала хлорсеребряного электрода это выражение для концентрации Ag^+ подставляют в уравнение Нернста:

$$\varphi = \varphi^\circ(\text{Ag}|\text{Ag}^+) + \frac{RT}{F} \ln a(\text{Ag}^+) = \varphi^\circ(\text{Ag}|\text{Ag}^+) + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_s(\text{AgCl})}{a(\text{Cl}^-)}.$$

Преобразуем выражение под знаком логарифма:

$$\varphi = \varphi^\circ(\text{Ag}|\text{Ag}^+) + \frac{RT}{F} \ln K_s(\text{AgCl}) - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-).$$

Первые два слагаемых составляют постоянную величину, равную стандартному потенциалу системы $(\text{Ag, AgCl}|\text{Cl}^-)$. Объединяя их, получим

$$\varphi = \varphi^\circ(\text{Ag, AgCl}|\text{Cl}^-) - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-). \quad (7.8)$$

Из уравнения (7.8) следует, что потенциал данной системы зависит от концентрации хлорид-ионов, причем при повышении концентрации потенциал понижается. Значение стандартного потенциала (при $a(\text{Cl}^-) = 1$ моль/л) равно 0,22233 В. В потенциометрии бывают необходимы значения потенциала и при других концентрациях. Они приводятся в таблицах. Так, для насыщенного раствора KCl $\varphi = 0,201$ В при 25°C .

При измерении электродных потенциалов с хлорсеребряным электродом ЭДС выражается уравнением

$$\text{ЭДС} = \varphi_x - \varphi^\circ(\text{Ag, AgCl}|\text{Cl}^-),$$

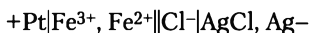
откуда

$$\varphi_x = \text{ЭДС} + \varphi^\circ(\text{Ag, AgCl}|\text{Cl}^-),$$

где значение потенциала для электрода сравнения берется в соответствии с концентрацией KCl .

Пример 7.2

Измеренное значение ЭДС гальванической цепи



с насыщенным хлорсеребряным электродом составило 0,570 В. Определим отношение концентраций Fe^{3+}/Fe^{2+} для редокс-электрода.

Решение. Уясняем, что гальваническая цепь состоит из хлорсеребряного электрода с потенциалом 0,201 В и редокс-электрода, образованного парой Fe^{3+}/Fe^{2+} . Вычислим потенциал редокс-электрода:

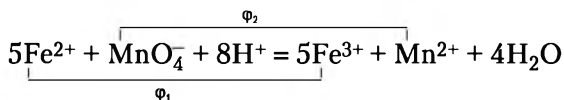
$$\varphi = \text{ЭДС} + \varphi(Ag, AgCl|Cl^-) = 0,570 + 0,201 = 0,771 \text{ В.}$$

Измеренный потенциал совпал с табличным значением стандартного потенциала пары Fe^{3+}/Fe^{2+} . Это значит, что раствор содержит ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} в равных концентрациях, отношение равно единице.

Каломельный электрод состоит из жидкой металлической фазы ртути, смешанной с каломелью Hg_2Cl_2 , и раствора хлорида калия. Из-за ядовитости ртути каломельный электрод применяют реже, чем хлорсеребряный.

Индикаторным электродом в потенциометрии может быть обычный редокс-электрод. Практически он состоит из раствора, содержащего изучаемую редокс-систему, в который погружается стеклянная трубка с впаянной в нее платиновой проволокой.

Рассмотрим применение редокс-электрода при потенциометрическом титровании на примере определения концентрации сульфата железа(II). Титрантом служит раствор перманганата калия в кислой среде:



Исходный раствор содержит редокс-систему Fe^{3+}/Fe^{2+} , причем концентрация ионов Fe^{3+} очень мала, так как это случайная примесь к анализируемому веществу, содержащему ионы Fe^{2+} . Концентрацию Fe^{2+} примем равной 0,1 моль/л. При малом значении отношения $c(Fe^{3+})/c(Fe^{2+})$ потенциал электрода оказывается низким, что следует из уравнения Нернста. Раствор перманганата калия добавляют небольшими равными порциями, например по 1 мл. Начинается химическая реакция, и устанавливается определенный потенциал системы Fe^{3+}/Fe^{2+} . Одновременно в растворе присутствуют образовавшиеся по реакции ионы Mn^{2+} . Потенциал определяется соотношением концентраций Fe^{3+} и Fe^{2+} и по мере титрования повышается. Получается так называемая кривая титрования (рис. 7.6).

На кривой вблизи точки, где $c(Fe^{3+}) = c(Fe^{2+})$, а объем добавленного раствора $KMnO_4$ составляет половину от эквивалентного объема ($1/2V_{\text{экв}}$), находится участок замедленного повышения потенциала. Это буферная зона, аналогичная буферной зоне в кислотно-основных буферных растворах. В середине буферной зоны $c(Fe^{3+}) = c(Fe^{2+})$, и потенциал равен стандартному потенциалу этой пары. При дальнейшем титровании потенциал продолжает возрастать. При переходе через точку эквивалентности добав-

ляемый титрант KMnO_4 более не реагирует, и потенциалоопределяющей становится система MnO_4^- , $\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$. Вблизи точки, где $c(\text{MnO}_4^-) = c(\text{Mn}^{2+})$, рост потенциала замедлен — наблюдается вторая буферная зона.

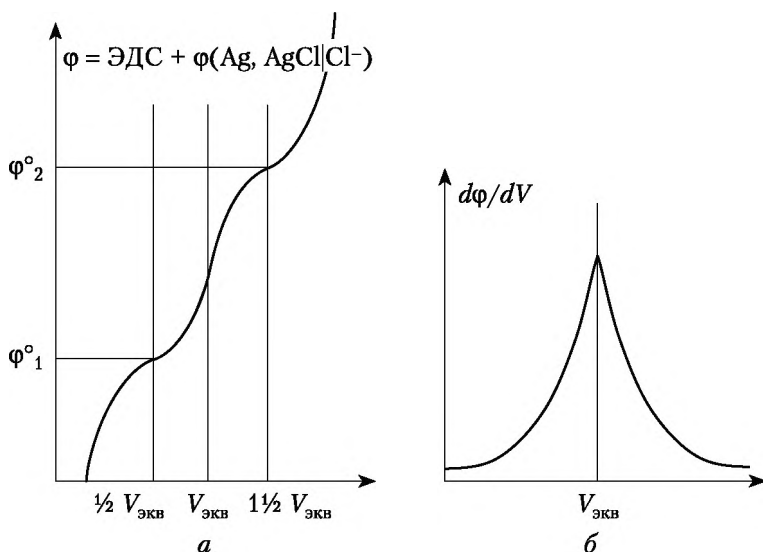


Рис. 7.6. Кривая потенциметрического титрования (а) и ее производная вблизи точки эквивалентности (б)

Точке эквивалентности соответствует перегиб на кривой титрования между двумя буферными зонами. Потенциометры, снабженные самописцами, рисуют не только зависимость потенциала от объема добавленного титранта, но и кривую изменения первой производной $d\varphi/dV$, максимум которой соответствует точке эквивалентности. Так определяется точка эквивалентности при потенциметрическом титровании.

Мембранные электроды. Одним из видов электрических потенциалов на поверхности раздела фаз является мембранный потенциал. Возникновение его обусловлено наличием электролитов в составе мембран, а также свойством избирательной проницаемости мембран по отношению к разным ионам. В составе биологических мембран электролитами являются белки и фосфолипиды.

Если мембрана включена в гальваническую цепь, то скачок потенциала на ней изменяет ЭДС цепи. В том случае, когда мембрана находится в растворе электролита между двумя одинаковыми электродами, ЭДС равна мембранному потенциалу, так как без мембраны ЭДС была бы нулевой.

Мембранный потенциал при соответствующем составе мембраны может зависеть от концентрации интересующих ионов. Тогда появляется возможность определять концентрации этих ионов на основе потенциметрических измерений.

Мембранные электроды конструируются для определения разных ионов и называются также ионселективными электродами. Принципиальная схема такого электрода и гальванической цепи показана на рис. 7.7. Он

$+(-)Ag, AgCl|Cl^-||\text{раствор}||Cl^-|AgCl, Ag(+)-$
 Мембрана
 Мембранный электрод
 Электрод сравнения

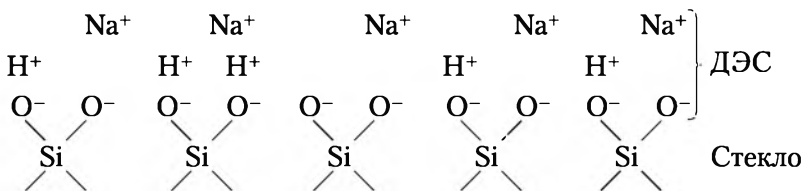
Мембрана
 Мембрана

Мембрана может представлять собой тонкий срез монокристалла, спрессованный порошок нерастворимого вещества, ионообменный полимер. Потенциал на мембране из бромида серебра зависит от концентрации ионов брома. Мембрана из фторида лантана позволяет определять фторид-ионы. В табл. 7.3 приведены еще некоторые примеры мембранных электродов.

Мембранные электроды

Объект определения	Состав мембраны		Применение электрода
	Ионофор	Растворитель	
K ⁺	Валиномицин	Дифениловый эфир	Селективное определение K ⁺ в присутствии Na ⁺
Ca ²⁺	Додецилфосфат кальция	Диоктилфенилфосфонат	Определение содержания ионов Ca ²⁺ в биологических жидкостях
Ацетилхолин	Тетраарилборонат калия	Диалкилфталат	Определение ацетилхолина в нервных тканях, а также активности холинэстеразы
NO ₃ ⁻	Нитрат тетрадециламмония	Не требуется	Определение содержания нитратов

Поверхность стекла с возникающими на ней зарядами условно изображена на схеме:



Чем ниже рН, тем больше протонов окажутся связанными с атомами кислорода на поверхности. Потенциал будет изменяться в зависимости от рН. Внешний вид стеклянного электрода представлен на рис. 7.8. Он состоит из стеклянной трубки, которая заканчивается стеклянным шариком, служащим мембраной. Внутри находится хлорсеребряный электрод с раствором хлороводорода, чем обеспечивается максимальное связывание ионов водорода на внутренней стороне мембраны. Стеклянный электрод применяется в цепи с хлорсеребряным электродом сравнения.

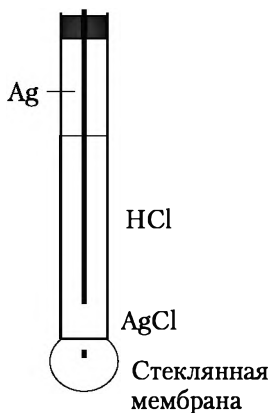


Рис. 7.8. Схема стеклянного электрода

Для стеклянного электрода не может быть определен стандартный потенциал, так как невозможна точная стандартизация самой мембраны. Поэтому при измерениях рН производится калибровка электрода по буферному раствору. В измерительную ячейку помещается буферный раствор с рН, достаточно близким к рН исследуемого раствора. В режиме калибровки на дисплее или на шкале устанавливается значение рН буферного раствора. Затем в ячейку помещается изучаемый раствор, и в режиме измерения считываются показания прибора.

Если изучается мембранный потенциал клетки, то одинаковые хлорсеребряные электроды помещаются по разные стороны мембраны, в частности внутри клетки и в окружающей ее жидкости (рис. 7.9). В этом случае измеренная ЭДС равна мембранному потенциалу. На мембране нервной клетки потенциал покоя $\varphi_{\text{пок}} = -70$ мВ. При возбуждении мембрана перезаряжается и возникает потенциал действия $\varphi_{\text{дейст}} = +25$ мВ. Все это установлено прямыми потенциометрическими измерениями. Потенциометрия стала одним из самых широко применяемых методов биохимических исследований и диагностики.

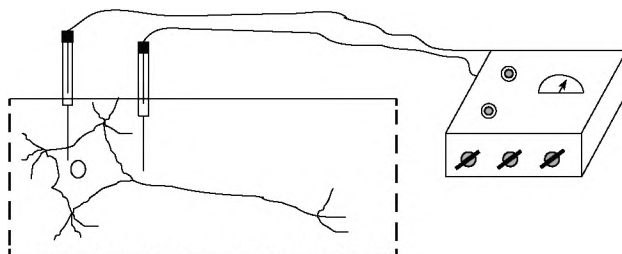
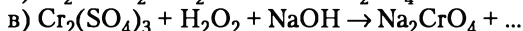
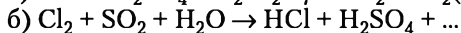


Рис. 7.9. Схема измерения мембранного потенциала нервной клетки

Вопросы и задания для самостоятельной работы

7.1. Составьте уравнения и укажите роль каждого вещества в реакции:



7.2. Дайте определения понятиям «окислитель» и «восстановитель», «окисление» и «восстановление», «окислительно-восстановительная пара».

7.3. Объясните физический смысл постоянной Фарадея.

7.4. Что называют электродным потенциалом, и как он возникает?

7.5. Какими параметрами характеризуются стандартный и формальный электродные потенциалы?

7.6. Что является непосредственно измеряемой величиной: а) электродный потенциал; б) стандартный электродный потенциал; в) ЭДС гальванической цепи; г) работа переноса заряда?

7.7. При каких изменениях условий электродный потенциал возрастает: а) повышается концентрация восстановленной формы; б) повышается температура; в) на электроде идет процесс восстановления; г) понижается концентрация восстановленной формы.

7.8. Расположите окислительно-восстановительные пары в порядке увеличения силы окислителя: а) Br_2/Br^- ; б) I_2/I^- ; в) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; г) $\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$; д) Cd^{2+}/Cd .

7.9. Выберите вещества, которые могут восстанавливаться иодидом калия в стандартном состоянии: а) хлорид железа(III); б) хлорид железа(II); в) перманганат калия; г) оксид серы(IV).

7.10. Почему азот(V) в составе KNO_3 не окисляет железо, а в составе HNO_3 — окисляет?

7.11. Дихромат калия растворен: а) в ацетатном буферном растворе и б) в аммиачно-аммонийном буферном растворе. В каком случае окислительный потенциал $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ выше?

7.12. Приведите условную запись гальванической цепи, состоящей из медного и хлорсеребряного электродов.

7.13. На железной пластинке в растворе сульфата меди выделилась медь, причем масса пластинки увеличилась на 0,77 г. Вычислите массу выделившейся меди.

7.14. Рассчитайте ЭДС элемента, состоящего из двух медных электродов с концентрациями сульфата меди 0,5 и 0,001 моль/л. Какой из электродов будет играть роль анода?

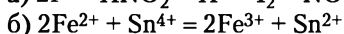
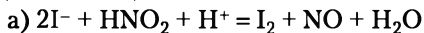
7.15. Вычислите потенциал водородного электрода при $\text{pH} = 3$, нормальном давлении водорода и 25°C .

7.16. Для электрода $\text{Ag}|\text{AgNO}_3$ измерен потенциал $\varphi = 795$ мВ. Вычислите массу нитрата серебра в 80 мл раствора.

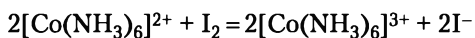
7.17. На сколько милливольт понизится потенциал редокс-электрода $\text{Pt}|\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$, если начальные концентрации ионов Sn^{4+} и Sn^{2+} были равны 0,08 и 0,04 моль/л, а в результате работы электрода концентрация Sn^{4+} уменьшилась в два раза?

7.18. Вычислите стандартную ЭДС гальванического элемента, составленного из серебряного и хлорсеребряного электродов. Напишите реакцию, идущую на аноде.

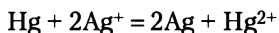
7.19. Вычислите изменение энергии Гиббса ΔG° реакций, используя стандартные редокс-потенциалы:



7.20. Вычислите константу равновесия реакции



7.21. Определите направление реакции



при следующих концентрациях: а) $c(\text{Ag}^+) = 0,1$ моль/л; $c(\text{Hg}^{2+}) = 0,0001$ моль/л; б) $c(\text{Ag}^+) = 0,0001$ моль/л; $c(\text{Hg}^{2+}) = 0,1$ моль/л.

7.22. Будет ли окисляться нитрит-ион ионом MnO_4^- при концентрациях $c(\text{NO}_2^-) = c(\text{NO}_3^-) = c(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{MnO}_4^-) = 0,1$ моль/л при $\text{pH} = 6$? Ответ подтвердите расчетом.

7.23. При каком значении pH редокс-потенциал системы фумарат-сукцинат ($-\text{O}_2\text{CCHCHCO}_2^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = -\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$) при одинаковой концентрации компонентов равен нулю? ($\varphi^\circ = +0,0366$ В.)

7.24. Для измерения pH желчь помещена в качестве электролита в гальваническую цепь $\text{Ag}, \text{AgCl}|\text{Cl}^-||\text{желчь}|\text{H}_2, \text{Pt}$. Концентрация Cl^- — 1 моль/л. Результат измерения: ЭДС = 702 мВ. Рассчитайте pH желчи.

7.25. Какое количество электричества следует пропустить через раствор соли серебра, чтобы выделить 2 г металла?

7.26*. Суммарная концентрация ионов железа в растворе, содержащем FeSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, равна 0,3 моль/л, а измеренная ЭДС гальванической цепи $\text{Ag}, \text{AgCl}|\text{Cl}^-||\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}$ с этим раствором равна 0,551 В. Вычислите концентрации каждой соли железа. Концентрация хлорида калия — 1 моль/л.

7.27*. Смешали равные объемы двух растворов: а) H_3AsO_4 — 0,2 моль/л и HAsO_2 — 0,02 моль/л; б) KI — 0,4 моль/л, и KI_3 — 0,02 моль/л. В обоих растворах $\text{pH} = 1$. Пойдет ли в смеси реакция



Рассчитайте концентрации соединений мышьяка в состоянии равновесия.

Глава 8

ИОННЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ПРОЦЕССЫ

Изучив содержание главы 8, студент должен:

знать

- основные понятия и определения, относящиеся к гетерогенным системам;
- разновидности реакций и равновесий в гетерогенных системах, содержащих электролиты;
- количественные характеристики равновесия раствора с твердой фазой электролита;
- биологическое и медицинское значение нерастворимых солей;
- условия смещения равновесий при конкуренции ионных гетерогенных равновесий с другими типами реакций;

уметь

- рассчитывать концентрации ионов в гетерогенных системах раствор — твердая фаза электролита;
- охарактеризовать состояние гетерогенной системы раствор — малорастворимые электролиты;

владеть навыками

- прогнозирования направления реакций в гетерогенных системах.
-

8.1. Твердые минеральные вещества в организме

В гл. 2 рассматривались гетерофазные реакции, протекающие на поверхности раздела фаз, и химическое равновесие в таких реакциях. Здесь мы подробнее рассмотрим теорию ионных гетерогенных процессов в приложении к живым организмам.

Гетерофазные процессы — это процессы, идущие на поверхности раздела фаз.

В гетерофазных процессах некоторые фазы могут как появляться, так и исчезать. Если фазы находятся в равновесии, то состав и масса фаз остаются постоянными во времени. Состояние фазового равновесия не зависит от относительной массы фаз. Например, насыщенные растворы лимонной кислоты имеют одинаковую концентрацию (при одинаковой температуре), не зависящую от массы кристаллов на дне (рис. 8.1).

Образование гетерогенных систем характерно для малорастворимых ионных веществ. Взвеси и осадки солей, гидроксидов металлов и некоторых кислот часто образуются при химических экспериментах. При изменении условий осадки могут и исчезать. Гомогенная система переходит в гетерогенную при возникновении осадка. Гетерогенная система становится гомогенной при полном растворении осадка. Появление твердой фазы может

замедляться трудностью образования центров кристаллизации. Поэтому часто возникают пересыщенные растворы. Это разновидность заторможенных систем. При слабом пересыщении жидкой фазы может появляться незначительное число кристаллов осадка, но образовавшиеся кристаллы укрупняются. В некоторых случаях возникает всего один кристалл (агрегат, конкремент), например жемчужина или почечный камень. Крупные конкременты застревают в протоках почек, вызывая сильнейшие боли.

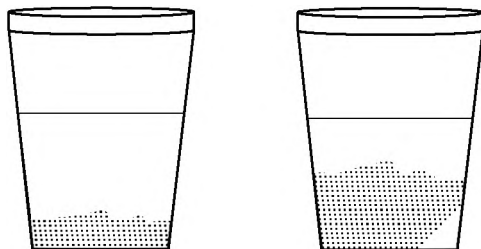


Рис. 8.1. Насыщенные растворы лимонной кислоты с разной массой кристаллов на дне. Концентрация растворов одинакова

Практическое значение ионных гетерогенных процессов — это синтез веществ, обнаружение присутствия разных катионов и анионов, ионный обмен между фазами, образование минеральной основы скелета. К области медицины относится костная патология, избыточная минерализация хрящей, остеопороз (деминерализация костной ткани), каменные болезни, срастание переломов костей. Образование осадков происходит в простейших пробирочных опытах, на которых основаны многие аналитические методы в химии и медицине.

Среди биогенных элементов металлов, присутствующих в организме в макроколичествах, образование нерастворимых солей особенно характерно для кальция. Поэтому его катионам и выпала роль составной части твердой минеральной основы костей и зубов. Особенно малорастворимые соли катионы Ca^{2+} образуют с фосфат-ионами. С фосфатом кальция соосаждаются и другие соли. Наименьшей растворимостью характеризуется гидроксидфосфат кальция (гидроксиапатит) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Он и является основой костей. Обычный фосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ присутствует как цементирующий слой между кристаллами $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. В результате ионного обмена с жидкими средами в костной ткани содержится также биогенный элемент магний и накапливаются микроэлементы стронций, барий, радий, свинец, ртуть и др. Твердая костная фаза в организме человека содержит приблизительно 1 кг кальция (25 молей) и 0,7 кг фосфора (22,6 моля). Минеральная структура кости пронизана каналами и порами, в результате чего поверхность твердого вещества достигает 260 м^2 на 1 г кости.

В качестве структурного элемента кости рассматривается *остеон*. Это группа кристаллов гидроксиапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Кристаллы в форме шестиугольных пластинок размером $\sim 0,01 \text{ мм}$ расположены по кругу. Внутри круга остается полость. В стопке остеонов эта полость превращается в *Гаверсов канал* (рис. 8.2).

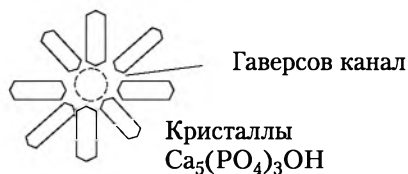


Рис. 8.2. Схема поперечного разреза остеона

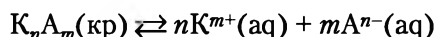
Катионы кальция связываются не только в кристаллах фосфатов, но и в растворимых комплексах с пептидами и белками в жидких средах организма. Поэтому постоянно идут процессы переноса кальция между костями и жидкостями. При нарушении баланса между этими процессами возникает патология — иногда излишняя минерализация, ведущая к отвердению хрящей, иногда вымывание твердых минеральных веществ и размягчение костей.

В отдельных тканях возможно повышение концентрации некоторых анионов, ведущее к образованию конкрементов (камней) в протоках и сосудах. В почечных протоках образуются конкременты на основе оксалата кальция CaC_2O_4 . На поздней стадии атеросклероза происходит отложение карбоната кальция в склеротических бляшках.

Может показаться неожиданным, что в организме кроме кальция твердое малорастворимое соединение образует натрий, у которого вообще очень мало нерастворимых соединений. Речь идет о соли мочевой кислоты (производное пурина) кислом урате натрия $\text{NaC}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3$, образующем подагрические наросты на суставах.

8.2. Образование и растворение осадков малорастворимых веществ

Растворение малорастворимого электролита выражается уравнением в общем виде



Состояние равновесия характеризуется константой растворимости

$$K_s = c_{\text{кат}}^n c_{\text{ан}}^m$$

Концентрация вещества в фазе осадка остается постоянной и принимается равной единице. Константы растворимости K_s приводятся в справочниках¹. Небольшая выборка констант дана в табл. 8.1.

Таблица 8.1

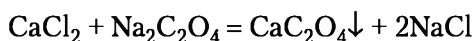
Константы растворимости солей

Название	Формула	Константа K_s
Бромид серебра	AgBr	$5,35 \cdot 10^{-13}$
Хлорид серебра	AgCl	$1,77 \cdot 10^{-10}$

¹ В некоторых учебниках и справочниках константа растворимости называется произведением растворимости и обозначается ПР.

Название	Формула	Константа K_s
Хромат серебра	Ag_2CrO_4	$1,12 \cdot 10^{-12}$
Карбонат бария	BaCO_3	$2,58 \cdot 10^{-9}$
Сульфат бария	BaSO_4	$1,08 \cdot 10^{-10}$
Карбонат кальция	CaCO_3	$3,36 \cdot 10^{-9}$
Фторид кальция	CaF_2	$3,45 \cdot 10^{-11}$
Оксалат кальция	CaC_2O_4	$2,32 \cdot 10^{-9}$
Гидроксиапатит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	$1,60 \cdot 10^{-58}$
Фосфат кальция	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,05 \cdot 10^{-35}$
Гидрофосфат кальция	CaHPO_4	$2,70 \cdot 10^{-7}$
Сульфат кальция	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3,14 \cdot 10^{-5}$
Фосфат магния	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,04 \cdot 10^{-34}$
Хлорид свинца	PbCl_2	$1,70 \cdot 10^{-5}$
Хромат свинца	PbCrO_4	$1,80 \cdot 10^{-14}$
Сульфат свинца	PbSO_4	$2,53 \cdot 10^{-8}$
Сульфат стронция	SrSO_4	$3,44 \cdot 10^{-7}$

Обратный растворению процесс образования осадка возникает при смешивании растворов, содержащих по отдельности ионы, из которых состоит нерастворимая соль, например хлорид кальция и оксалат натрия (рис. 8.3):



или в ионной форме

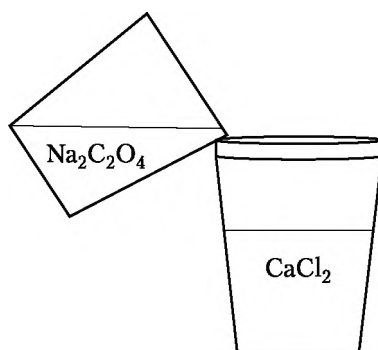
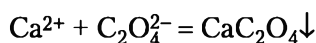


Рис. 8.3. Смешивание растворов для получения осадка

При смешивании сначала может возникнуть пересыщенный раствор, из которого постепенно выпадает осадок. Вместо осадка иногда образуется коллоидный раствор.

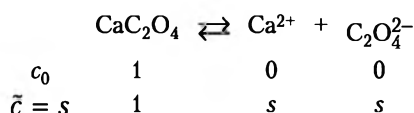
Осадок образуется при $P_c > K_s$. Осадок растворяется при $P_c < K_s$. Состояние равновесия (насыщенный раствор) наступает при $P_c = K_s$.

Под P_c подразумевается произведение концентраций ионов нерастворимой (точнее, практически нерастворимой) соли в данном растворе, составленное в соответствии с ЗДМ для химического равновесия.

Задание 8.1

В результате смешивания растворов нитрата свинца и хлорида калия получен раствор со следующими концентрациями ионов: $c(\text{Pb}^{2+}) = 0,05$ моль/л и $c(\text{Cl}^-) = 0,02$ моль/л. Выполняется ли условие образования осадка хлорида свинца?

По составу формульных единиц электролиты принято подразделять на двухионные типа КА, трехионные типа K_2A и KA_2 , четырехионные типа K_3A и KA_3 и т.д. Двухионной солью является практически нерастворимый оксалат кальция. На его примере выведем формулы для двухионного электролита:



$$\bar{c}(\text{Ca}^{2+})\bar{c}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = K_s;$$

$$s^2 = K_s; s = \sqrt{K_s}.$$

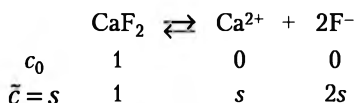
По данным таблицы растворимости, $K_s = 2,3 \cdot 10^{-9}$. Вычислим растворимость оксалата кальция:

$$s = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-9}} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л.}$$

Вычислим растворимость вещества в мг/л ($M(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 128$ г/моль):

$$s = 4,8 \cdot 10^{-5} \cdot 128 \cdot 1000 = 6,1 \text{ мг/л.}$$

Проведем аналогичный вывод для трехионной соли на примере фторида кальция:



$$\bar{c}(\text{Ca}^{2+})\bar{c}^2(\text{F}^-) = K_s;$$

$$s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = K_s; s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}.$$

По данным табл. 8.1, $K_s = 3,45 \cdot 10^{-11}$. Тогда

$$s = \sqrt[3]{\frac{3,45 \cdot 10^{-11}}{4}} = 2,05 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л.}$$

Вычислим массовую растворимость CaF_2 ($M = 78$ г/моль):

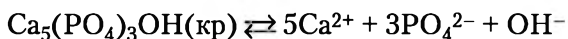
$$s = 2,05 \cdot 10^{-4} \cdot 78 \cdot 1000 = 16,0 \text{ мг/л.}$$

В случае соли $K_n A_m$ общая формула для расчета растворимости

$$s = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{n^n m^m}}.$$

Растворимость однокатионных солей можно сравнивать непосредственно по константам растворимости. У солей разных типов такое сравнение некорректно. В проведенных расчетах фторид кальция — трехионная соль, а оксалат кальция — двухионная. В этой паре солей $K_s(\text{CaF}_2) < K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4)$, но $s(\text{CaF}_2) > s(\text{CaC}_2\text{O}_4)$. Это объясняется наличием в уравнении ЗДМ для фторида кальция квадрата малой концентрации фторид-иона.

У гидроксиапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ $K_s = 1,6 \cdot 10^{-58}$, $s = 0,054$ мг/л. Очевидно, что растворимость этой соли должна уменьшаться с увеличением концентрации OH^- (с повышением pH среды), так как равновесие



будет смещаться влево.

Задание 8.2

Напишите уравнение ЗДМ для равновесия между осадком и насыщенным раствором гидроксиапатита.

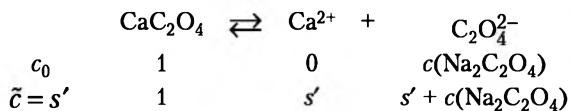
Малорастворимые соли слабых кислот растворяются в присутствии сильных кислот вследствие уменьшения концентрации анионов слабой кислоты. Например, карбонат бария BaCO_3 растворяется в соляной кислоте. Соль сильной кислоты сульфат бария BaSO_4 в HCl не растворяется. Эта соль безвредна при приеме внутрь и используется в рентгеноסקопии желудочно-кишечного тракта как соединение тяжелого элемента бария, сильно поглощающее рентгеновские лучи и выявляющее патологические изъязвления на стенках желудка и двенадцатиперстной кишки.

Растворимость малорастворимых солей изменяется в присутствии растворимых солей. Следует рассматривать влияние двух типов таких солей: 1) соли с одноименными ионами и 2) соли без одноименных ионов.

Одноименными ионами принято называть одинаковые ионы в составе двух или нескольких солей. Например, по отношению к оксалату кальция CaC_2O_4 солями с одноименными ионами были бы другие соли кальция и оксалаты с другими катионами. Рассмотрим растворимость CaC_2O_4 в растворе оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Эта соль резко увеличит концентрацию оксалат-ионов, что приведет к смещению равновесия



влево. Концентрация ионов кальция уменьшится. Следовательно, уменьшится и растворимость. Выведем зависимость растворимости от концентрации $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$:



По закону действующих масс $s'(s' + c) = K_s$.

Считая, что концентрация растворимой соли $c \gg s'$, пренебрежем значением s' в скобках и получим формулу

$$s' = \frac{K_s}{c}.$$

Пусть $c = 0,1$ моль/л, тогда $s' = 2,3 \cdot 10^{-9} / 0,1 = 2,3 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Можно рассчитать, во сколько раз понизилась растворимость оксалата кальция по сравнению с его растворимостью в чистой воде:

$$\frac{s}{s'} = \frac{4,8 \cdot 10^{-5}}{2,3 \cdot 10^{-8}} \approx 2000.$$

Растворимость уменьшилась более чем в две тысячи раз.

Соли, не содержащие одноименных ионов, будут создавать повышенную ионную силу среды, снижая этим активность ионов малорастворимого электролита. Вследствие этого гетерогенное равновесие смещается в направлении растворения осадка, и растворимость увеличится (рис. 8.4). Это явление называется *солевым эффектом*. Для расчета растворимости в такой системе в уравнение ЗДМ следует подставлять активности ионов.

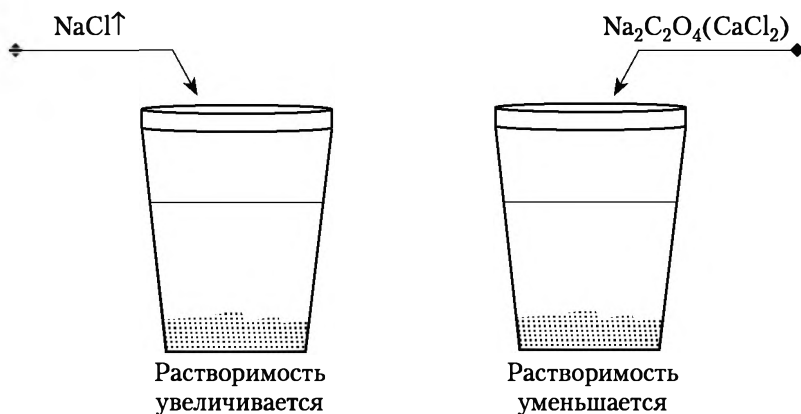


Рис. 8.4. Влияние растворимых солей на растворимость осадка CaC_2O_4

Пример 8.1

Рассчитаем растворимость оксалата кальция в г/л в растворе хлорида натрия с концентрацией $c = 0,1$ моль/л.

Решение. В условии подразумевается раствор NaCl , насыщенный оксалатом кальция CaC_2O_4 . Очевидно, что в данном растворе ионная сила $I = 0,1$. В этой среде коэффициенты активности ионов существенно меньше единицы. В уравнение ЗДМ следует подставлять активности ионов: $K_s = a(\text{Ca}^{2+})a(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, где $a(\text{ион}) = f(\text{ион})s$.

Коэффициенты активности ионов находим в табл. 4.6:

$$f(\text{Ca}^{2+}) = 0,41; f(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0,36.$$

Константа растворимости $K_s = 2,3 \cdot 10^{-9}$. Подставляем числовые значения в уравнение:

$$2,3 \cdot 10^{-9} = 0,41 \cdot s \cdot 0,36 \cdot s.$$

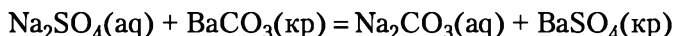
Проведя вычисление, получим $s = 12,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Растворимость в мг/л: $s = 12,5 \cdot 10^{-5} \cdot 128 \cdot 1000 = 16$ мг/л.

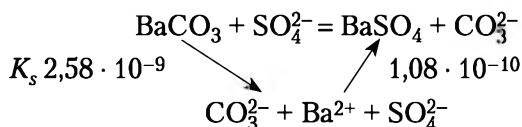
Растворимость увеличилась в 2,5 раза относительно растворимости в чистой воде. Солевой эффект далеко не так сильно влияет на растворимость, как присутствие одноименных ионов.

8.3. Совмещенные гетерогенные процессы

Реакции ионного обмена между растворимыми и нерастворимыми солями можно рассматривать как совмещенные гетерогенные процессы. Они направлены в сторону образования наименее растворимого вещества. Рассмотрим возможность реакции между раствором сульфата натрия и твердой фазой карбоната бария:



Будет ли идти эта реакция обмена и до какого предела? Напишем реакцию в ионной форме и мысленно разделим ее на две стадии — переход осадка в раствор и образование нового осадка. Для карбоната и сульфата бария выпишем из таблицы константы растворимости:



Как известно, для последовательных реакций общая константа равновесия равна произведению констант отдельных стадий. При этом надо учесть, что для сульфата бария берется обратная величина константы растворимости, так как рассматривается не переход осадка в раствор, а образование осадка:

$$K_\Sigma = K_s(\text{BaCO}_3) \frac{1}{K_s(\text{BaSO}_4)} = \frac{K_s(\text{BaCO}_3)}{K_s(\text{BaSO}_4)}.$$

Вычислим константу: $K_\Sigma = 2,58 \cdot 10^{-9} / (1,08 \cdot 10^{-10}) = 23,9$.

Согласно ЗДМ в растворе устанавливается отношение концентраций анионов

$$\frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{SO}_4^{2-})} = K_\Sigma = 23,9.$$

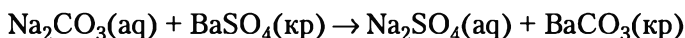
Более растворимый осадок превратится в менее растворимый частично или полностью в зависимости от того, взят ли раствор сульфата натрия

в достаточном количестве. Следует отметить, что скорость превращения может оказаться небольшой, так как в гетерогенных процессах решающую роль играют величина межфазной поверхности и структура поверхности.

Значительно труднее превратить менее растворимый осадок сульфата бария в более растворимый карбонат бария. Для этого требуется использовать раствор карбоната натрия в большом избытке. Обмен может идти лишь до тех пор, пока

$$\frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{SO}_4^{2-})} > K_{\Sigma} = 23,9.$$

Тогда при условии $P_c > 23,9$ реакция обмена пойдет в обратном направлении:



Поэтому раствор над осадком необходимо несколько раз сменить, давая какое-то время на осуществление обмена с осадком. Процесс такого рода можно проводить в потоке раствора (рис. 8.5).

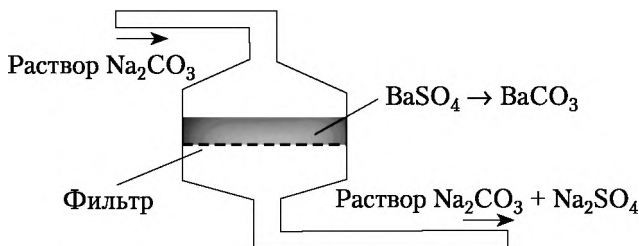


Рис. 8.5. Проведение реакции обмена осадок – раствор в потоке раствора

К конкурирующим гетерогенным процессам можно отнести последовательное образование осадков. Допустим, что раствор содержит хромат натрия и сульфат натрия в равных концентрациях (рис. 8.6). К этому раствору добавляют раствор нитрата свинца.

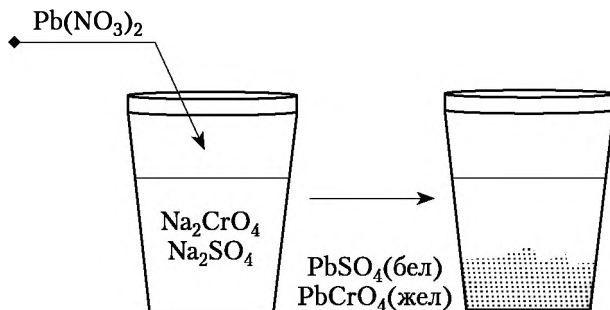


Рис. 8.6. Последовательное выпадение осадков

Ион Pb^{2+} может образовать осадки как с ионом CrO_4^{2-} , так и с ионом SO_4^{2-} (K_s см. в табл. 8.1). При постепенном увеличении концентрации ионов

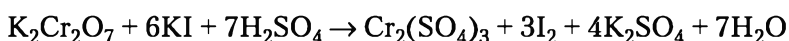
свинца произведение концентраций Пс ионов Pb^{2+} и CrO_4^{2-} станет равно K_s раньше, чем Пс ионов Pb^{2+} и SO_4^{2-} . Начинается выделение желтого осадка PbCrO_4 . После выпадения из раствора всего хромата свинца концентрация Pb^{2+} продолжает повышаться, и при $\text{Пс} > K_s(\text{PbSO}_4)$ начинается выпадение белого осадка сульфата свинца.

8.4. Комбинированные процессы и равновесия

Разновидности кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций могут быть взаимосвязаны в сложных процессах. В зависимости от состава системы и условий может наблюдаться как конкуренция, так и синергизм химических реакций. Под конкуренцией подразумевается преимущественное протекание одной реакции из двух или нескольких возможных. Под синергизмом подразумевается поддержка одного процесса за счет протекания другого.

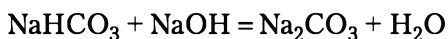
Синергизм реакций. Примеры синергизма особенно многочисленны в реакциях окисления-восстановления. Возможность протекания и направление большинства этих реакций, как хорошо известно, зависят от среды. В кислой среде усиливаются окислительные свойства веществ, а в щелочной — восстановительные. Разбавленная азотная кислота окисляет (растворяет) большинство металлов за счет восстановления азота(V) до более низких степеней окисления. Однако нитраты (соли азотной кислоты), содержащие все тот же азот(V), не растворяют металлы. Следовательно, кислая среда поддерживает процесс окисления металла. Вообще, все окислители, содержащие кислород (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, хинон и пр.), имеют высокие редокс-потенциалы в кислой среде. В растворе, содержащем соли дихромат и иодид калия, химических изменений не происходит, но при добавлении к этому раствору кислоты наблюдается выделение иода:

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} \rightarrow$ в нейтральном водном растворе не реагируют



Вследствие зависимости потенциала от pH этот фактор влияет и на протекание РОВ в живых организмах.

Возьмем другой пример, не связанный с реакциями окисления-восстановления. Имеется раствор хлорида бария, насыщенный под давлением углекислым газом. Осадок карбоната бария из этого раствора не выпадает, так как слабая и неустойчивая угольная кислота не создает достаточной концентрации карбонат-ионов, чтобы $\text{Пс} = c(\text{Ba}^{2+})c(\text{CO}_3^{2-})$ превысило $K_s(\text{BaCO}_3)$. Начнем в этот раствор добавлять раствор гидроксида натрия постепенно. В ходе реакций нейтрализации



будет увеличиваться концентрация карбонат-ионов, и в момент, когда Пс ионов превысит $K_s(\text{BaCO}_3)$, начнется образование осадка BaCO_3 . Обнару-

жился синергизм между реакцией нейтрализации и образованием твердой фазы нерастворимой соли.

Замечательным примером синергизма реакций является насыщение гемоглобина кислородом. Присоединение к молекуле гемоглобина первой молекулы кислорода облегчает присоединение следующих трех молекул.

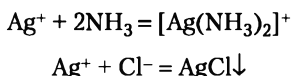
Конкуренция реакций. Конкуренция возможна между реакциями как одного типа, так и разных типов. В параграфе 8.3 приведен пример конкуренции между ионами SO_4^{2-} и CrO_4^{2-} за образование нерастворимой соли с ионами свинца. Это случай конкуренции однотипных реакций. Рассмотрим конкуренцию разнотипных реакций.

Осадок малорастворимого вещества может переходить в раствор под действием реагента, способного образовать комплекс с ионом металла. Опыт можно видоизменить, добавляя растворимую соль к раствору, содержащему одновременно осадитель и комплексообразователь.

Пример 8.2

Пусть раствор содержит хлорид натрия и аммиак. К нему добавляют раствор нитрата серебра, получая раствор с осадком. Вычислим константу равновесия суммарного процесса и напишем уравнение ЗДМ.

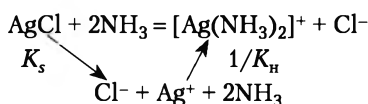
Решение. Очевидно, что в смеси возможны две реакции:



При достижении состояния равновесия должны выполняться два условия:

$$\frac{c(\text{Ag}^+)c^2(\text{NH}_3)}{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)} = K_{\text{н}} \text{ и } c(\text{Ag}^+)c(\text{Cl}^-) = K_{\text{с}}.$$

Выведем общую константу равновесия, приняв за исходные вещества хлорид серебра и аммиак. Тогда реакцию можно разбить на стадию растворения AgCl и стадию комплексообразования:



При таком подходе к рассмотрению процесса обнаруживается конкуренция между ионами Cl^- и молекулами NH_3 за связывание ионов серебра. Для второй стадии процесса взята обратная величина константы нестойкости, так как это не распад, а образование комплекса. Находим константу равновесия суммарной реакции:

$$K_{\Sigma} = K_{\text{с}} \cdot \frac{1}{K_{\text{н}}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{5,9 \cdot 10^{-8}} = 3 \cdot 10^{-3}.$$

Напишем уравнение ЗДМ:

$$K_{\Sigma} = \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)c(\text{Cl}^-)}{c^2(\text{NH}_3)}.$$

Реакция может идти в сторону растворения осадка AgCl лишь до сравнительно небольшой концентрации комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Пример 8.3

Рассчитаем концентрацию комплекса серебра в растворе из предыдущего примера и массу серебра как элемента в 1 л раствора при равновесных концентрациях $c(\text{NH}_3) = c(\text{Cl}^-) = 0,1$ моль/л.

Решение. Подставим все числовые значения в уравнение ЗДМ (см. пример 8.2):

$$3 \cdot 10^{-3} = \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) \cdot 0,1}{0,1^2}.$$

Вычисляя, получим $c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Далее очевидно, что $c(\text{Ag}) = c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Вычислим массу серебра:

$$m(\text{Ag}) = cMV = 3 \cdot 10^{-4} \cdot 108 \cdot 1 = 0,032 \text{ г}.$$

Применим представление о конкурирующих процессах к динамике минеральной составляющей скелета. Кристаллы гидроксиапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ в костях находятся в контакте с жидкостями, содержащими вещества, способные связывать ионы кальция (различные пептиды), а также протонировать фосфат-ион. Концентрация ионов OH^- контролируется буферными системами, но и она может заметно изменяться при сдвигах pH. Следовательно, концентрации всех ионов, составляющих гидроксиапатит, подвержены колебаниям и изменениям. Поэтому равновесие между кристаллами и жидкой средой оказывается довольно шатким. Кроме того, ионы других металлов способны непосредственно замещать кальций, что влияет на механические свойства кости. Все это является предпосылкой разнообразных костных патологий, в основе которых может быть как повышенная минерализация, так и деминерализация костей. Костные патологии развиваются довольно медленно, так как гетерофазные процессы на поверхностях раздела жидкая фаза — твердая фаза характеризуются относительной медленностью.

Вопросы и задания для самостоятельной работы

8.1. При каких условиях гетерогенный процесс между электролитом в твердом состоянии и раствором: а) идет в сторону растворения; б) идет в сторону образования твердой фазы; в) находится в состоянии равновесия?

8.2. Напишите выражения закона действующих масс для растворения: а) бромида серебра; б) фторида магния; в) фосфата стронция.

8.3. Напишите формулу для расчета растворимости соли типа Li_3PO_4 .

8.4. Как повлияет на растворимость SrSO_4 добавление в раствор SrCl_2 ?

8.5. Повлияет ли добавление нитрата калия на растворимость AgBr_2 ?

8.6. К раствору, содержащему одновременно хлориды кальция, стронция и бария в концентрациях 0,5 моль/л, добавляют по каплям раствор сульфата натрия. В какой последовательности будет происходить образование осадков?

8.7. Ионы стронция могут замещать ионы кальция в твердой фазе $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Чем объясняется такое замещение? Почему радионуклид стронций-90 очень опасен при попадании в организм?

8.8. Рассчитайте и сравните растворимость в воде хлорида и хромата серебра.

8.9. Рассчитайте растворимость в воде карбоната кальция в мг/л.

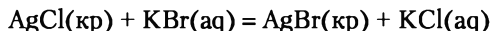
8.10. Какая масса CaSO_4 содержится в 10 л насыщенного раствора?

8.11. Рассчитайте растворимость сульфата стронция в водном растворе сульфата натрия с концентрацией 0,05 моль/л. Сравните результат с растворимостью той же соли в воде.

8.12. При какой концентрации ионов хлора в процессе добавления NaCl раствор нитрата серебра с концентрацией 0,002 моль/л станет насыщенным относительно хлорида серебра?

8.13. При добавлении каких солей к насыщенному раствору хлорида серебра вероятно образование пересыщенного раствора: а) Na_2SO_4 ; б) KNO_3 ; в) KF ; г) KBr ; д) NaI ?

8.14. Рассчитайте константу равновесия реакции



8.15. Смешали две порции раствора нитрата свинца с равными объемами растворов: а) сульфата натрия; б) хлорида натрия. Будет ли наблюдаться образование осадков? Концентрации всех растворов 0,02 моль/л.

8.16*. Имеется 0,4 л раствора нитрата свинца с концентрацией 0,04 моль/л. Какую массу хлорида натрия следует добавить к раствору, чтобы понизить концентрацию ионов Pb^{2+} до 0,001 моль/л?

8.17*. Рассчитайте K_s гидроксида кальция и обсудите результат, имея следующие термодинамические данные (кДж/моль): $\Delta_f G^\circ(\text{Ca(OH)}_2(\text{кр})) = -897,5$; $\Delta_f G^\circ(\text{Ca}^{2+}(\text{aq})) = -553,6$; $\Delta_f G^\circ(\text{OH}^-(\text{aq})) = -157,2$.

Глава 9

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Изучив содержание главы 9, студент должен:

знать

- основные понятия, связанные с явлением адсорбции;
- физико-химические основы адсорбции на подвижных и неподвижных поверхностях раздела фаз;
- применение различных видов адсорбции; хроматографию;
- классификацию дисперсных систем по агрегатным состояниям фаз, размеру частиц дисперсной фазы и наличию контактов между частицами;
- свойства коллоидно-дисперсных систем: броуновское движение, особенности проявления осмоса, рассеяние света, электрофорез и электроосмос, способность коагулировать;

уметь

- рассчитывать величину адсорбции;
- охарактеризовать состояние коллоидной системы;

владеть навыками

- определения заряда коллоидной частицы по соотношению количества веществ, взятых для получения коллоидного раствора;
 - прогнозирования свойств поверхностной активности исходя из структуры молекулы.
-

9.1. Поверхностные явления

В рамках коллоидной химии, являющейся частью физической химии, объединяются физико-химические явления на поверхностях раздела фаз, учение о дисперсных системах и свойства растворов высокомолекулярных соединений.

В окружающей действительности в наибольшей мере доступны непосредственному наблюдению поверхностные явления. Они изучаются в разных научных дисциплинах: математике (форма поверхностей), географии (поверхность Земли в процессы на ней), медицине (дерматология).

В физической химии изучаются те поверхностные явления, в основе которых лежит межмолекулярное взаимодействие. К ним относятся:

- поверхностное натяжение — изменение свободной поверхностной энергии ($\Delta G_{\text{пов}}$);
- адсорбция — изменение концентрации вещества в поверхностном слое, удержание атомов и молекул веществ на поверхностях;
- смачиваемость и капиллярные явления;
- адгезия — прилипание мелких частиц к поверхностям, склеивание;

- химические изменения поверхностей, коррозия;
- проницаемость поверхностей (транспорт веществ через мембраны).

Поверхностные явления — совокупность явлений и процессов на поверхностях раздела фаз.

Поверхностное натяжение жидкостей обнаруживается в повседневном опыте. Это причина формирования сферической капли жидкости при отсутствии механического воздействия на нее. Минимальную поверхность при данной массе имеет сфера. Поверхностное натяжение — это сила, действующая касательно к поверхности и сокращающая ее. Единицей измерения является коэффициент поверхностного натяжения σ , численно равный силе, действующей на единицу длины контура и направленной перпендикулярно контуру. Коэффициент σ численно равен также работе, затрачиваемой на образование единицы площади поверхности, так как

$$\frac{1 \text{ Н}}{1 \text{ м}} = \frac{1 \text{ Дж}}{1 \text{ м}^2}.$$

При самопроизвольном сокращении поверхности может быть совершена полезная работа. На рис. 9.1 в рамке с подвижной планкой ab образована пленка жидкости, которая стремится сократиться и поднимает планку. Уравновешивая планку грузом, определяют силу поверхностного натяжения и коэффициент σ , который равен свободной энергии образования 1 м^2 поверхности. Каждая жидкость характеризуется определенным значением σ , зависящим от температуры (табл. 9.1). Вода имеет относительно большое поверхностное натяжение, но особенно оно велико у ртути. Поэтому на гладкой поверхности ртуть образует почти сферические капельки.



Рис. 9.1. Пленка жидкости в рамке с подвижной стороной ab

Таблица 9.1

Коэффициенты поверхностного натяжения

Жидкость	Температура, К	σ , Дж · м ⁻² (Н · м ⁻¹)
Вода	283	$74,23 \cdot 10^{-3}$
	293	$72,8 \cdot 10^{-3}$
	298	$71,99 \cdot 10^{-3}$

Жидкость	Температура, К	σ , Дж \cdot м $^{-2}$ (Н \cdot м $^{-1}$)
Бензол	298	$28,22 \cdot 10^{-3}$
Ртуть	298	$485,48 \cdot 10^{-3}$

Избыточная поверхностная энергия обусловлена особыми свойствами поверхностного слоя вещества. Согласно Дж. Гиббсу, поверхностный слой представляет собой промежуточную фазу толщиной в несколько молекулярных диаметров, в котором свойства быстро меняются при переходе из объема фазы к поверхности. Иногда образуется мономолекулярный поверхностный слой. Этот слой составляет небольшую долю от всей фазы, зависящую от удельной поверхности фазы, т.е. поверхности, приходящейся на единицу объема фазы:

$$S_{\text{уд}} = \frac{S}{V}. \quad (9.1)$$

При механических воздействиях на вещество (дробление, прокатка, волочение) удельная поверхность увеличивается.

Задание 9.1

Определите, какой объект имеет большую удельную поверхность: кубический кристалл или его осколки, получившиеся в результате удара.

Задание 9.2

Золото может быть прокатано в лепестки толщиной около 0,0002 мм. Вычислите долю поверхностной фазы, приняв ее толщину равной пяти атомным слоям. Диаметр атома золота 288,4 пм.

Силы, действующие на молекулы в поверхностном слое, не уравновешены и имеют составляющую, направленную внутрь фазы (рис. 9.2). Энергия запасается в деформированных частицах поверхностного слоя (рис. 9.3). В сумме это и есть избыточная энергия поверхности.



Рис. 9.2. Силы, действующие на молекулу на поверхности и в объеме

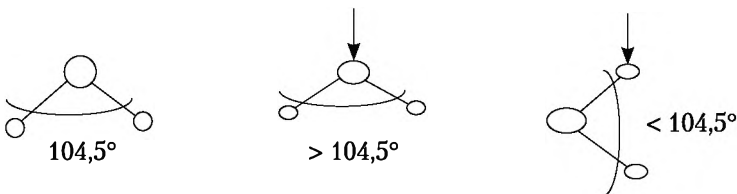


Рис. 9.3. Деформация молекул воды

При увеличении поверхности затрата энергии будет равна работе образования поверхности:

$$W_s = -\Delta G_s = -\sigma \Delta s.$$

9.2. Адсорбция

Различают подвижные и неподвижные поверхности раздела жидких (Ж), твердых (Т) и газообразных (Г) фаз:

- подвижные: Ж–Ж, Ж–Г;
- неподвижные: Т–Т, Т–Ж, Т–Г.

Соответственно этому встречаются и два вида адсорбции. В случае адсорбции на подвижной поверхности — это самопроизвольное изменение концентрации растворенного вещества в поверхностном слое Ж–Г или Ж–Ж относительно его концентрации в объеме раствора. Как сказано выше, доля поверхностного слоя относительно всей фазы мала, поэтому адсорбция не влечет за собой изменение концентрации в объеме раствора.

Адсорбция Γ (*греч.*, прописная буква «гамма», по начертанию совпадает с русским Г) количественно выражается изменением количества вещества в поверхностном слое на единицу его площади:

$$\Gamma = \frac{(c_s - c_v)V_s}{S} = (c_s - c_v)l_s, \quad (9.2)$$

где c_s — концентрация в поверхностном слое; c_v — концентрация в объеме раствора; V_s — объем поверхностного слоя; l_s — толщина поверхностного слоя.

При $c_s - c_v > 0$ адсорбция положительна, вещество концентрируется в поверхностном слое. Такие вещества называются *поверхностно активными веществами* (ПАВ). ПАВ уменьшают поверхностное натяжение, так как иначе адсорбция не была бы самопроизвольным процессом. К ПАВ относится большинство полярных органических веществ — спирты, амины, кислоты (RCOOH); соли органических кислот (это ионогенные ПАВ); желчные кислоты. Последние уменьшают поверхностное натяжение воды до $\sigma = 70 \cdot 10^{-5}$ Дж · м⁻², т.е. в 100 и более раз.

Поверхностно неактивные вещества (ПНВ) не изменяют поверхностное натяжение, у них адсорбция отсутствует. К таким веществам принадлежит глицерин.

Поверхностно инактивные вещества (ПИВ) увеличивают поверхностное натяжение, адсорбция отрицательна. Это неорганические соли и основания. При концентрации NaOH 1 моль/л $\sigma = 74,6 \cdot 10^{-3}$ (10°C). У воды (см. табл. 9.1) поверхностное натяжение немного меньше. Отсюда следует, что увеличение σ в растворе ПИВ незначительно. Зависимость адсорбции от концентрации раствора при постоянной температуре называют *изотермой адсорбции* (рис. 9.4).

Зависимость адсорбции Γ от концентрации дается *уравнением Гиббса*:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}. \quad (9.3)$$

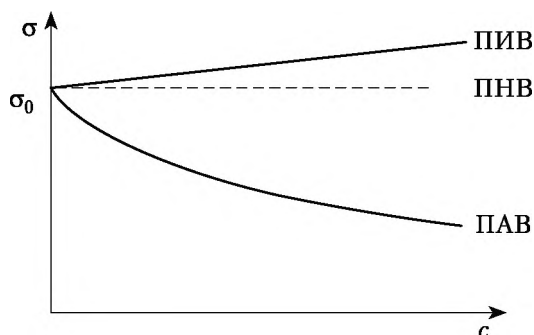


Рис. 9.4. Изотермы поверхностного натяжения на подвижной поверхности раздела

Производная поверхностного натяжения по концентрации носит название *поверхностной активности*, g . Из уравнения Гиббса следует, что адсорбция зависит от температуры, природы растворителя и растворенного вещества и концентрации. При увеличении концентрации ПАВ адсорбция достигает предельного значения Γ_{∞} .

Высокая поверхностная активность характерна для полярных органических веществ с гидрофобными радикалами типа C_nH_{2n+1} , которые в определенной степени выталкиваются межмолекулярными силами из водной среды. Согласно правилу Дюкло — Траубе в гомологических рядах адсорбция увеличивается в 3–3,5 раза (при малых концентрациях) на каждую группу CH_2 . При достаточной длине радикала достигается предельная адсорбция, одинаковая для всего гомологического ряда, характеризующаяся возникновением мономолекулярного слоя ПАВ с плотно выстроенными радикалами перпендикулярно поверхности раствора (частокол Лэнгмюра, рис. 9.5).

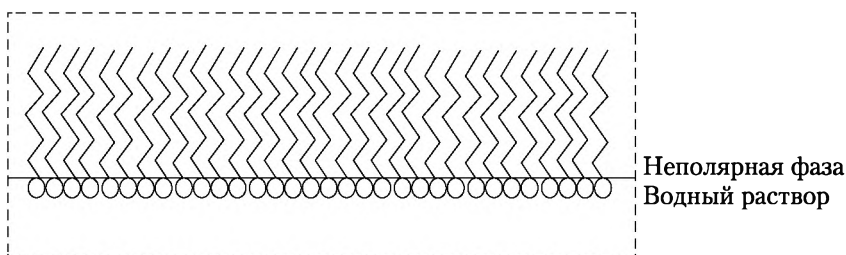


Рис. 9.5. Мономолекулярная адсорбция

Измерение адсорбции позволяет вычислить площадь поперечного сечения молекулы и длину молекулы. Очевидно, что площадь, занимаемая молекулой в насыщенном слое, равна

$$S_{\text{молек}} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A}, \quad (9.4)$$

где N_A — число Авогадро.

Длина молекулы численно равна объему адсорбированного вещества на единице площади мономолекулярного адсорбционного слоя:

$$l_{\text{молек}} = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho}, \quad (9.5)$$

где M — молярная масса адсорбированного вещества; ρ — его плотность.

Практическое применение ПАВ основано на снижении поверхностного натяжения. ПАВ способствуют образованию устойчивых эмульсий. Эмульсии, образуемые ПАВ, обеспечивают захват частиц загрязнений с неподвижных поверхностей и переход их в жидкую фазу. В этом сущность действия моющих средств. Разработано множество разновидностей ПАВ для хозяйственного применения.

Важнейшим свойством ПАВ является способность образовывать мембраны. Этот вопрос рассматривается в параграфе 9.5.

9.3. Адсорбция на твердых поверхностях

Поглощение газов и компонентов жидких растворов на твердых (неподвижных) поверхностях также называется адсорбцией. Этот вид адсорбции был открыт раньше, чем адсорбция в поверхностном слое жидкости, так как для этого не требовалось физико-химических измерений. В 1777 г. К. Шееле в Швеции и Ф. Фонтана в Италии обнаружили способность древесного угля поглощать значительные объемы газов. Адсорбцию примесей на угле из раствора уксусной кислоты случайно открыл петербургский фармацевт Т. Ловиц в 1785 г. Термин «адсорбция» ввел Г. Кайзер в 1881 г.

Твердое вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбент*. Вещество, которое адсорбируется на твердой поверхности, называется *адсорбат*.

Адсорбенты должны иметь большую удельную поверхность. Это материалы, состоящие из мелких частиц (силикагель, каолин), или пористые и пронизанные трещинами материалы (активированный уголь, например, марки БАУ — березовый активированный уголь).

Идеально гладкие твердые поверхности — это редкость, и в процессах адсорбции они не применяются. Непосредственно измерить истинную площадь неровной твердой поверхности материала невозможно. Для ее определения применяются сложные методы, основанные на все той же адсорбции. Наличие неровностей и микродефектов твердой поверхности обуславливает некоторый избыточный запас поверхностной энергии Гиббса.

Адсорбция a на твердой поверхности выражается не количеством адсорбированного вещества на единицу площади, а количеством вещества на единицу массы адсорбента:

$$a = \frac{n}{m}. \quad (9.6)$$

Адсорбция обусловлена силами, действующими на поверхности адсорбента. Эти силы имеют ту же природу, что и силы молекулярного притяжения (вандерваальсовы силы).

Силовое поле частиц адсорбента, расположенных на его поверхности, компенсировано частично. Поэтому на поверхности адсорбента действуют остаточные силы, способные притягивать молекулы веществ, находящихся в контакте с поверхностью. В энергетическом отношении участки поверхности твердого тела неравноценны. Адсорбция в первую очередь происходит на участках с наибольшим локальным запасом поверхностной энергии Гиббса.

В зависимости от характера действующих сил различают физическую и химическую адсорбцию. Для физической адсорбции характерны небольшая теплота (ΔH от -4 до -40 кДж/моль) и обратимость процесса



Адсорбция газов твердыми веществами протекает с большой скоростью, поэтому адсорбционное равновесие устанавливается практически мгновенно.

При химической адсорбции вещество твердой поверхности вступает в реакцию с газом, образуя продукты, с разной степенью прочности закрепленные на поверхности. Теплоты химической адсорбции находятся в пределах от -40 до -400 кДж/моль. Процесс химической адсорбции необратим.

При взаимодействии газа или пара с адсорбентом наряду с адсорбцией, представляющей собой типично поверхностный процесс, могут происходить поглощение и конденсация газа или пара в узких порах (капиллярная конденсация). В реальных условиях эти процессы протекают совместно. Разделить или идентифицировать их в большинстве случаев трудно. Поэтому для характеристики взаимодействия адсорбента с адсорбатом применяется более общий термин — *сорбция*. Под сорбцией понимаются все виды поглощения вещества на адсорбенте.

Необходимо учитывать следующие особенности адсорбции на твердых поверхностях (теории Ленгмюра и Поляни).

1. Адсорбция происходит на активных центрах поверхности, представляющих собой различные дефекты поверхности.

2. Процесс адсорбции динамический. Одновременно происходит отрыв частиц адсорбата от поверхности — десорбция.

3. Радиус действия адсорбционных (межмолекулярных) сил мал.

4. Поверхность адсорбента насыщается адсорбатом, и достигается предельная адсорбция a_{∞} .

Зависимость адсорбции от давления поглощаемого газа подчиняется *уравнению Ленгмюра*

$$a = a_{\infty} \frac{p}{\alpha + p}, \quad (9.7)$$

где α — константа адсорбционного равновесия, равная отношению констант скорости десорбции и адсорбции. Постоянные величины α и a_{∞} за-

висят от температуры и определяются природой адсорбента и адсорбата. При повышении температуры константа α увеличивается и наблюдается десорбция.

Графическое изображение зависимости адсорбции от давления при постоянной температуре называется *изотермой адсорбции* (рис. 9.6).

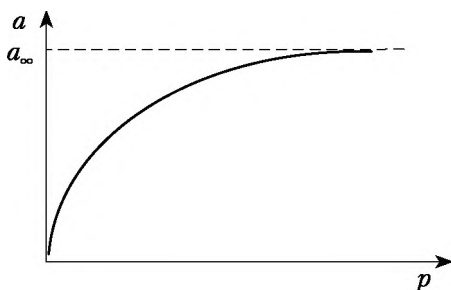


Рис. 9.6. Изотерма адсорбции

Для определения постоянных величин в уравнении Ленгмюра, т.е. предельной адсорбции a_∞ и константы адсорбционного равновесия α , преобразуют уравнение и строят график зависимости в обратных координатах:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_\infty} + \frac{\alpha}{a_\infty} \frac{1}{p}. \quad (9.8)$$

Из уравнения следует, что график в координатах « $1/p - 1/a$ » является прямой линией (рис. 9.7). Это облегчает определение постоянных адсорбции.

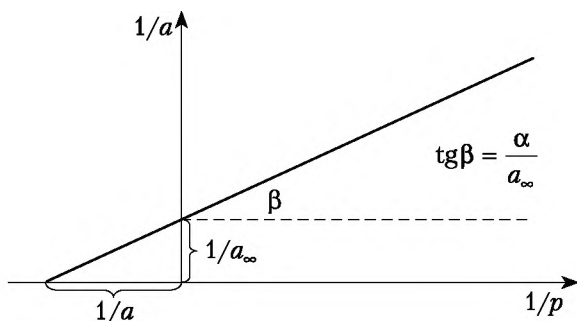


Рис. 9.7. Графическое определение постоянных адсорбции

Адсорбционные свойства кристаллических веществ слабее, чем аморфных. Лучше адсорбируются газы, которые легче конденсируются. Например, активированный уголь хорошо адсорбирует хлор ($T_{\text{кип}} = 239,7 \text{ К}$), аммиак ($T_{\text{кип}} = 240 \text{ К}$), но не адсорбирует оксид углерода(II) ($T_{\text{кип}} = 83 \text{ К}$), азот ($T_{\text{кип}} = 77,0 \text{ К}$), водород ($T_{\text{кип}} = 20,0 \text{ К}$). Адсорбция ядовитых газов из вдыхаемого воздуха с начала прошлого столетия применяется в противогазах. В России первый противогаз сконструировал академик Н. Д. Зелинский (1916).

Широко распространена адсорбция веществ твердыми адсорбентами из растворов. Величину адсорбции определяют для состояния равновесия по изменению концентрации вещества:

$$a = \frac{(c_0 - \bar{c})V}{m}, \quad (9.9)$$

где c_0 — начальная концентрация; \bar{c} — концентрация по окончании процесса адсорбции и установления равновесия; V — объем раствора; m — масса адсорбента.

В растворах происходит конкурентная адсорбция растворенного вещества и растворителя. Для определения, какое вещество преимущественно адсорбируется в данной системе, можно применять **правило выравнивания полярностей Ребиндера**: на полярных адсорбентах лучше адсорбируются полярные адсорбаты из малополярных растворителей; на неполярных адсорбентах — неполярные адсорбаты из полярных растворителей.

Среди часто применяемых адсорбентов активированный уголь — неполярный адсорбент, а силикагель — полярный. Для системы адсорбат — адсорбент влияние природы растворителя на адсорбцию может быть также сформулировано в виде следующего правила: *чем лучше в данном растворителе растворяется данный адсорбат, тем он хуже адсорбируется на данном адсорбенте*.

Коротко можно сказать, что полярные вещества лучше адсорбируются на полярных адсорбентах из слабо полярных растворителей.

Пример 9.1

Рассмотрим зависимость адсорбции от соотношения полярностей бензойной кислоты и растворителей воды и бензола:

Раствор	Адсорбент	
	Активированный уголь	Силикагель
C_6H_5COOH в воде; полярность $H_2O > C_6H_5COOH$	$a(C_6H_5COOH) > a(H_2O)$	$a(H_2O) > a(C_6H_5COOH)$
C_6H_5COOH в бензоле; полярность $C_6H_6 < C_6H_5COOH$	$a(C_6H_5COOH) < a(C_6H_6)$	$a(C_6H_6) < a(C_6H_5COOH)$

Для адсорбции из растворов справедливо **обратное правило Дюкло — Траубе**: при адсорбции полярных веществ (ПАВ) на полярных адсорбентах из неполярных растворителей адсорбция уменьшается приблизительно в три раза на каждую группу CH_2 .

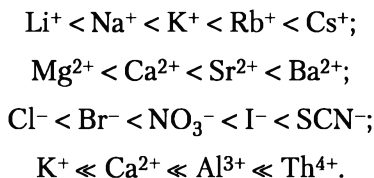
Задание 9.3

Определите значение x в выражении $a(CH_3COOH) \approx xa(C_3H_7COOH)$ для случая адсорбции на силикагеле из неполярного растворителя при равных начальных концентрациях.

Ионная адсорбция. Из растворов электролитов адсорбенты могут избирательно захватывать ионы. Адсорбция ионов зависит от их радиусов

и энергии гидратации. С увеличением радиусов адсорбция усиливается, так как большие ионы легче теряют гидратную оболочку. В результате адсорбции твердые поверхности приобретают электрический заряд, возникают скачок потенциала и двойной электрический слой.

По способности адсорбироваться ионы с одинаковыми зарядами располагаются в так называемые ряды Гофмейстера:

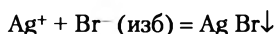


Катионы при прочих равных условиях адсорбируются слабее, чем анионы. Встречается эквивалентная адсорбция, когда катионы и анионы адсорбируются в равных количествах. Избирательная адсорбция наблюдается на поверхностях ионных кристаллов. При этом действует **правило Панета — Фаянса**: на поверхности кристалла преимущественно адсорбируются ионы, входящие в состав вещества или изоморфные с ним.

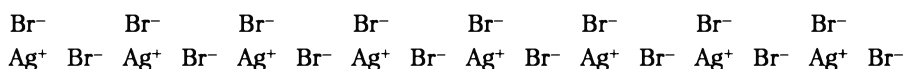
Пример 9.2

Поверхность кристаллов бромида серебра приобретает разный электрический заряд при образовании осадка в условиях избытка ионов серебра или брома.

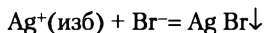
1. Избыток брома:



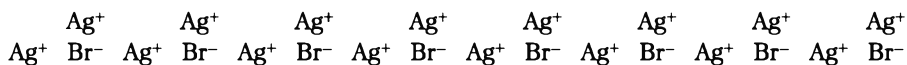
Из раствора адсорбируются ионы брома, поверхность заряжается отрицательно. На следующей схеме представлены ряд из чередующихся ионов на поверхности кристалла и адсорбированные ионы:



2. Избыток ионов серебра:

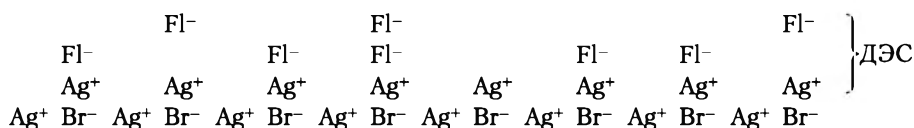


Из раствора адсорбируются ионы серебра, поверхность заряжается положительно:



При стехиометрических количествах реагентов поверхность AgBr остается незаряженной.

На заряженной поверхности дополнительно адсорбируются ионы с противоположным зарядом (противоионы), например ионы флюоресцентного красителя (Fl⁻). Тогда поверхность осадка флюоресцирует. Часть противоионов находится в диффузионном слое:



У адсорбции на твердых поверхностях совсем иная область применения, чем у адсорбции на подвижных поверхностях, где главное значение имеет снижение поверхностного натяжения. С помощью адсорбции на твердой поверхности производятся очистка газов и растворов, разделение и анализ смесей (хроматография), изучение пористой структуры материалов.

При заболеваниях печени, когда она не может эффективно обезвреживать токсичные вещества, применяется гемосорбция. Плазма крови пропускается через специальный аппарат с адсорбентом.

Ведущее значение в анализе сложных смесей приобрел метод хроматографии, основанный на динамическом процессе адсорбции. Впервые русским ученым М. С. Цветом (1903) наблюдалось разделение хлорофиллов на колонке, заполненной мелом. Учитывая появление в колонке разных цветовых зон, Цвет назвал это явление *хроматографией*, намекая, возможно, на свою фамилию (хроматография в переводе — запись цветом). Автоматизированные хроматографические методы стали важнейшим направлением в химическом анализе.

Для уяснения сущности хроматографии представим себе поток слабо адсорбируемого газа, проходящего через колонку, заполненную мелкими гранулами адсорбента (рис. 9.8).

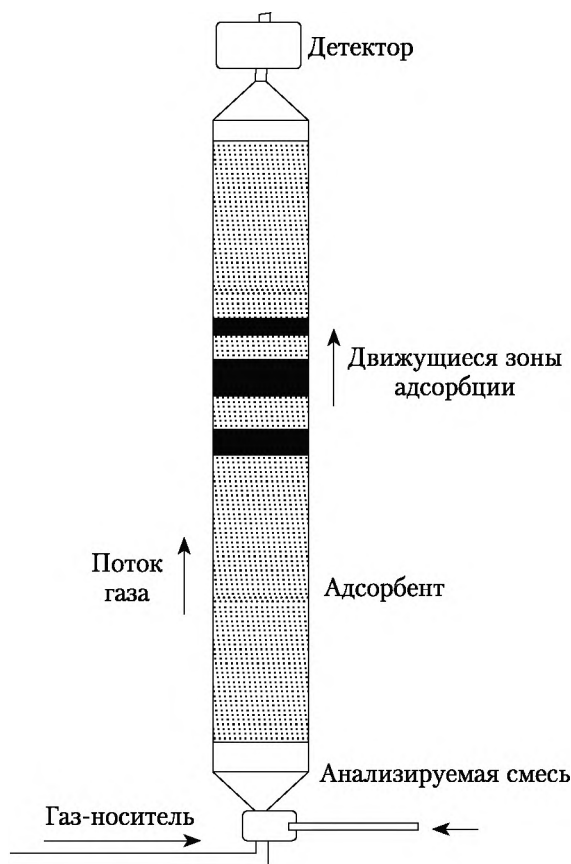


Рис. 9.8. Схема хроматографической установки

На входе в колонку в поток газа впрыскивается анализируемая смесь. Отдельные компоненты смеси адсорбируются с разной прочностью. Поскольку процесс адсорбции обратим, поток газа-носителя увлекает частицы компонентов, и они вновь адсорбируются вдоль колонки. Происходит движение зон адсорбированных веществ по колонке с разной скоростью. Компоненты покидают колонку последовательно и на выходе регистрируются специальным детектором. По времени прохождения вещества через колонку (называется *время удерживания*) идентифицируется вещество. Хроматография применяется для анализа состава как газовых смесей (газовая хроматография), так и растворов (жидкостная хроматография). Эти виды анализа широко применяются в медицине. Только они делают возможным определение малых примесей химических препаратов в крови.

9.4. Дисперсные системы

Наряду с растворами, дисперсные системы часто встречаются в природе и находят не менее широкое практическое применение. Представим себе такие объекты, как утренний туман, мутная вода, сухарь, суспензия клеток (кровь). По какому признаку можно объединить эти непохожие объекты? В них имеется некоторая среда, в которой распределены пузырьки газа, капельки жидкости, мелкие твердые частицы. Все это — дисперсные системы.

Дисперсная система — это гетерогенная система, состоящая из сплошной фазы (дисперсионной среды) и одной или нескольких раздробленных (дисперсных) фаз.

Итальянский ученый Ф. Сельми (1845), изучая смеси вода — хлорид серебра, вода — сера, вода — берлинская лазурь и др., установил, что при определенных условиях они образуют гомогенные по внешнему виду системы, похожие на растворы. Однако эти системы, в отличие от обычных водных растворов, самопроизвольно не образуются. Подобные системы Ф. Сельми предложил называть псевдорастворами. Позднее английский ученый Т. Грэм (1861) ввел термин «коллоидные растворы». Частицы веществ, находящихся в таких растворах, проходят через обычные фильтры, но не способны проходить через мембраны.

В дальнейшем понятие «коллоидные системы» было распространено на любые системы, содержащие мелко раздробленную фазу. Изучение таких систем стало задачей коллоидной химии. Особые свойства коллоидных систем связаны с их высокой удельной поверхностью и возникающим избытком поверхностной энергии. Эти системы термодинамически неустойчивы, но в некоторых случаях оказываются устойчивы кинетически. В Лондоне хранятся коллоидные растворы золота, полученные М. Фарадеем более 150 лет назад.

В коллоидной химии рассматриваются грубодисперсные и коллоиднодисперсные (тонкодисперсные) системы. Обычный песок состоит из частиц, которые в водной среде оседают на дно. Быстрая седиментация (осаждение) — характерный признак грубодисперсной системы.

В коллоидных системах размер частиц дисперсной фазы находится в пределах 10^{-9} – 10^{-7} м (1–100 нм). Меньший размер частиц соответствует молекулам и атомам, а больший — грубодисперсным системам (рис. 9.9).

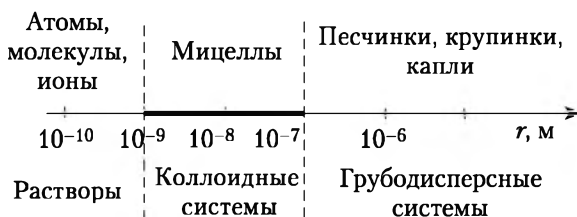


Рис. 9.9. Характерные размеры частиц в растворах и дисперсных системах

Коллоидные частицы вещества не могут быть строго одинаковыми. Для них определяются средний размер и среднее число структурных единиц.

Пример 9.3

Пусть средний диаметр частиц в коллоидном растворе золота 3,2 нм. Сколько атомов золота ($r_{\text{ат}} = 0,144$ нм) находится в такой частице? При плотной упаковке атомные сферы заполняют 74% от общего объема частицы.

Решение. Будем считать, что коллоидная частица по форме близка к сфере. Вычислим объем коллоидной частицы:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot \left(\frac{3,2}{2}\right)^3 = 17,16 \text{ нм}^3.$$

Вычислим объем, занятый атомами:

$$V' = 17,16 \cdot \frac{74}{100} = 12,7 \text{ нм}^3.$$

Вычислим объем атома золота

$$V_{\text{ат}} = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot 0,144^3 = 0,0125 \text{ нм}^3.$$

Найдем число атомов в частице:

$$N = \frac{V'}{V_{\text{ат}}} = \frac{12,7}{0,0125} \approx 1000.$$

Вообще, считается, что на коллоидную частицу приходится от 1 тыс. до нескольких тысяч структурных единиц.

Для характеристики раздробленности дисперсной фазы используют степень дисперсности δ , которая измеряется величиной, обратной среднему диаметру частиц d :

$$\delta = \frac{1}{d} [\text{м}^{-1}]. \quad (9.10)$$

Задание 9.4

Рассчитайте степень дисперсности золота в коллоидном растворе из примера 9.3. Объясните физический смысл степени дисперсности.

Глобулы макромолекул по размерам сопоставимы с коллоидными частицами. Молекула гемоглобина имеет диаметр 5 нм. Поэтому истинные растворы высокомолекулярных соединений имеют некоторые признаки коллоидных растворов.

Следует понимать, что обычные, или истинные, растворы — это гомогенные системы, и они не относятся непосредственно к коллоидной химии, но в то же время дисперсионная среда — это всегда раствор, потому что она насыщена всеми компонентами, имеющимися в дисперсной фазе. Если это коллоидный раствор хлорида серебра, то в водной среде в соответствующей концентрации содержатся ионы серебра и хлора. Дисперсионная среда может содержать и любые другие растворенные вещества. Коллоидный раствор хлорида серебра может образоваться при наличии в жидкости хлорида натрия, нитрата серебра и разных других солей.

Зададимся вопросом: что будет представлять собой система, полученная доведением коллоидного раствора до состояния молекулярной дисперсности? Ответ на этот вопрос следующий: это будет пересыщенный раствор.

Типы дисперсных систем (классификация). Дисперсные системы, как грубодисперсные, так и коллоидные, весьма разнообразны. Один из важных признаков для их классификации — агрегатное состояние среды и дисперсной фазы. В табл. 9.2 приведены основные разновидности дисперсных систем по этому признаку.

Таблица 9.2

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Примеры
Г	Ж	Туман. Дождь
	Т	Дымы. Пылевое облако. Аэрогель
	Ж + Т	Смог
Ж	Г	Пены. Суспензии пузырьков
	Ж	Эмульсии. Мембранные структуры. Эритроциты в крови. Молоко. Мазь — эмульсия с вязкой средой
	Т	Суспензии. Коллоидные растворы. Гели. Паста — суспензия с малым объемом среды. Мазь — суспензия с вязкой средой
Т	Г	Пеноматериалы. Сухарь. Сухая кость. Мороженое
	Ж	Опал. Пенопласт + вода. Живая кость
	Т	Горные породы (гранит). Многие сплавы. Замороженная эмульсия (парафин + вода)

Различают дисперсные системы по наличию (отсутствию) взаимодействия между средой и фазой, а также между частицами фазы:

- золь — дисперсная система, в которой отсутствует межмолекулярное взаимодействие между частицами фазы;
- гель — связаннодисперсная система, в которой между частицами дисперсной фазы имеются межмолекулярные контакты.

По наличию взаимодействия среда — фаза различают:

- лиофильные золи — дисперсные системы с сильным взаимодействием между частицами фазы и молекулами среды. Например, частицы золя кремниевой кислоты сильно гидратированы, $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$;
- лиофобные золи — дисперсные системы со слабым взаимодействием с молекулами среды. К таким системам относятся коллоидные растворы металлов и практически нерастворимых солей: Au , As_2S_3 , CuS .

Получение коллоиднодисперсных систем. Для получения коллоиднодисперсных систем обычно необходимо достичь коллоидной степени дисперсности вещества, взятого в качестве дисперсной фазы; выбрать дисперсионную среду, в которой нерастворимо это вещество; часто бывает необходим третий компонент — стабилизатор, сообщаящий коллоидной системе устойчивость. В качестве стабилизаторов используют вещества, препятствующие агрегации (объединению) коллоидных частиц.

Коллоидная степень дисперсности достигается двумя основными путями (рис. 9.10):

1) диспергирование (от лат. *dispergire* — измельчать) — получение частиц дисперсной фазы путем дробления более крупных частиц. Для этого применяется механическое измельчение, ультразвуковое измельчение, электроискровое измельчение, распыление пульверизатором;

2) конденсация (от лат. *condensare* — укрупнять) — получение частиц дисперсной фазы объединением атомов, молекул, ионов в среде жидкости или газа. Это достигается заменой растворителя и химической конденсацией.

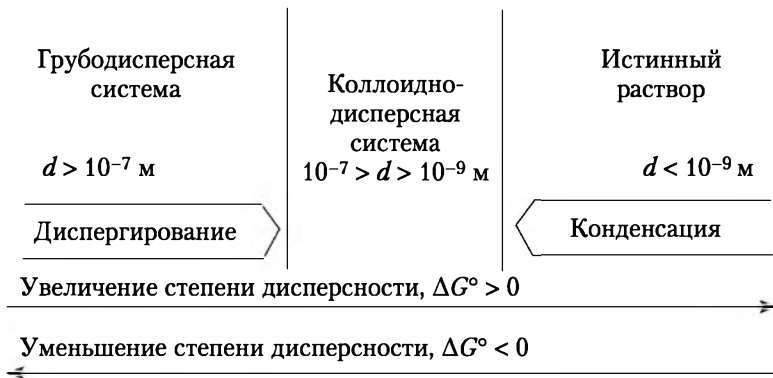


Рис. 9.10. Схема методов получения коллоидных систем

9.5. Свойства коллоидных растворов

Коллоидные растворы представляют собой самую многочисленную разновидность дисперсных систем. По внешнему виду они могут очень походить на истинные растворы, но обычно проявляют заметную опалесценцию. При прохождении через коллоидный раствор луча света сбоку относительно наблюдателя появляется конус рассеяния (конус Фарадея — Тиндаля, рис. 9.11), наличием которого коллоидный раствор отличается

от истинного. Рассеяние света происходит на коллоидных частицах, близких по размеру к участку длин волн видимого света. На рассеянии ультрафиолетовых лучей основано наблюдение коллоидных частиц в ультрамикроскопе. В табл. 9.3 представлено сопоставление свойств коллоидных растворов с грубодисперсными системами и истинными растворами.

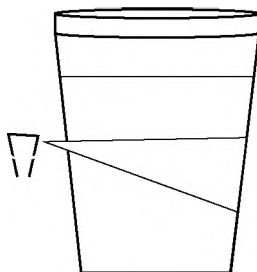


Рис. 9.11. Конус рассеяния Фарадея — Тиндаля в коллоидном растворе

Таблица 9.3

Сравнение свойств грубодисперсных систем, коллоидных растворов и истинных растворов (кроме растворов высокомолекулярных соединений)

Свойство	Грубодисперсные	Коллоидные растворы	Истинные растворы
ΔG образования	~ 0	> 0	< 0
Диаметр частиц	> 100 нм	$1-100$ нм	< 1 нм
Число структурных единиц в частице	$> 10^5$	$1000-10\,000$	< 1000
Фильтрация через бумажный фильтр	—	+	+
Фильтрация через мембраны	—	—	+
Диализ	—	+	—
Наблюдение частиц в микроскоп	+	\pm	—
Седиментация	Быстрая	Медленная или отсутствует	—
Диффузия	—	Медленная	Быстрая
Поверхностная энергия	Мала	Велика	—
Пропускание света	Слабое	Избирательное, рассеяние	Избирательное

В коллоидном растворе обнаруживается непостоянство свойств вследствие термодинамической неустойчивости и медленно идущего процесса коагуляции.

Коллоидные растворы, полученные одним из рассмотренных выше методов, содержат примеси растворенных низкомолекулярных веществ и грубодисперсных частиц. Для очистки коллоидных растворов используют фильтрацию, диализ, электродиализ (диализ при наложении электрического поля) и ультрафильтрацию (диализ под давлением).

Фильтрация основана на способности коллоидных частиц проходить через поры обычных фильтров. При этом более крупные частицы задерживаются. Фильтрацию используют для очистки коллоидных растворов от примесей грубодисперсных частиц.

Диализ — удаление с помощью мембран растворенных низкомолекулярных соединений из коллоидных растворов. Диализ основан на способности мембран пропускать молекулы и ионы обычных размеров. Диализаторы построены по общему принципу: диализируемая жидкость находится во внутреннем сосуде, в котором она отделена мембраной от растворителя во внешнем сосуде (рис. 9.12). Методом диализа очищают кровь при почечной недостаточности.

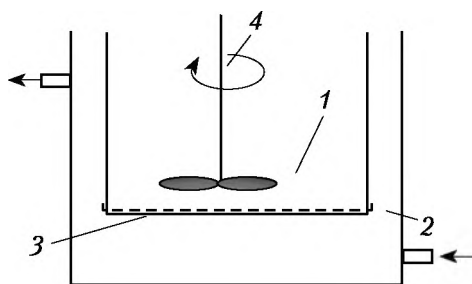


Рис. 9.12. Диализатор:

1 — диализуемая жидкость; 2 — растворитель; 3 — диализная мембрана; 4 — мешалка

Скорость диализа возрастает с увеличением поверхности мембраны и уменьшением ее толщины, с увеличением пористости и размера пор, с повышением температуры, интенсивности перемешивания, скорости смены внешней жидкости.

Молекулярно-кинетические свойства. Это свойства коллоидных растворов, обусловленные хаотическим движением частиц.

Коллоидные частицы подвержены броуновскому движению, которое обнаруживается при наблюдении под ультрамикроскопом (рис. 9.13). По величине среднего смещения частиц рассчитывается их радиус. Диффузия коллоидных частиц, представляющая собой самопроизвольное перемещение в направлении падения концентрации, происходит медленно. Коэффициент диффузии обратно пропорционален радиусу частиц.

С диффузией связано явление осмоса. Осмотическое давление коллоидных растворов непостоянное, так как идет медленная коагуляция. Легко понять, что вследствие наличия в коллоидной частице нескольких тысяч структурных единиц молярная концентрация и осмотическое давление коллоидного раствора в тысячи раз меньше, чем у истинного раствора при той же массовой концентрации растворенного вещества.

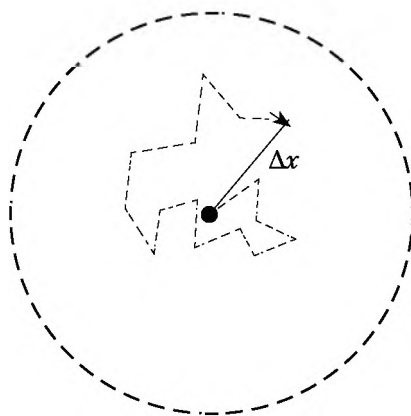


Рис. 9.13. Броуновское движение.
Показано смещение Δx частицы за время Δt

Устойчивость коллоидных растворов во времени обусловлена медленностью процесса седиментации, т.е. опускания на дно сосуда. Для определения скорости седиментации имеется уравнение

$$v = \frac{2r^2}{9\eta}(\rho - \rho_0)g, \quad (9.11)$$

где ρ — плотность дисперсной фазы; ρ_0 — плотность дисперсионной среды; η — коэффициент вязкости среды; g — ускорение свободного падения. Из уравнения следует, что скорость седиментации в коллоидных растворах мала вследствие малого радиуса коллоидных частиц. Кроме того, скорость седиментации зависит от разности плотностей фаз. При $\rho_0 > \rho$ вместо оседания происходит всплывание частиц фазы. Небольшой разностью плотностей характеризуются клеточные суспензии. Седиментация в них идет медленно даже при значительном радиусе частиц.

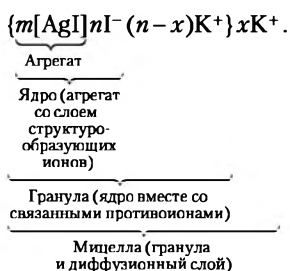
Эритроциты крови, имеющие средний диаметр $7 \cdot 10^{-6}$ м, составляют грубодисперсную фазу и также подвержены седиментации. В диагностике используется показатель СОЭ (скорость осаждения эритроцитов).

Строение частиц лиофобных зольей. Отдельная коллоидная частица в дисперсионной среде называется *мицеллой*. Могут возникать разные типы мицелл в зависимости от природы дисперсной фазы. Для лиофобных зольей характерны мицеллы с кристаллической сердцевинкой. Такая ультрамикрочастица носит название *агрегат*. На агрегате адсорбируются ионы, достраивающие структуру, и противоионы. Часть противоионов закреплена на частице, другая часть образует диффузионный слой (рой частиц вокруг гранулы). Все вместе называется мицеллой. Мицелла записывается в виде особой формулы, в которой указываются состав агрегата и других частей мицеллы.

Пример 9.4

Напишем формулу мицеллы иодида серебра, образующейся при избытке в растворе ионов Γ^- .

Решение. Имеем



Значения чисел m , n и x в мицелле находятся в пределах ~ 1000 – $10\,000$, но точные их значения указать невозможно, так как все мицеллы разные и их массы и свойства усредняются.

Задание 9.5

Напишите формулу мицеллы бромида серебра, осажденного смешиванием растворов AgNO_3 и KBr при избытке нитрата серебра.

Электрокинетические свойства коллоидных систем. Адсорбционный слой и противоионы создают скачок потенциала ϕ . Наличием скачка потенциала обусловлены электрокинетические явления в коллоидных растворах. При наложении электрического поля можно наблюдать взаимное перемещение дисперсной фазы и дисперсионной среды. Впервые эти явления изучил профессор Московского университета Ф. Ф. Рейс в 1807 г. Перемещение частиц дисперсной фазы было названо *электрофорезом*. Если частицы дисперсной фазы имеют большой размер или связаны между собой в пористом материале, то наблюдается *электроосмос* — движение дисперсионной среды относительно дисперсной фазы (рис. 9.14).

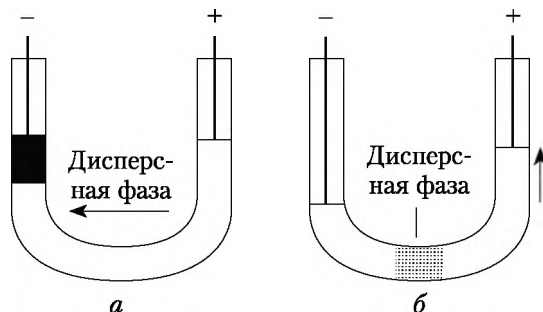


Рис. 9.14. Схемы электрофореза (а) и электроосмоса (б)

При механическом взаимном перемещении фазы и среды наблюдаются обратные явления — возникновение электрических потенциалов (рис. 9.15):

- *потенциал оседания* — это скачок потенциала между фазами, возникающий в процессе седиментации;
- *потенциал течения* — это скачок потенциала, возникающий при движении дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы.

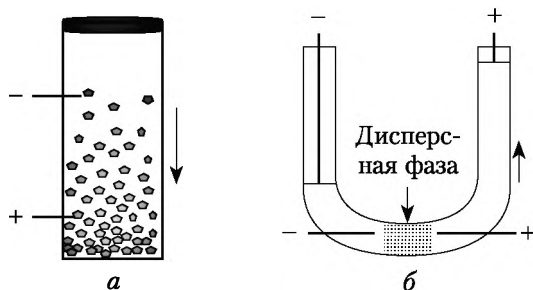


Рис. 9.15. Возникновение потенциала оседания (а) и потенциала течения (б)

Электрический заряд и ДЭС на поверхности раздела фаз могут появляться или в результате избирательной адсорбции одного из ионов электролита, содержащегося в дисперсионной среде, или диссоциации ионогенных групп дисперсной фазы. Например, диссоциация кислотных групп в клеточной мембране эритроцита дает скачок потенциала $-16,3$ мВ. Это явление аналогично возникновению ДЭС в электрохимии.

Разность потенциалов дисперсной фазы φ_d и дисперсионной среды φ_c называется *электротермодинамическим потенциалом* φ^0 . Граница, по которой происходит перемещение одной фазы относительно другой, находится в дисперсионной среде и называется *поверхностью скольжения*. Скачок потенциала, который существует на поверхности скольжения, называется *электрокинетическим потенциалом*, или ζ -потенциалом (ζ — читается дзета). Это разность потенциалов между диффузной и адсорбционной частью ДЭС (рис. 9.16). Величиной электрокинетического потенциала определяются скорости электрофореза и электроосмоса.

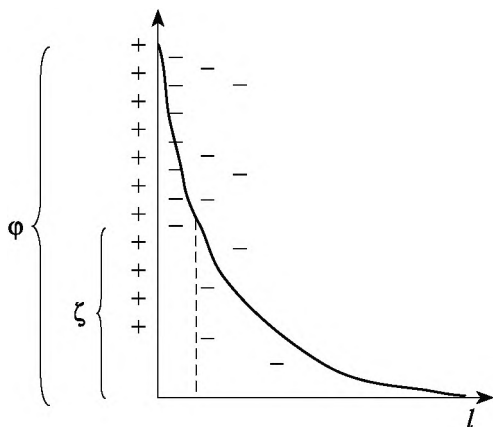


Рис. 9.16. Электрокинетический потенциал ζ

Практически наиболее важное явление — электрофорез. Он применяется для разделения дисперсных частиц с разными значениями ζ -потенциала и введения в организм лекарств. Скорость электрофореза зависит от электрокинетического потенциала ζ :

$$v = \frac{\zeta H \epsilon}{4 \pi \eta}, \quad (9.12)$$

где $H = E/l$ — напряженность электрического поля; ϵ — диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; η — коэффициент вязкости среды.

Электрокинетический потенциал зависит от концентрации электролита и температуры. При повышении концентрации потенциал понижается. Концентрация электролита, необходимая для одинакового снижения ζ -потенциала, зависит от заряда ионов:

- $KCl - c = 0,025$ моль/л;
- $BaCl_2 - c = 0,00037$ моль/л;
- $AlCl_3 - c = 0,00001$ моль/л.

Устойчивость и коагуляция коллоидных растворов. Явление *коагуляции* — это разделение коллоидного раствора на среду и коагулят. Различают два вида устойчивости — кинетическую и агрегативную.

Кинетическая устойчивость — это состояние дисперсной системы, близкое к равновесию между диффузией и седиментацией.

Агрегативная устойчивость — это сопротивление слипанию и укрупнению частиц.

Коагуляция проходит скрытую и явную стадии. При скрытой коагуляции идет слипание частиц, но еще не начинается седиментация. Внешний вид системы не изменяется. Явная коагуляция проявляется в изменении окраски коллоидного раствора, помутнении и возникновении седиментации.

Факторы устойчивости коллоидных растворов — электростатическое отталкивание заряженных гранул и расклинивающее давление среды.

Факторы, вызывающие коагуляцию, — повышение температуры, механические воздействия, изменение состава среды (добавление органических жидкостей к воде), облучение, добавление электролитов.

Механизм действия коагулирующих факторов — это снижение электрокинетического потенциала и сжатие двойного электрического слоя. Обычно коагуляция начинается при понижении электрокинетического потенциала до 30 мВ.

Коагулирующая способность электролита зависит от знака и величины заряда. Согласно правилу Шульце — Гарди ионы с противоположным зарядом относительно гранулы производят коагулирующее действие увеличивающееся с увеличением заряда этих ионов. Используется понятие пороговой концентрации. Это минимальная концентрация электролита, при которой наблюдается коагуляция. В зависимости от заряда пороговые концентрации находятся в следующих пределах:

- $X^+ - 25-150$ ммоль/л;
- $X^{2+} - 0,5-2$ ммоль/л;
- $X^{3+} - 0,01-0,1$ ммоль/л.

Теоретически вычисленное отношение пороговых концентраций коагулирующих ионов

$$1 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 : \left(\frac{1}{4}\right)^6 = 4096 : 729 : 11 : 1.$$

У органических ионов коагулирующее действие возрастает с увеличением адсорбционной способности. У неорганических оно возрастает с уменьшением гидратации. Коагулирующая способность выражается обратной величиной пороговой концентрации (табл. 9.4):

$$\text{Коагулирующая способность} = \frac{1}{c_{\text{порог}}}. \quad (9.13)$$

Таблица 9.4

Пороговая концентрация и коагулирующая способность катионов

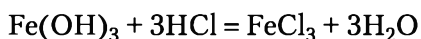
Катион	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺
$c_{\text{порог}}$, ммоль/л	58	51	49	0,65	0,098
$1/c_{\text{порог}}$	0,017	0,2	0,2	1,5	10

Коллоидные растворы могут быть защищены от коагуляции добавлением защитных веществ. Для этого применяют поверхностно активные и высокомолекулярные вещества. Они лиофилизуют частицы дисперсной фазы, образуя сольватный слой. Поверхность частицы приобретает свойства вещества-стабилизатора. Коллоидная защита зависит от прочности закрепления защищающего вещества на поверхности частицы. Защитное действие вещества характеризуют *золотым числом* (Р. Зигмонди) — это минимальная масса стабилизатора (в мг), которая предотвращает коагуляцию 10 мл золя золота (переход окраски из пурпурной в синюю) при добавлении 1 мл 10%-ного раствора хлорида натрия. Примеры золотых чисел: желатин — 0,01; гуммиарабик — 0,05; крахмал — 20.

Иногда наблюдается явление, обратное коагуляции, — пептизация.

Пептизация — это переход осажденной дисперсной фазы в коллоидный раствор. Различают адсорбционную и химическую пептизацию.

Рассмотрим пептизацию на примере коагулята (осадка) гидроксида железа Fe(OH)₃. К жидкости с осадком добавляют хлорид железа(III). Гранулы гидроксида железа адсорбируют ионы Fe³⁺. На гранулах увеличивается положительный заряд, усиливается их отталкивание, и наблюдается переход в коллоидное состояние. Это адсорбционная пептизация. Такого же результата можно достичь, добавляя к коагуляту небольшое количество соляной кислоты. Некоторая часть коагулята образует ионы Fe³⁺, а оставшийся коагулят пептизируется. Этот способ пептизации называют химической пептизацией, так как в ее основе реакция



9.6. Коллоидные поверхностно-активные вещества

Обычно из насыщенного раствора при изменении условий (понижение температуры, испарение растворителя) выделяются кристаллы, капли жидкого вещества или пузырьки газа. Но есть и такие вещества, частицы которых при насыщении раствора начинают собираться в мицеллы, образуя коллоидный раствор (рис. 9.17).

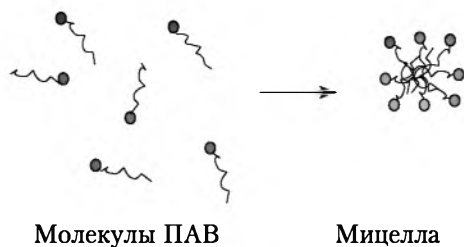


Рис. 9.17. Объединение молекул КПАВ в мицеллу

Вещество, участвующее в таком процессе, называется *коллоидным поверхностно-активным веществом* (полуколлоидом) — КПАВ. Главная структурная особенность молекул КПАВ — наличие гидрофобного радикала и полярной «головки» (рис. 9.18). Такие молекулы называют еще амфипатическими — они одновременно и гидрофильные, и гидрофобные.

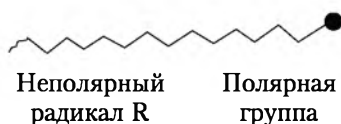


Рис. 9.18. Схематическое изображение молекулы КПАВ

Условия образования растворенным веществом мицелл — это небольшая растворимость и поверхностная активность. Обычно в радикале КПАВ от 10 до 22 атомов углерода; при длине цепи меньше C_{10} у вещества хорошая истинная растворимость; при длине больше C_{22} — очень малая растворимость.

При содержании КПАВ в воде до 0,1% поверхностное натяжение воды может понизиться приблизительно в три раза, т.е. до значения поверхностного натяжения жидких углеводов. Это создает предпосылки для образования эмульсий.

Коллоидные ПАВ могут быть анионные ($R-COONa$, $R-SO_3Na$), катионные (соли четвертичных аммонийных оснований типа $[C_6H_5CH_2N^+(CH_3)_2R]Cl$), неионогенные и амфотерные. При последовательном применении катионного и анионного ПАВ действие их уничтожается, прекращается пенообразование. В медицине используется 1%-ный раствор цетилпиридиний хлорида (церигель) $C_{16}H_{33}N^+C_5H_5Cl^-$. Препарат сильно ядовит. Для мытья перчаток этот раствор разбавляется в 1000 раз, а для промывки ран — в 4000 раз.

Из множества неионогенных ПАВ отметим олигомеры оксирана (этиленоксида) $C_nH_{2n+1}(OCH_2-CH_2)_mOH$. Они содержат радикал и цепочку с полярными группами, включающими кислород, за счет чего прочно сцепляются с поверхностью воды (рис. 9.19).

Амфотерные ПАВ тоже многочисленны. Среди них алкиламинокарбоновые кислоты, например, аминокислота $C_{16}H_{33}(CH(NH_2)COOH$.

Углеводородные радикалы в ПАВ могут быть предельные неразветвленные, разветвленные; могут содержать кратные связи, циклические

фрагменты и т.д. Все это создает неограниченные возможности для создания ПАВ с заданными свойствами.

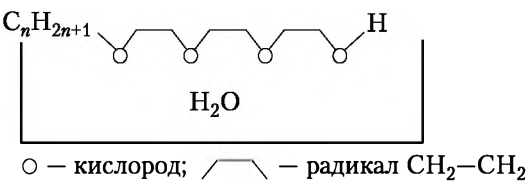


Рис. 9.19. Расположение гомолога этиленоксида на поверхности воды

Критическая концентрация мицеллообразования. Практически важной характеристикой коллоидных ПАВ является *критическая концентрация мицеллообразования* (ККМ). Это интервал концентраций раствора, выше которого в растворе образуются мицеллы, а ниже имеется истинный раствор. Величина ККМ понижается при увеличении длины углеводородной цепи.

Методы определения ККМ основаны на ходе изменения некоторого свойства раствора по мере увеличения концентрации ПАВ. При достижении ККМ изменение свойства довольно резко замедляется или, наоборот, ускоряется. На рис. 9.20 представлено изменение поверхностного натяжения σ и удельной электрической проводимости κ раствора.

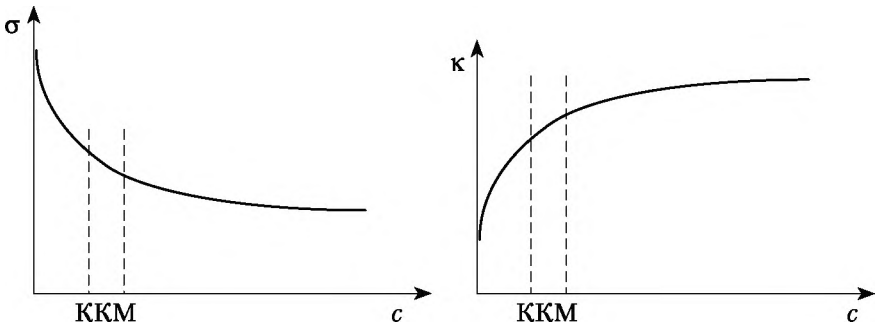


Рис. 9.20. Определение ККМ по характеру изменения свойств раствора

Изменение хода зависимостей объясняется тем, что вещество, собирающееся в мицеллы, оказывает менее значительное влияние на многие свойства раствора, чем то же вещество в растворенном состоянии.

ККМ некоторых коллоидных ПАВ приведены в табл. 9.5.

Таблица 9.5

ККМ некоторых коллоидных ПАВ

Вещество	ККМ, моль/л
Олеат калия, 25°С	0,0012
Холат натрия, 25°С	0,013
Моностеарат сахарозы	0,0000046

Мицеллы ПАВ. Важнейшее свойство коллоидных ПАВ — способность к самоорганизации, т.е. образованию мицелл. Молекулы ПАВ не только выталкиваются на поверхность раствора, но могут образовывать надмолекулярные структуры. В этих структурах значительное число молекул собираются вместе, образуя барьер из гидрофильных групп, обращенных к растворителю, за которым скрываются гидрофобные радикалы. Простейшей структурой такого типа является сферическая мицелла, или мицелла Хартли (рис. 9.21). Внешняя поверхность сферы образована полярными группами, а внутри скрыты радикалы.

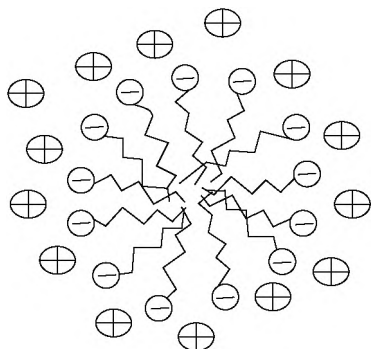


Рис. 9.21. Сферическая мицелла анионного ПАВ

Принято считать, что радикалы связаны между собой гидрофобным взаимодействием. Но фактически это слабое вандерваальсово взаимодействие, выгодное тем, что радикалы за гидрофильным экраном собраны вместе и не препятствуют взаимодействию молекул растворителя между собой. Мицелла ионогенного ПАВ окружена роем противоионов, образующих диффузионный слой. Мицелла имеет некоторую энергетически оптимальную массу, зависящую от природы молекулы (табл. 9.6). При увеличении количества ПАВ в системе увеличивается не размер мицеллы, а число мицелл.

Таблица 9.6

Средняя мицеллярная масса и среднее число молекул на одну мицеллу некоторых КПАВ в воде

Вещество	M , Да	Число молекул
Лаурат натрия $C_{11}H_{23}COONa$	12 400	56
Мирилат натрия $C_{13}H_{27}COONa$	23 800	95
Пальмитат натрия $C_{15}H_{31}COONa$	47 300	170
$C_8H_{17}C_6H_4O-(CH_2CH_2O)_{12}H$	53 500	73

Те же амфифильные молекулы в неполярной среде дают обращенные мицеллы. Их полярные группы собираются во внутренней части мицеллы, а наружу обращены углеводородные радикалы.

Форма коллоидных мицелл не ограничивается сферой. Молекулы ПАВ в зависимости от их природы могут собираться в ансамбли разной формы (рис. 9.22). Некоторые ПАВ образуют вытянутые цилиндрические мицеллы, похожие на шнур и называемые иногда червеобразными. Внутренняя часть цилиндрических мицелл образована радикалами, а внешняя — полярными группами. Длина радикала задает диаметр мицеллы. Длина самих мицелл может достигать тысяч нанометров. Концы цилиндрических мицелл представляют собой полусферы (рис. 9.22, а, б).

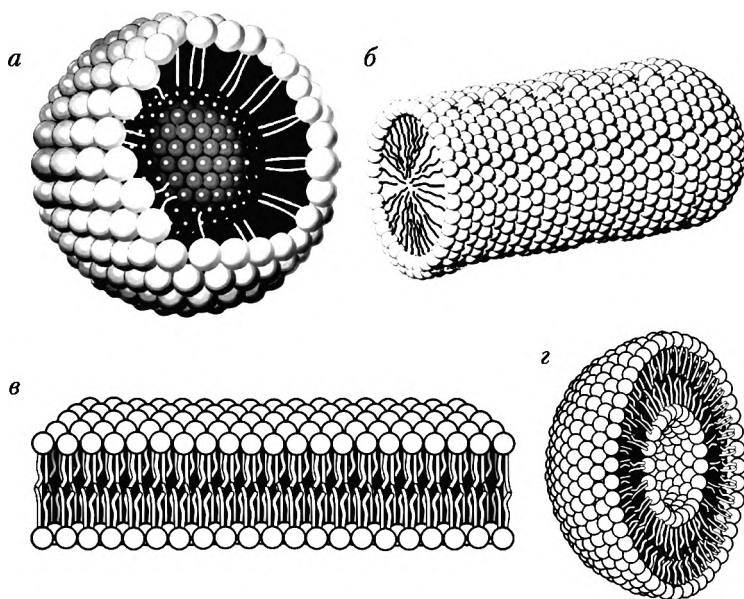


Рис. 9.22. Разновидности мицелл:

а — сферическая; б — цилиндрическая; в — ламелярная; з — везикула

Особое значение имеет способность ПАВ образовывать бислоенные мицеллы. Два плоских слоя, подобных адсорбционному слою на поверхности воды, складываясь гидрофобными поверхностями (со стороны радикалов), превращаются в плоскую двуслойную мицеллу (мицеллы МакБена). Такие мицеллы могут наслаиваться, образуя так называемую ламелярную структуру (9.22, в). Внешняя поверхность как плоской мицеллы, так и ламелярной структуры гидрофильная.

Ничто не мешает бислоенной мицелле изгибаться и даже замыкаться на себя, превращаясь в сферу с изолированным внутренним объемом. Такая мицелла называется *везикулой*¹. Вода или водный раствор находится во внешней по отношению к везикуле среде и внутри везикулы (рис. 9.23). Замкнутая двуслойная оболочка оказывается устойчивой. Эта микроскопическая система — модель биологической клетки, а сферическая двуслойная мицелла — модель клеточной мембраны.

¹ Везикулами называются также пузырьчатые образования на коже при некоторых заболеваниях.

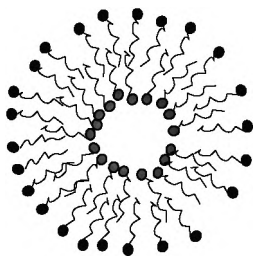


Рис. 9.23. Везикула в водной среде в разрезе

В 1925 г. Е. Горшнер и Г. Грендел установили, что площадь адсорбционного слоя липидов из эритроцитов равна удвоенной суммарной поверхности эритроцитов. Этим экспериментом подтверждено, что клетки имеют мембрану, состоящую из двух слоев липидов. Позднее было установлено, что в биомембранах встроены также белки, имеются ионные каналы, но принципиальная структура биомембран связана с особыми свойствами амфифильных молекул. На 1 мкм^2 мембраны средней по размеру клетки приходится приблизительно $5 \cdot 10^6$ молекул липидов, а вся мембрана клетки содержит $\sim 1 \cdot 10^9$ молекул липидов и белков.

В медицине широко используются липосомы — искусственные частицы, образованные замкнутым фосфолипидным бислоем. Малые липосомы имеют диаметр 20–50 нм, большие — 50–200 нм. Липосомы поддаются измельчению ультразвуком.

Свойства мицелл. Исходя из параметров молекул ПАВ можно прогнозировать характерные для них мицеллярные структуры. Эти структуры обладают рядом необычных свойств, чем обусловлено их практическое применение.

Сферические мицеллы, начиненные углеводородными радикалами, могут поглощать неполярные жидкости. Внутри мицеллы возникает фаза жидкости с радикалами ПАВ в поверхностном слое. Это явление называется *солюбилизацией*, или коллоидным растворением. Фактически образуется устойчивая микроэмульсия неполярной жидкости в воде с размером частиц 10–100 нм. Сильно взболтанная смесь вода — бензол быстро расслаивается, но в присутствии коллоидного ПАВ образуется прозрачная не расслаивающаяся система. Возможна и обратная солюбилизация воды в бензоле (рис. 9.24).

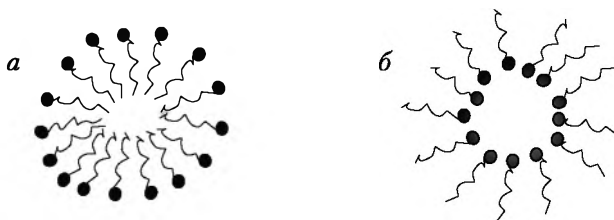


Рис. 9.24. Мицеллы в стабилизированных эмульсиях воды с бензолом (а) и бензола с водой (б)

Эмульсии, стабилизированные ПАВ, могут выполнять роль микрореакторов для проведения химических реакций. Широко распространен способ получения полимеров методом эмульсионной полимеризации. Некоторые реакции органических соединений (гидролиз сложных эфиров, модификация полимеров) протекают с большей скоростью внутри мицелл, чем в обычном растворителе. Этот эффект называется *мицеллярным катализом*.

Подбирая ПАВ, растворитель и внешние условия, можно получать заранее заданные структуры, например системы цилиндрических мицелл, которые поддаются стабилизации полимерами. Получаются материалы с контролируемой микроструктурой. Молекулы ПАВ в мицелле могут быть сшиты химическими связями. Можно получать запolyмеризованные везикулы, внутри которых размещается некое вещество, изолированное от внешней среды. Они могут найти применение для направленной доставки лекарств в организме человека.

Гидрофильно-липофильный баланс. Для практической характеристики свойств ПАВ оказалась полезной шкала гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), числовые значения в которой вычисляются с учетом количества звеньев в радикале ПАВ, сродства полярной группы к воде и др. ПАВ с преобладанием липофильных свойств имеют низкие значения ГЛБ, с преобладанием гидрофильных — высокие (табл. 9.7).

Таблица 9.7

Значения ГЛБ для некоторых веществ и систем

Характеристика системы	ГЛБ
Олеиновая кислота	1
Олеат натрия	18
Не диспергируется в воде	1—4
При перемешивании получается дисперсия типа молока	3—6
Стабильная дисперсия типа молока	8—10
Слабо рассеивающая система	10—13
Прозрачный раствор	> 13

Для образования эмульсий вода/масло ГЛБ лежит в пределах 3—6, эмульсий масло/вода — 8—16, для смачивателей — 7—9, для моющих средств — 13—15. Коллоидные ПАВ, растворимые в воде, имеют высокие значения ГЛБ.

Вопросы и задания для самостоятельной работы

9.1. Что называется границей раздела фаз? По какому признаку классифицируются границы раздела фаз?

9.2. Что такое поверхностное натяжение? В каких единицах измеряется коэффициент поверхностного натяжения?

9.3. Каковы особенности строения молекул ПАВ? Приведите примеры природных ПАВ.

9.4. Какую зависимость выражает изотерма поверхностного натяжения?

9.5. Почему адсорбция является самопроизвольным процессом?

9.6. Во сколько раз различается поверхностная активность уксусной и масляной кислот при равных концентрациях в разбавленных водных растворах?

9.7. Одинаковы ли толщина насыщенного адсорбционного слоя и площадь, приходящаяся на одну молекулу в нем, для пропанола и пентанола?

9.8. Как зависит величина адсорбции от удельной поверхности адсорбента? Как можно экспериментально подтвердить эту зависимость?

9.9. Почему природа растворителя оказывает влияние на величину адсорбции?

9.10. Как экспериментально определяется величина адсорбции из раствора на твердом адсорбенте?

9.11. В чем заключаются особенности адсорбции сильных электролитов? Перечислите разновидности адсорбции сильных электролитов.

9.12. Сравните поверхностную активность пропионовой и масляной кислот в водных растворах в данном интервале концентраций:

с, моль/л	σ, мН/м	
	Пропионовая кислота	Масляная кислота
0,0312	69,5	65,8
0,0625	67,7	60,4

Выполняется ли правило Траубе?

9.13. К раствору уксусной кислоты объемом 50 мл с концентрацией 0,1 моль/л добавлено 2 г с адсорбента. После достижения адсорбционного равновесия на титрование фильтрата объемом 10 мл было затрачено 15 мл раствора с концентрацией $c(\text{KOH}) = 0,05$ моль/л. Рассчитайте величину адсорбции.

9.14. Как классифицируются дисперсные системы: а) по размеру частиц дисперсной фазы; б) по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды; в) по силе межмолекулярного взаимодействия в них?

9.15. Почему дисперсные системы термодинамически неустойчивы?

9.16. Основной частью аппарата «Искусственная почка» является диализатор. Каков принцип устройства простейшего диализатора? От каких примесей можно очистить кровь посредством диализа?

9.17. Охарактеризуйте молекулярно-кинетические свойства зольей и сравните их с истинными растворами.

9.18. Какими способами можно различить раствор низкомолекулярного вещества и коллоидный раствор? На каких свойствах основаны эти способы?

9.19. Перечислите электрокинетические явления в коллоидных растворах.

9.20. Что называют коагуляцией? Каковы внешние признаки коагуляции?

9.21. При гидролизе ацетата алюминия образуется золь гидроксида алюминия. Напишите формулу мицеллы этого золя.

9.22. Противоионами золя хлорида серебра оказались ионы натрия. Напишите схему строения мицеллы этого золя.

9.23. Порог коагуляции золя хлоридом калия больше, чем хлоридом бария. Каков знак заряда коллоидных частиц?

9.24. Пороги коагуляции золя хлоридом цинка и сульфатом магния примерно одинаковы. Каков знак заряда частиц золя?

9.25. Пороги коагуляции гидрозоль гидроксида железа(III) сульфатом натрия и хлоридом алюминия соответственно равны 0,32 и 20,5 ммоль/л. Определите знак заряда коллоидных частиц золя. Вычислите величины коагулирующей способности этих электролитов и сопоставьте их отношение с вычисленным по правилу Шульце — Гарди.

9.26. Коагуляция золя сульфида золота объемом 1,5 л наступила при добавлении раствора хлорида натрия объемом 570 мл с концентрацией 0,2 моль/л. Вычислите порог коагуляции золя ионами натрия.

Глава 10

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В МЕДИЦИНЕ

Изучив содержание главы 10, студент должен:

знать

- основы учения о биогенных химических элементах;
- положение биогенных элементов в таблице Менделеева, их распространенность в природе;
- строение атомов, валентность, степени окисления биогенных элементов;
- химические основы участия биогенных элементов в биологических процессах;
- причины токсичности тяжелых химических элементов;

уметь

- составлять уравнения реакций с участием соединений биогенных элементов;
- проводить расчеты по уравнениям реакций, концентрациям биогенных элементов в отдельных органах и тканях;

владеть навыками

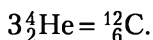
- определения состава элементов растворов для медицинского применения;
 - прогнозирования протекания реакций с участием соединений биогенных элементов, а также токсичных химических элементов.
-

10.1. Основные представления о биологической роли химических элементов

Достаточно хорошо изученная к настоящему времени материя строится на фундаменте из трех видов относительно устойчивых частиц — протонов, нейтронов и электронов. Силы взаимодействия между этими частицами обуславливают образование из них частиц следующего уровня структурирования — атомов. В ядрах атомов силы притяжения между протонами и нейтронами столь велики, что эти частицы сохраняются неизменными вплоть до температур в миллионы градусов. При менее высоких температурах атомы могут терять все свои электроны, но ядра остаются неизменными. Следствием этого являются сохранение атомов при химических превращениях веществ и существование химических элементов.

Устойчивость атомов не абсолютна. Есть неустойчивые виды атомов, называемые *радионуклидами*, которые с разными периодами полураспада $T_{1/2}$ превращаются в устойчивые нуклиды других элементов. Начиная с полония (атомный номер 84) химические элементы не имеют устойчивых нуклидов. Остальные химические элементы от водорода до висмута (кроме технеция и прометия) имеют как устойчивые нуклиды, так и искусственно получаемые радионуклиды. Эти превращения происходят в физических процессах — главным образом при поглощении веществом нейтронов.

Кроме того, при сверхвысоких температурах, возникающих в центральных областях звезд, происходят превращения легких атомных ядер в тяжелые. Первичный элемент водород в звездах горит, превращаясь в ядра гелия. Горение здесь употребляется в переносном смысле, подразумевая процесс, идущий с выделением большого количества энергии. После израсходования значительной доли водорода начинается горение гелия. Три ядра гелия сливаются в одно ядро углерода:



Так получается основополагающий химический элемент жизни. Образовавшиеся ядра углерода тоже реагируют с ядрами гелия:



Образуется еще один элемент жизни — кислород. Значительная часть ядер углерода претерпевает это превращение, но некоторое количество углерода до окончания нуклеосинтеза вступить в реакцию не успевает. В природе много кислорода, и одновременно имеется достаточное количество углерода. Дальнейшие ядерные превращения в звездах приводят к образованию множества других нуклидов. Набор химических элементов не остается скрытым в недрах звезд. Звезды на определенном этапе эволюции взрываются, сбрасывая в окружающее пространство часть своей массы. В рассеянных газопылевых облаках конденсируются звезды следующего поколения и планеты, в составе которых имеются все химические элементы. На некоторых планетах при редчайшем сочетании многих условий может существовать жизнь. Мы и обитаем на такой планете — Земле.

Материя живых существ — это главным образом органические вещества во внутренней водной среде. Химические элементы в составе этих веществ называют *органогенами*. Белки состоят из углерода, водорода, кислорода, азота и серы; в полинуклеотидах те же элементы, кроме серы, но есть еще фосфор. Углеводы и жиры состоят из углерода, водорода и кислорода (в некоторых производных могут присутствовать азот, фосфор и сера). В воде снова фигурируют водород и кислород. Однако этих шести элементов недостаточно для функционирования организма. Действительно *живой* организм должен содержать соединения еще целого ряда химических элементов, поддерживающих жизнедеятельность. Они находятся в составе растворимых и нерастворимых солей и комплексных (координационных) соединений. В этих соединениях ионы металлов связаны с органическими лигандами, в том числе с белками.

Все химические элементы, необходимые для построения тканей живых организмов и поддержания жизнедеятельности, называются *биогенными элементами*.

Важная роль неорганических веществ, ионов и биokoординационных соединений в поддержании жизнедеятельности и необходимость глубокого изучения процессов, в которых они участвуют, обусловили становление особого раздела биохимии — бионеорганической химии.

Бионеорганическая химия — наука о биологической роли химических элементов, а также о неорганических веществах и биокоординационных соединениях в живых организмах.

Помимо органогенов, к биогенным элементам принадлежат еще не менее 14 химических элементов. Неопределенность связана с тем, что в живых организмах содержатся не только необходимые, но и примесные химические элементы. Точно установить роль химических элементов, присутствующих в микроколичествах, очень сложно. В табл. 10.1 приведены данные по содержанию в теле человека 20 надежно установленных биогенных элементов.

Таблица 10.1

Биогенные химические элементы и их среднее содержание в организме человека на 70 кг массы

Элемент	Масса, г	Массовая доля, %	Молярная доля, %
Водород	7000	10	62,4
Углерод	16 000	22,8	11,9
Азот	1800	2,6	1,15
Кислород	43 000	61,5	24,0
Фтор	2,6	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Натрий	100	0,14	0,039
Магний	19	0,027	$7,2 \cdot 10^{-3}$
Фосфор	780	1,1	0,22
Сера	140	0,2	0,039
Хлор	95	0,14	0,024
Калий	140	0,2	0,032
Кальций	1000	1,4	0,22
Марганец	0,012	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Железо	4,2	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$
Кобальт	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$
Медь	0,072	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Цинк	2,3	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$
Селен	0,013	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Молибден	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-7}$
Иод	0,013	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-7}$

В теле человека наибольшая массовая доля приходится на кислород, а наибольшая молярная доля — на водород. Большое содержание кислорода объясняется большой долей воды — не менее 59–60% по массе, или 41–42 кг. Содержание легкого элемента водорода по массе значительно уступает кислороду, но по числу атомов (по молярной доле) водород на первом месте, так как в воде и биоорганических веществах число атомов водорода в два раза и более превышает число атомов кислорода и углерода. Это и дает молярную долю водорода, близкую к 2/3.

За вычетом массы кислорода, находящегося в воде, на первое место по массе переходит углерод, что вполне ожидаемо для главного органо-гена. За ним идут кислород, водород и азот органических веществ. Следующим по массе стоит фосфор, большая часть которого содержится в скелете и лишь небольшая доля — в органических веществах. Среди элементов органогенов по массе и относительному содержанию на последнем месте оказывается сера.

Среди остальных биогенных элементов преобладают металлы. Неметаллами являются только галогены (F, Cl, I) и селен. Содержание некоторых биогенных элементов удивительно мало, вплоть до тысячных долей грамма. Поэтому оказалось целесообразным классифицировать химические элементы на макро- и микроэлементы.

Макроэлементы — это химические элементы, содержание которых в организме человека превышает 0,01%. При условной массе человека 70 кг сотую долю процента составляют 7 г. Микроэлементы — это химические элементы, содержание которых в организме человека меньше 0,01%. Вблизи граничного значения 0,01% находятся макроэлемент магний и микроэлемент железо (см. табл. 10.1).

Микроэлементы в составе биокоординационных соединений обеспечивают протекание биохимических и физиологических процессов. Их содержание в организме подвержено значительным колебаниям под влиянием внешних условий. Поэтому с микроэлементами связаны различные формы патологии, называемые микроэlementозами.

Живые организмы состоят не только из биогенных элементов. Из окружающей среды в них попадают в виде примесей и все остальные химические элементы. Естественно, что примесные элементы присутствуют в микроколичествах. Относительно целого ряда элементов нет окончательной ясности, являются ли они примесными или биогенными. Пока их называют *условно биогенными*. Данные по содержанию условно биогенных элементов приведены в табл. 10.2. Все остальные химические элементы, не вошедшие в табл. 10.1 и 10.2, которые также присутствуют в теле человека, следует считать *примесными*. В некоторых случаях вследствие попадания из окружающей среды их содержание может быть довольно значительным. Например, содержание свинца составляет 0,12 г. Это больше, чем содержание биогенных элементов кобальта, меди, селена, молибдена и иода.

Таблица 10.2

Условно биогенные химические элементы и их среднее содержание в организме человека на 70 кг массы

Элемент	Масса, г	Массовая доля, %	Молярная доля, %
Бор	0,048	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$
Алюминий	0,061	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Кремний	0,14*	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
Титан	0,009	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Ванадий	0,018	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$

Элемент	Масса, г	Массовая доля, %	Молярная доля, %
Хром	0,0018	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$
Никель	0,01	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Мышьяк	0,018	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$
Бром	0,2	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
Рубидий	0,32	$9,7 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
Стронций	0,32	$9,7 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
Цирконий	0,42	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
Олово	0,017	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$

* Имеются данные о значительно более высоком содержании кремния в организме человека.

Для установления биогенности элемента одного только знания о его количественном содержании недостаточно. Необходимо выделить вещества, в составе которых находится микроэлемент, установить их функции, механизм действия, влияние увеличения и уменьшения концентрации на состояние организма. Все это связано с длительными и трудоемкими исследованиями.

Остановимся на некоторых особенностях расположения биогенных элементов в таблице Менделеева. Большинство макроэлементов находятся в 1–3-м периодах. Только два макроэлемента — калий и кальций — являются элементами 4-го периода. Этот же период содержит почти все биогенные микроэлементы. В 5-м периоде имеются только два биогенных элемента — молибден и иод (последний биогенный элемент, атомный номер 53). Остаются еще 64 химических элемента 6-го и 7-го периодов, среди которых биогенных элементов нет. Можно сказать, что тяжелые химические элементы противостоят жизни. Среди них химически токсичные барий, ртуть, таллий, свинец, радиоактивные элементы полоний, астат, радон (в 6-м периоде) и все элементы 7-го периода.

Биогенные элементы распределены по *s*, *p* и *d*-блокам таблицы Менделеева. При рассмотрении этого распределения (табл. 10.3) убедительно обнаруживается взаимосвязь биологической роли и электронного строения атомов.

Таблица 10.3

Распределение биогенных элементов по *s*-, *p*-, *d*-блокам таблицы Менделеева

<i>s</i> -Блок (группы IA–IIA)	<i>p</i> -Блок (группы IIIA–VIIIA)	<i>d</i> -Блок (группы IB–VIIIB)
H (органоген), Na, K, Mg, Ca (макро- элементы), Rb (условно биогенный)	C, N, O, P, S (органогены), Cl, F, I, Se (микроэлементы), B, Si, B, Al, Sn, As, Br (условно биогенные)	Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo (микроэлементы), Ti, V, Cr, Ni, Zr (условно биогенные)

Металлы *s*-блока — это элементы с низкой электроотрицательностью, образующие устойчивые катионы Me^+ и Me^{2+} . Они необходимы для создания электролитной среды в клетках и внеклеточных жидкостях. В анионной составляющей электролитов преобладает *p*-элемент хлор, образующий устойчивый ион Cl^- .

Элементы *p*-блока: углерод, кислород, азот, сера, фосфор — макроэлементы, органогены. Это неметаллы, образующие преимущественно ковалентные связи. Их молекулярные соединения, включая и воду, составляют почти всю массу организма. Органогеном является и *s*-элемент водород, образующий ковалентные связи в отличие от других *s*-элементов. Биогенных микроэлементов в *p*-блоке мало: фтор, селен, иод.

Биогенные элементы *d*-блока — это микроэлементы марганец, железо, кобальт, медь, цинк, молибден. Они входят в состав ферментов и коферментов, регулируют биохимические реакции. Они «оживляют» материю, так как без участия ферментов процессы жизнедеятельности невозможны. Особенно многообразна роль железа, содержание которого в организме приближается к макроэлементам. Потому и приходится так много обращать внимания на микроэлементы, «минералы», как их называют в рекламах.

10.2. Биогенные *s*-элементы

s-Блок охватывает только две группы элементов, IА и IIА, в атомах которых заполняется электронами внешний *s*-подуровень. Многие общие свойства характерны для металлов *s*-блока, а неметалл водород проявляет особые свойства, обусловленные наличием в его атоме всего одного электрона.

Четыре распространенные в природе элемента — К, Na, Mg, Са — составляют тесную группу в таблице Менделеева. Они также близки по распространенности в природе и по своей роли в жизнедеятельности. Атомы этих элементов образуют устойчивые, не подверженные изменению заряда ионы K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . Свойства ионов приведены в табл. 10.4.

Таблица 10.4

Свойства некоторых ионов *s*-элементов

Параметр	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
$r(\text{M}^{z+})$, пм	60	96	133	148	65	99
$r(\text{M}^{z+}) \cdot \text{aq}$, пм	340	276	232	228	440	420
Число молекул воды в гидратной оболочке, $N(\text{H}_2\text{O})$	25,3	16,6	10,5	10	47	55
КЧ	4 и 6	6	6 и 8	6	4 и 6	6 и 8
$E_{\text{гидр}}$, кДж/моль	506	398	314	293	1908	1577

Однозарядные ионы K^+ и Na^+ почти не дают нерастворимых соединений. Все же при некоторых нарушениях обмена веществ во внеклеточных

жидкостях могут образовываться кристаллы урата натрия ($\text{NaC}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3$, растворимость 0,2%). Накапливаясь в области суставов, эта соль вызывает заболевание подагру. Ионы натрия и калия почти не образуют комплексов с обычными лигандами и находятся в водном растворе в гидратированном состоянии. Тем не менее клетки способны различать эти ионы. Эта способность, по-видимому, основана на различии их радиусов. Следует учитывать, что радиусы гидратированных ионов изменяются в обратном порядке относительно негидратированных.

Натрий находится в окружающих клетки жидкостях, в том числе в плазме крови (концентрации ионов приведены ниже в табл. 10.6). Калий — преимущественно внутриклеточный катион. Такое распределение ионов поддерживается особым механизмом, называемым *калий-натриевым насосом*. На его работу затрачивается свыше 20% потребляемой клетками энергии. Это косвенно подтверждает огромную роль ионов в жизнедеятельности. Ионы проходят через особые мембранные каналы. При этом они дегидратируются и на короткое время связываются с фосфатами, а также ионофорами. Одним из хорошо изученных ионофоров является пептидный макроцикл валиномицин, избирательно связывающий ионы калия и переносящий их через гидрофобную мембрану. Это ведет к гибели клеток бактерий. В процессе проведения нервного импульса в зоне возбуждения поток ионов натрия идет в клетку, а ионов калия — навстречу им. В период сна восстанавливается нормальное распределение ионов. В составе межклеточных жидкостей преобладает хлорид натрия, создающий необходимое осмотическое давление плазмы крови. Избыток натрия наименее опасен для жизнедеятельности по сравнению с другими ионами.

Для понимания механизмов биохимических процессов, связанных с участием катионов s-элементов, следует учитывать, что однозарядные катионы Na^+ и K^+ и тем более двухзарядные Mg^{2+} и Ca^{2+} все же образуют в растворах комплексы с анионами, хотя и неустойчивые. В табл. 10.5 приведены некоторые константы нестойкости.

Таблица 10.5

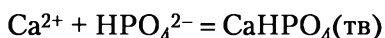
Константы нестойкости комплексов ионов биогенных s-элементов с некоторыми лигандами

Лиганд	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
ЭДТА (Y^{4-})	0,06	0,1	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-11}$
SO_4^{2-}	0,2	0,11	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$
NO_3^-	3	1	—	0,53
$\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,03	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Валиномицин	0,2	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,063	$1,1 \cdot 10^{-3}$
18-краун-6	0,5	$8,7 \cdot 10^{-3}$	—	—

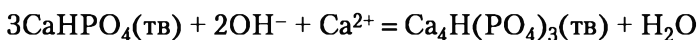
Большинство констант нестойкости комплексов однозарядных ионов имеют относительно большие значения, что означает незначительное связывание ионов в комплексы. Можно отметить пониженное значение кон-

станты нестойкости комплекса натрия с дифосфат-ионом. Валиномицин и 18-краун-6 избирательно связывают ионы калия по сравнению с ионами натрия. Комплексообразование имеет значение в механизмах избирательного переноса ионов через мембраны клеток.

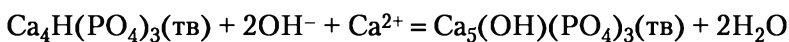
Двухзарядные ионы кальция и магния проявляют иные свойства. Они образуют практически нерастворимые соединения с большинством двухзарядных анионов и тем более с трехзарядными. Поэтому соли кальция составляют минеральную основу скелета. Из массы кальция в среднем 1000 г, имеющейся в теле человека, лишь около 1,5 г находится в жидкостях в виде растворимых соединений, а остальной кальций в виде кристаллического гидроксидфосфата $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ содержится в костях. Предполагается, что образование гидроксидфосфата кальция идет в несколько стадий. Сначала образуются микрокристаллы малорастворимого гидрофосфата кальция



Гидрофосфат-ионы частично нейтрализуются с образованием более сложной формы гидрофосфата кальция:



При окончательной нейтрализации образуются кристаллы гидроксидфосфата кальция ($K_s = 1,6 \cdot 10^{-58}$):



Это основная соль, растворимость которой изменяется при колебаниях pH жидкостей и концентрации фосфат-ионов. В норме произведение концентраций ионов в жидкой среде организма близко к константе растворимости, т.е. к состоянию равновесия с кристаллическим гидроксидфосфатом кальция. В костях депонируются и примесные элементы — стронций, свинец и др., образующие нерастворимые фосфаты, а также анионы F^- , CO_3^{2-} , образующие нерастворимые соли с ионами кальция.

Ионы магния и кальция образуют комплексные соединения с полиденатными лигандами: этилендиаминтетраацетаты, цитраты (соли лимонной кислоты), соединения с белками. Поэтому тот незначительный по концентрации остаток ионов кальция, который не вошел в состав солей скелета, находится в биологических жидкостях приблизительно на 50% в гидратированном виде, и столько же — в соединениях с белками, низкомолекулярными пептидами и др. В табл. 10.6 приведены общие концентрации ионов s-элементов в плазме крови и эритроцитах.

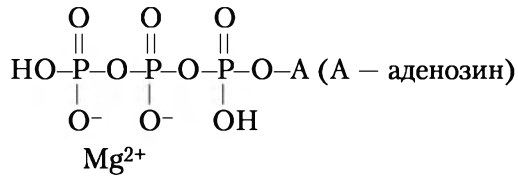
Таблица 10.6

Содержание ионов s-элементов и хлора в плазме крови и эритроцитах

Ион	Плазма, ммоль/л	Эритроциты, ммоль/л
Na^+	146	11
K^+	3,1—5,5	92—125

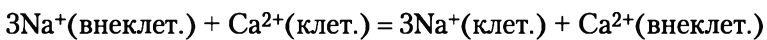
Ион	Плазма, ммоль/л	Эритроциты, ммоль/л
Ca^{2+}	2,5	0,1
Mg^{2+}	1	2,5
Cl^-	103	51

Магний концентрируется внутри клеток, а кальций — вне клеток. При общем содержании магния 19 г в среднем 8,4 г находится в скелете, а остальное — в мягких тканях. Недостаток магния в организме возникает сравнительно редко. Значительная часть ионов магния связана с аденозин-фосфатами, которые фактически участвуют в реакциях фосфорилирования в виде магниевых солей:



Ионы магния необходимы для активирования некоторых ферментов. Например, транскетолаза активируется коферментом тиаминдифосфатом в форме магниевой соли.

Особенно многообразно участие в биологических процессах ионов кальция. Растворенный кальций — это преимущественно внеклеточный катион. Известно несколько механизмов поддержания пониженной концентрации Ca^{2+} внутри клетки относительно окружающей жидкости. Один из механизмов — так называемый кальций-натриевый насос. За счет переноса трех ионов Na^+ в клетку по градиенту концентрации из клетки выбрасывается один ион Ca^{2+} против градиента концентрации:



Концентрация внеклеточного кальция поддерживается точно на уровне 5 ммоль/л. Стабилизация концентрации ионов Ca^{2+} обеспечивается действием кальциевого буфера, аналогичного кислотно-основному буферу. Источником ионов служат минеральные соли в костях, а связывающими кальций компонентами — свободные лиганды в жидкостях. Концентрация свободных ионов Ca^{2+} внутри клеток в 1000 и более раз ниже, чем вне клетки. Но в клетке при этом имеется кальций, связанный с клеточными органеллами.

Довольно часто встречаются нарушения гомеостаза кальция. Это связано с многочисленностью процессов, зависящих от этого элемента. Перечислим лишь некоторую часть этих процессов: формирование костной ткани, запуск сокращения скелетных и сердечных мышц, регуляция нервной деятельности, процесс синаптической передачи импульса, механизм работы зрительной клетки, коагуляция крови и тромбогенез, влияние на работу почек, влияние на работу эндокринных желез, участие в пато-

генезе клеток и тканей. Сдвиги гомеостаза кальция проявляются в острой патологии гипокальциемии (сильное понижение концентрации кальция) и гиперкальциемии (сильное повышение концентрации кальция). При ацидозе связывание Ca^{2+} с белками ослабевает, а при алкалозе — усиливается.

Особенности иона Ca^{2+} , которыми обусловлено его участие в многочисленных процессах, можно свести к наличию достаточно высокого положительного заряда, координационного числа, достигающего значения 8, и большой скорости обмена частиц, связанных с кальцием. Реакции замещения на ионе кальция идут приблизительно на три порядка быстрее, чем на ионе магния. Наиболее характерно для кальция связывание с кислородными лигандами. Высокое координационное число позволяет иону Ca^{2+} скреплять молекулы, образующие мембраны, например фосфолипиды в цитоплазматической мембране.

Известно более 100 Ca^{2+} -связывающих белков. Среди них всесторонне изучен кальмодулин. Это регуляторный белок с $M = 17\,000$ Да, имеющий четыре центра связывания кальция. Константы связывания составляют около $1 \cdot 10^6$. Связывание кальция по всем четырем центрам ведет к заметному изменению конформации молекулы белка. С этим связана способность кальмодулина активировать или инактивировать ферменты. Таких ферментов насчитывается около двадцати.

С процессами обмена кальция связан необычный пептид кальцитонин, состоящий из 32 остатков аминокислот и имеющий концевую петлю из семи остатков с дисульфидным мостиком (рис. 10.1). Такая петля может быть макроциклическим лигандом, связывающим ион металла.

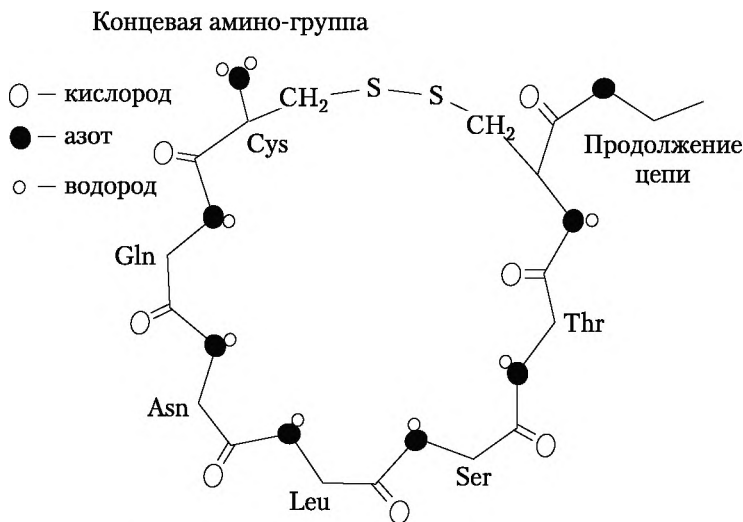


Рис. 10.1. Концевой цикл кальцитонина

Среди соединений кальция, применяемых в медицине, отметим частично обезвоженный сульфат $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, хлорид кальция в растворе (анти-аллергическое), глицерофосфат кальция $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{PO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (общеукрепляющее).

Среди элементов *s*-блока высокую токсичность проявляет бериллий, ион которого Be^{2+} , имея меньший радиус, чем ионы магния и кальция, прочнее связывается с белками и нарушает протекание процессов, связанных с образованием и распадом комплексов белок — ион Me^{2+} . Следующий за кальцием элемент стронций депонируется в костях, так как проявляет большое сходство с кальцием. Опасность представляет отложение в костях радионуклида ^{90}Sr ($T_{1/2} = 29,1$ года), который попал в биосферу при ядерных испытаниях в середине прошлого века. Сильную токсичность проявляют растворимые соединения бария, но практически нерастворимый в воде сульфат бария неопасен.

10.3. Биогенные *p*-элементы

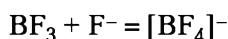
Роль химических элементов металлов и неметаллов в химии жизни принципиально различна. Из неметаллов строится тело живых организмов, а при участии металлов осуществляются биохимические и физиологические процессы. Пять органогенов принадлежат к *p*-блоку химических элементов и находятся в верхнем правом углу таблицы Менделеева (рис. 10.2). К органогенам относится и *s*-элемент водород (см. выше).

H 7000					
B < 0,048	C 16 000	N 1800	O 43 000	F 2,6	Ne
	Si	P 780	S 140	Cl 95	Ar
		As	Se 0,013	Br 0,2	Kr
			Te	I 0,013	Xe
				At	Rn

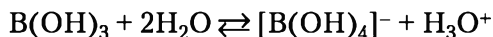
Рис. 10.2. Биогенные *p*-элементы (органогены) в таблице Менделеева (приведены значения массы (г) на 70 кг массы человека)

Следует напомнить, что у элементов *p*-блока электронами заполняется внешний *p*-подуровень. Емкость *p*-подуровня — шесть электронов, чем обусловлено наличие в таблице Менделеева шести групп *p*-элементов с IIIA по VIIIA.

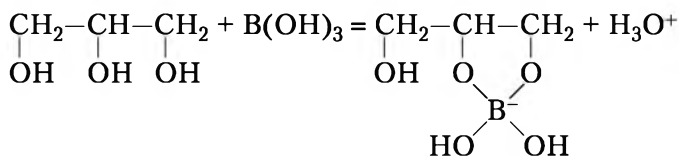
Элементы группы IIIA. Один электрон на внешнем *p*-подуровне имеют элементы группы IIIA — бор, алюминий, галлий, индий и таллий. Эти элементы называют электроннодефицитными, так как на четыре валентные орбитали ($s + 3p$) у них имеется только три электрона. Они проявляют акцепторные свойства. Например, фторид бора присоединяет ион F^- , образуя комплексное соединение:



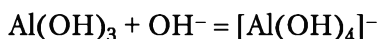
Борная кислота $B(OH)_3$ не отдает протон молекуле воды, как другие кислоты, а связывает гидроксид-ион:



Действие борной кислоты как мягкого антисептического средства объясняется ее способностью присоединяться к гидроксигруппам, связанным с соседними атомами углерода в биомолекулах:



Гидроксид алюминия также проявляет слабые кислотные свойства, связывая гидроксид-ион:



Биологическая необходимость бора и алюминия неясна. Бор в микроколичествах ускоряет рост растений. Алюминий, так же как и другие

валентных орбиталей и электронов: четыре орбитали и четыре электрона. Углерод всегда образует четыре ковалентные связи. При этом у него не остается ни свободных валентных орбиталей, ни неподеленных электронных пар. Следовательно, увеличение числа связей невозможно. Атом углерода может находиться в трех гибридных состояниях с разной пространственной направленностью связей. Высокой прочностью отличаются связи между самими атомами углерода, причем прочность образующихся углеродных структур не уменьшается при увеличении числа атомов. Именно этим обеспечивается разнообразие молекул по составу, молекулярной массе и пространственному строению.

В биологических молекулах углерод бывает связан с другими атомами углерода, водородом, кислородом, азотом и серой. Связи с атомами остальных элементов встречаются редко, но и они могут играть важную роль.

В гормонах щитовидной железы имеются связи углерода с иодом, а в реакциях переноса метила при участии кобаламина образуется связь углерода с кобальтом. Атом углерода может образовать связи одновременно с тремя, а иногда и с четырьмя разными атомами. У других элементов подобные сочетания атомов встречаются редко.

На атоме углерода могут идти реакции замещения отдельных атомов или атомных групп при сохранении остальных имеющихся связей. Это открывает возможность целенаправленного изменения молекул.

Реакции замещения на атомах углерода могут быть одновременно реакциями окисления-восстановления. По электроотрицательности атом углерода ($\chi = 2,5$) находится между водородом ($\chi = 2,1$), с одной стороны, и кислородом, азотом, галогенами — с другой. Например, замещение водорода на хлор в метане является одновременно окислением углерода, а последующее замещение хлора на гидроксигруппу не является окислением-восстановлением.

Химические связи атомов углерода не только устойчивы, но и инертны. Это означает, что термодинамически возможные реакции протекают медленно. В этом важнейшее условие формирования молекулярных и надмолекулярных структур, способных не только длительное время существовать, но и участвовать в процессах обмена, накопления массы и т.д. Медленные процессы изменения молекул могут при необходимости ускоряться катализаторами, которые тоже являются соединениями углерода.

Таким образом, важнейшая функция углерода — структурная. Очень важна также энергетическая функция углерода, так как источником энергии для клеток служит окисление органических соединений по связям С—С и С—Н. Биологическое окисление органических соединений происходит по тонко отлаженным механизмам.

В жизнедеятельности важную роль играют также неорганические соединения углерода CO_2 , NaHCO_3 (HCO_3^-), $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Растворенный углекислый газ — не только конечный продукт окисления, но и компонент одной из буферных систем крови вместе с гидрокарбонатом натрия. Мочевина является конечным продуктом метаболизма азотсодержащих веществ.

Токсичным и реально опасным веществом является оксид углерода(II), или угарный газ, CO. Он реагирует с гемоглобином, конкурируя с кислородом и вызывая гипоксию. Этот оксид образуется при сгорании органических веществ и угля в условиях недостатка кислорода. При печном отоплении он мог попадать в воздух жилых помещений, а в современных условиях образуется при работе автомобильных двигателей и пожарах, всегда присутствует в угольных шахтах. Большое количество угарного газа выбрасывают в атмосферу металлургические заводы — до 400 т CO на 1 млн т стали. Однако отмечается постоянство среднего содержания CO в атмосфере $1 \cdot 10^{-5}\%$. Обмен присутствующего в атмосфере CO происходит за небольшой срок, приблизительно за пять недель.

Аналог углерода кремний, второй по распространенности элемент земной коры, относят к условно биогенным элементам. Он похож на углерод по электронной структуре атома, но дает менее прочные химические связи и не образует π -связей. Среди химических соединений сходство с угле-

родом обнаруживается только в пространственном строении алканов и кремневодородов (силанов). О биологической необходимости кремния для человека сведения противоречивы. Есть данные, что кремний нужен на начальном этапе формирования костной ткани. О содержании кремния в теле человека данные ненадежны: от 0,14 до 18 г!

Для кремния характерно образование силоксановых цепей —O—Si—O—Si— . К еще двум валентностям кремния могут присоединяться различные органические радикалы, что дает огромное количество разнообразных по свойствам кремнийорганических полимеров. Материалы этого типа широко применяются в медицине.

Элементы группы VA. В группе VA находятся биогенные макроэлементы азот и фосфор. Нет окончательного вывода о биологической значимости мышьяка. Хорошо известно лишь то, что уже в небольших дозах его соединения ядовиты.

По сравнению с атомом углерода атом азота имеет на один электрон больше, и на его валентной оболочке имеется электронная пара. Поэтому азот трехвалентен, но легко образует четвертую связь в качестве донора электронной пары. Это означает проявление основных свойств. Биологическая необходимость азота связана с его основными свойствами.

Добавление электрона во внешнюю оболочку приводит к значительному повышению электроотрицательности азота ($\chi = 3$). Связи азота с углеродом и водородом полярны, что влечет за собой усиление межмолекулярного взаимодействия. Кроме того, водород, связанный с азотом, может образовывать водородные связи. Азот выступает и как донор, и как акцептор атома водорода. Это имеет решающее значение как для формирования структуры биомолекул, так и для протекания биохимических процессов.

В теле человека содержится 1800 г азота. В органических веществах азот образует различные группы при участии углерода и водорода. В аминокислотах и белках имеется аминогруппа —NH_2 с наиболее сильными основными свойствами. При $\text{pH} = 7,4$ внутренней среды клеток аминогруппа почти полностью протонирована до —NH_3^+ . Но в амидной группе —CONH_2 основность азота сильно понижена вследствие сопряжения его электронной пары с карбонильной группой:



Донорные свойства азота обеспечивают также образование связей с ионами биогенных элементов железа, кобальта, меди, магния.

Атом азота в биоорганических соединениях присутствует также в составе иминогруппы —C=N— в состоянии sp^2 -гибридизации. Атом азота с тройной связью $\text{C}\equiv\text{N}$ (sp -гибридизация) ни в виде цианогруппы —CN , ни в виде изоцианогруппы —NC в биоорганических веществах не встречается. Синильная кислота HCN и цианиды щелочных металлов высокотоксичны вследствие комплексообразования с ферментами, содержащими железо.

Атомы азота, связанные с одним атомом углерода (первичные), имеются в аминах, аминокислотах и амидах. Вторичные атомы азота (свя-

занные с двумя атомами углерода) входят в состав гетероциклических оснований. Третичные атомы азота присутствуют в нуклеозидах (уридин, тимидин, аденозин и др.). Четвертичный атом азота имеется в холине $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$.

Окисленный азот в составе нитрат- и нитрит-ионов попадает в организм с пищей. Это токсичные и нежелательные соединения. Особенно токсичны нитриты, окисляющие в гемоглобине железо(II) до железа(III). Однако оксид NO или какое-то нитрозосоединение в концентрации около 10^{-7} моль/л является фактором расслабления гладких мышц сердца. С учетом этого проявляется роль нитроглицерина, принимаемого при сердечных спазмах.

Выведение продуктов метаболизма азота из организма осуществляется в виде карбамида (амида угольной кислоты, мочевины). Это кристаллическое вещество с большой растворимостью в воде (34% при 20°C). Метаболизм азота построен так, что простое вещество N_2 в организме не образуется, так как это очень малорастворимый в воде газ. Образование пузырьков азота приводило бы к закупорке кровеносных сосудов. Карбамид является одним из веществ, которые можно отнести и к неорганическим, и к органическим веществам.

В заключение перечислим важнейшие функции азота:

- азот выполняет структурную функцию в белках, образуя пептидные связи;
- образуемые азотом водородные связи стабилизируют вторичную структуру белков и двойную спираль ДНК;
- азот связывает ионы металлов в ферментах и гемоглобине;
- холин, содержащий четвертичный атом азота, обеспечивает передачу сигнала в синапсах;
- азот в виде NO необходим для расслабления гладкой мускулатуры.

Второй элемент группы VA фосфор близок к азоту только по электронной структуре атома, но в химическом поведении этих элементов проявляются коренные различия. Азот образует крайне неактивное простое вещество N_2 . Фосфор образует не менее трех простых веществ, среди которых очень активный и ядовитый белый фосфор. Азот образует устойчивые водородные соединения. Водородные соединения фосфора легко распадаются. Кислородные соединения азота (оксиды, кислоты, соли) сравнительно малоустойчивы и являются сильными окислителями. Кислородные соединения фосфора, особенно фосфора(V), отличаются высокой устойчивостью. Различие в устойчивости оксидов и кислот фосфора и азота видно из сравнения энергии Гиббса образования:

	$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль		$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль
N_2O_5 (кр)	+113,9	HNO_3 (ж)	-80,7
P_2O_5 (кр)	-1006	H_3PO_4 (ж)	-1123,6

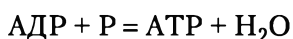
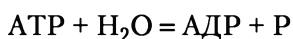
Фосфатный фрагмент PO_4 оказывается единственной формой нахождения фосфора в организме. Только при его участии осуществляются все биологические функции фосфора. Таким образом, биологическая необходимость фосфора связана только с реакциями фосфатов, т.е. солей, ионов

и эфиров фосфорной кислоты. Все другие соединения фосфора, кроме фосфатов, токсичны или даже крайне токсичны.

В теле человека содержится 780 г фосфора. Из этой массы 700 г находится в костях. Главное минеральное вещество костей — это кристаллический гидроксидфосфат кальция $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Эти кристаллы как бы склеены тонким слоем аморфного фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Замещение ионов кальция примесными катионами приводит к появлению в костях фосфатов стронция, свинца и других элементов-металлов.

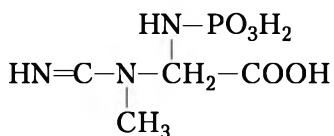
В жидких средах организма при $\text{pH} = 7,4$ одновременно содержатся анионы фосфорной кислоты HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- в молярном соотношении 4,5 : 1. При небольших отклонениях pH от нормы это отношение изменяется. Оба иона составляют одну из буферных систем крови и клеток.

Чрезвычайно велика роль моно-, ди- и трифосфатов в энергетике клеток. В протонированной форме это ортофосфорная H_3PO_4 , дифосфорная $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и трифосфорная $\text{H}_5\text{P}_4\text{O}_{10}$ кислоты. Фактически анионы этих кислот находятся в клетках в форме эфиров с аденозином А и некоторыми другими биомолекулами. Все процессы преобразования энергии и передачи ее на осуществление эндоэргонических (не самопроизвольных) биохимических реакций идут при участии трифосфатов (АТР, где «Р» означает фосфат), дифосфатов (АДР) и в некоторых случаях монофосфатов (АМР). Фосфаты оказались уникальными веществами для биоэнергетики, так как в связях между фосфатными группами $\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}$ запасается энергия, достаточная для осуществления практически всех несамопроизвольных реакций замещения, поликонденсации и восстановления в биомолекулах. Реакции окисления биомолекул идут самопроизвольно. За счет их энергии идет зарядка энергетического аккумулятора, т.е. фосфорилирование АДР с образованием АТР. Циклы повторяются. За сутки происходит приблизительно 2500 циклов превращения



Пригодность полифосфатов для передачи энергии определяется еще и тем, что гидролиз их, не сопряженный с биохимическими реакциями, идет медленно. Это можно подтвердить тем, что пиродифосфат гидролизуется до ортофосфата только при кипячении раствора. При быстром гидролизе энергия, запасенная в молекулах АТР, тривиальным образом переходила бы в теплоту.

В переносе фосфата в клетках с образованием АТР участвует еще одна своеобразная молекула — креатинфосфат. Это единственный пример, когда атом фосфора связан с тремя атомами кислорода, а четвертым заместителем оказывается азот:



В биологических процессах образуется много других эфиров фосфорной кислоты, так как превращения молекул начинаются с их фосфорилирования. Молекулы ДНК и РНК являются полиэфирами фосфорной кислоты. В клеточных мембранах имеются фосфолипиды, в которых глицерин образовал две эфирные связи с остатками карбоновых кислот и одну с фосфатной группой.

Из приведенного материала можно сделать самый буквальный вывод, что без фосфатов жизнь остановилась бы, лишившись механизма преобразования энергии.

Важнейшие функции фосфора и фосфатов следующие:

- они являются мономерными звеньями в сополимерах фосфата с нуклеозидами ДНК и РНК;
- они запасают энергию, принимая ее от органических веществ в процессе их окисления, и передают ее на осуществление эндозергонических реакций и физиологических процессов;
- они образуют минеральные вещества костей;
- анионы $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ составляют одну из буферных систем крови.

В материале о биологической роли фосфора не потребовалось упомянуть о фосфорорганических веществах (ФОВ). Таких соединений, характеризующихся наличием связей $\text{P}-\text{C}$, в химии известно много, но в живых организмах их нет. Многие ФОВ оказались сильно токсичными веществами и применяются в качестве пестицидов.

Элементы группы VIA (группа кислорода, халькогены). Из четырех устойчивых элементов группы кислорода (O, S, Se, Te) три биогенных элемента: макроэлементы кислород и сера и микроэлемент селен (см. табл. 10.1). Кислород — самый распространенный элемент земной коры, чем определяется состояние большинства других элементов и характер процессов в биосфере. Сера также относится к элементам с высоким содержанием в земной коре (0,026%) и легко доступным для живых организмов. Селен в природе — постоянный спутник серы с содержанием приблизительно 1 атом селена на 10 000 атомов серы.

Элементы группы кислорода имеют по шесть электронов на внешних *ns*- и *np*-подуровнях. В их атомах остается по два неспаренных электрона. Поэтому для всех элементов характерно двухвалентное состояние. При этом атомы имеют по две валентные электронные пары, при участии которых образуется одна или, реже, две связи по донорно-акцепторному механизму. Донорные свойства кислорода слабее, чем азота. Кислород имеет высокую электроотрицательность ($\chi = 3,5$) и является самым электроотрицательным среди биогенных макроэлементов. Поэтому молекулы биоорганических соединений, содержащие кислород, сильно полярны. Водород, связанный с кислородом, участвует в образовании наиболее прочных водородных связей.

В кислородсодержащих биоорганических веществах встречаются многие функциональные группы: спиртовая и фенольная OH -группы, альдегидная и кетонная окси-группы, кислотная группа $-\text{COOH}$, сложноэфирная группа $-\text{COOR}$. Сочетание двух атомов кислорода у одного атома углерода создает условия для возникновения сильной OH -кислотности. Кислоты оказываются важнейшими биоорганическими соединениями.

Следует напомнить, что при физиологическом значении $pH = 7,4$ кислоты с $pK_a < 7$ находятся в депротонированной форме (в виде анионов).

Необходимо отметить и наличие кислородсодержащих неорганических биогенных веществ. Большая часть кислорода находится в составе воды, биологического растворителя, в котором и происходят все биохимические и физиологические процессы. Далее следует перечислить фосфаты, карбонаты, о роли которых уже говорилось, и сульфаты. В итоге оказывается, что веществ, не содержащих кислород, в живых организмах очень мало.

В соединениях со всеми элементами, кроме фтора, кислород имеет отрицательную степень окисления. Поэтому молекулярный кислород O_2 , реагируя с большинством элементов, действует как сильный окислитель. Одна из главных функций кислорода — это окисление органических соединений с выделением энергии. На примере кислорода можно полнее оценить удивительные возможности биохимических процессов. Наряду с реакциями окисления при участии кислорода другие живые клетки снабжены молекулярными структурами, в которых энергия излучения используется для окисления кислорода, содержащегося в углекислом газе и воде, до O_2 с параллельным образованием глюкозы. Окисление органических веществ кислородом и фотохимическое окисление самого кислорода представляют собой главное содержание круговорота химических элементов в биосфере.

К числу важнейших свойств кислорода, определяющих его биохимическую роль, относится относительно низкая реакционная способность простого вещества. Молекула кислорода в основном (триплетном) состоянии парамагнитна, так как имеет два неспаренных электрона. Но молекула O_2 может переходить под действием излучений и при некоторых химических реакциях в возбужденные синглетные состояния. В этих состояниях неспаренные электроны или образуют электронную пару на одной разрыхляющей орбитали, или, имея антипараллельные спины, находятся на двух разрыхляющих орбиталях (рис. 10.3). В отличие от многих других возбужденных молекул синглетный кислород — относительно долгоживущая молекула (время жизни 45 мин). Он присутствует в открытой атмосфере, но постепенно исчезает в воздухе закрытых помещений. В этом одна из причин различного действия свежего воздуха и воздуха в помещениях. В повышенной концентрации в фотохимическом смоге синглетный кислород биологически опасен.

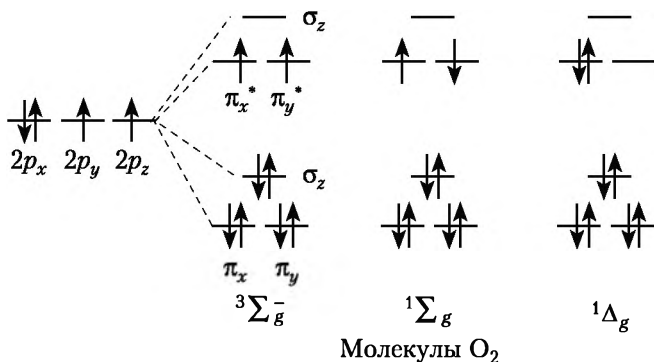


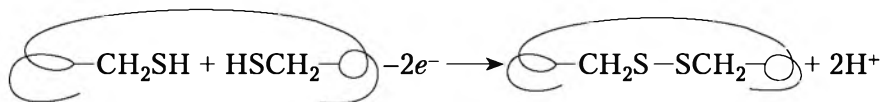
Рис. 10.3. p -Орбитали кислорода в атомах (АО) и молекулах (МО)

При температурных условиях существования жизни кислород не окисляет и тем более не воспламеняет большинство органических веществ. Значение этого факта становится очевидным, если сравнить свойства кислорода O_2 со свойствами озона O_3 . Неустойчивый озон, молекула которого распадается на O_2 и атом O , необычайно химически активен. Он окисляет органические вещества при первом же соприкосновении. Поэтому примесь озона в воздухе более $0,1 \text{ мг/м}^3$ становится опасной для здоровья. Озон вызывает поражение дыхательных путей. На водоочистительных станциях озон с успехом применяется вместо хлора для обеззараживания воды.

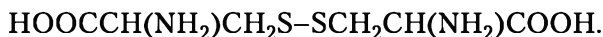
Суммируя, можно сказать, что кислород необходим для жизни как:

- окислитель;
- элемент, образующий воду;
- фактор кислотных свойств веществ;
- участник образования водородных связей;
- донорный атом, связывающий ионы металлов.

Перейдем к рассмотрению серы. Биохимическая роль макроэлемента серы хорошо изучена. Сера в организме находится преимущественно в двухвалентном состоянии в белках и некоторых коферментах и в шестивалентном состоянии в виде ионов и эфиров серной кислоты. Сера входит в состав двух белковых аминокислот цистеина $HSCH_2CH(NH_2)COOH$ и метионина $CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$. При окислении серы в радикалах цистеина возникают мостики между удаленными участками пептидной цепи:



В свободном состоянии выделена окисленная форма цистеина — цистин:



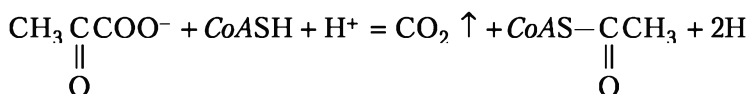
Дисульфидные мостики поддерживают третичную структуру белка. Мостик этого типа имеется также в концевой петле кальцитонина. Мостики $S-S$ могут возникать не только внутри пептидной цепи, но и между цепями (инсулин, иммуноглобулины), создавая четвертичную структуру полипептида. Связи $S-S$ имеются в простых веществах серы (молекулы S_8 , пластическая сера S_n).

Относительно сильной кислотностью характеризуются тиольные группы $-SH$ в биоорганических молекулах. По силе они не очень сильно уступают сероводороду и значительно превосходят спиртовые OH -группы. Это подтверждается сравнением силовых показателей сероводорода, этиленгликоля и 2-меркаптоэтанола:

$$pK_a(H_2S) = 7,05; pK_a(HO(CH_2)_2OH) = 15,1; pK_a(HO(CH_2)_2SH) = 9,72.$$

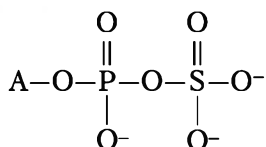
Этиленгликоль, имеющий две спиртовые группы, — крайне слабая кислота. При замене одной спиртовой группы на тиоловую (сульфгидрильную) группу кислотные свойства значительно усиливаются. Группа

–SH играет важную роль мягкого кислотного центра при переносе ацетила. Примером может служить участие концевой SH-группы молекулы кофермента А (CoA) в связывании и переносе ацетила CH_3CO :



Блокирование SH-группы в результате связывания с мягкой кислотой Льюиса (ионом тяжелого металла) нарушило бы одну из стадий метаболизма глюкозы — декарбоксилирование пировиноградной кислоты.

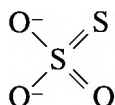
Меньшая доля серы в теле человека находится в шестивалентном состоянии. Около 6,6 г серы образует в хрящах хондроитинсерную кислоту, представляющую собой полимерный эфир серной кислоты. В переносе сульфатных групп SO_4^{2-} участвует нуклеотид 3'-фосфoadенозин-5'-фосфосульфат. Сульфатная группа здесь связана с фосфатом:



Сульфат-ион постоянно присутствует в плазме крови среди других анионов. В медицине применяются многие сульфаты:

- сульфат натрия — слабительное. Действие основано на непроницаемости стенок кишечника к ионам SO_4^{2-} ; вследствие этого пищеварительная система удерживает значительное количество воды;
- сульфат магния — слабительное (как и Na_2SO_4), а также сосудорасширяющее (внутривенно);
- сульфат кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ применяется для наложения фиксирующих повязок при переломах. Действие основано на гидратации и затвердевании в виде $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- сульфат бария применяется при рентгеноскопии пищеварительных органов как соль тяжелого металла, поглощающего рентгеновские лучи;
- калий-алюминивые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — вяжущее;
- сульфат цинка — вяжущее в глазных каплях, 5%-ный раствор;
- сульфат меди — противоядие при отравлениях фосфором;
- сульфат железа(II) — противоанемическое.

Применяется в медицине также тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Это соль, отличающаяся от сульфата заменой атома кислорода на атом серы. В анионе имеется связь S=S:



Поэтому анион этой соли — сильный комплексообразователь, так как содержит мягкий донорный атом серы, не связанный с кислородом.

Микроэлемент селен обнаружен в некоторых ферментах, в составе которых имеется селеноцистеин $\text{HSeCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$. При недостатке селена повышается опасность возникновения сердечно-сосудистых заболеваний.

Элементы группы VIIA (галогены). В этой группе находятся четыре устойчивых элемента, из которых только бром не приобрел статуса биогенного. Однако его несомненное влияние на нервную систему позволяет предполагать, что имеющийся в организме бром (0,2 г) необходим для устойчивого протекания нервных процессов.

Макроэлементом является хлор (95 г), содержащийся в крови в виде растворимых солей, т.е. фактически в виде анионов Cl^- . Ионы хлора имеются как в клетках, так и в межклеточных жидкостях, где присутствуют также катионы натрия и калия. Поэтому можно считать, что соли хлорид натрия и хлорид калия являются практически единственными не содержащими кислорода веществами в теле человека. С катионами биогенных металлов ионы Cl^- комплексных соединений не образуют. Анионы хлора безвредны и необходимы для поддержания нормальной концентрации катионов в биологических жидкостях. В биохимических реакциях анионы хлора не участвуют.

Кислородные соединения хлора неустойчивы и являются сильными окислителями. Особенно активны как окислители в растворах гипохлориты — соли хлорноватистой кислоты HClO . Гипохлорит натрия NaClO применяется в растворе с массовой долей 0,06% для промывания ран, при операциях на грудной клетке, брюшной и плевральной полостях. Выпускается также раствор гипохлорита натрия для инъекций.

Первый элемент группы галогенов — фтор отличается от остальных галогенов высокой жесткостью аниона F^- , превышающей жесткость воды. Анионы фтора вытесняют молекулы воды из гидратных оболочек катионов легких металлов и образуют малорастворимые фториды. Например, ионы Ca^{2+} , образующие растворимые хлориды, бромиды и иодиды, с ионами F^- дают практически нерастворимый фторид кальция. В этом причина концентрирования фтора в костях.

Фтор относят к биогенным элементам, так как он входит в состав зубной эмали в виде фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, придающего твердость, непроницаемость и, согласитесь, красоту поверхности зуба. В зубах содержится 3,5 мг фтора, а во всем организме, главным образом в костях, — 2,6 г фтора. Кажется вполне вероятным, что почти весь имеющийся в организме фтор является примесным.

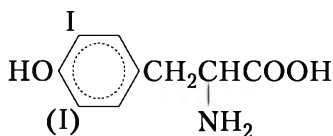
Надежно охарактеризованным биогенным микроэлементом является иод. Он необходим для работы щитовидной железы. Удивительна степень концентрирования иода в этой железе. Из 13 мг иода, имеющегося в организме, 12 мг находятся в ней (ее масса 20 г). Это пример самого сильного концентрирования элемента в отдельном органе.

Задание 10.1

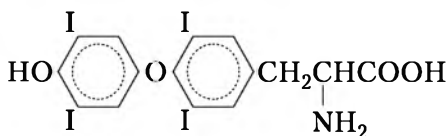
Рассчитайте, во сколько раз концентрация иода в щитовидной железе превышает его среднюю концентрацию во всех остальных тканях.

В геохимических провинциях с пониженным содержанием иода в почве и воде возникают заболевания, связанные с недостатком иода. Простейший способ их предупреждения — это добавление иодида натрия к поваренной соли.

Атомы иода замещают атомы водорода в ароматическом кольце тирозина. Образуются *o*-иодтирозин и *o*-диидтирозин в соответствии с закономерностями реакций замещения в ароматических соединениях:



Более сложной аминокислотой является тиронин. Его замещенное производное с четырьмя атомами иода называется тироксин.



Эти иод-производные входят в состав гормонов щитовидной железы.

Распределение иода в организме человека было изучено с применением радионуклида ^{131}I с периодом полураспада $T_{1/2} = 8,021$ сут. После приема препарата ^{131}I сильное γ -излучение обнаруживается от области щитовидной железы на слабом фоне всего тела. При патологическом повышении функции щитовидной железы излучение от ^{131}I дает терапевтический эффект вследствие разрушения секреторных клеток.

10.4. Биогенные *d*-элементы

У атомов электронные оболочки с номерами 3 и более имеют *d*-подуровни, состоящие из пяти орбиталей и вмещающие до 10 электронов. Энергия электрона на *d*-подуровне выше, чем на *s*-подуровне следующего уровня. Например, энергия $3d$ выше энергии $4s$. Поэтому за атомом аргона с заполненным $3p$ -подуровнем следуют *s*-элементы калий и кальций, у которых заполняется подуровень $4s$, после чего подходит очередь заполнения $3d$ -подуровня. За кальцием следуют 10 *d*-элементов от скандия ($[\text{Ne}]3s^23p^64s^23d^1$) до цинка ($[\text{Ne}]3s^23p^63d^{10}4s^2$). По мере заполнения электронами орбиталей $3d$ -подуровня их энергия понижается относительно $4s$ -подуровня, и у атома меди $4s$ -подуровень оказывается выше, чем $3d$. У меди возникает необычная электронная структура $[\text{Ne}]3s^23p^63d^{10}4s^1$ с одним электроном на $4s$ -подуровне, а у цинка добавляется недостающий $4s$ -электрон.

Аналогичные ряды по 10 химических элементов имеются в пятом (Y — Cd), шестом (Lu — Hg) и седьмом (Lr — Cn) периодах. Все они составляют блок *d*-элементов, в котором восемь групп с номерами от IB до VIIIB. Все *d*-элементы являются металлами. *d*-Элементы 7-го периода реального зна-

чения для химии не имеют, так как у всех их нуклидов короткие периоды полураспада (не более 22 мин), а ядерные реакции синтеза в ускорителях позволяют получать тяжелые ядра числом всего лишь от десятков до сотен.

В блоке *d*-элементов внутри отдельных групп отмечается достаточно значительное различие в свойствах между элементами 4-го периода, с одной стороны, и элементами 5-го и 6-го периодов — с другой. В то же время пары элементов 5-го и 6-го периодов, такие как цирконий и гафний, ниобий и тантал, молибден и вольфрам и т.д., проявляют повышенное сходство между собой. Это объясняется близостью радиусов атомов у элементов 5- и 6-го периодов в результате так называемого лантаноидного сжатия. Например, радиус атома хрома 125 пм, а радиусы его аналогов Мо и W — 136 и 137 пм. Этим определяется сходство молибдена и вольфрама также и по химическим свойствам.

Характерное свойство *d*-элементов заключается в наличии у большинства из них переменных степеней окисления в сложных веществах (табл. 10.7). Почти для всех *d*-элементов характерна степень окисления +2. В этом состоянии атомы отдают свои валентные электроны с *s*-подуровня. Казалось бы, сначала должны удаляться электроны с более высокого *d*-подуровня. Однако *d*-подуровень проявляет особое свойство: при определенных условиях он расщепляется на группы орбиталей с разной энергией (рис. 10.4; см. также параграф 6.2). В результате расщепления энергия *s*-орбитали оказывается выше, чем энергия одной из групп *d*-орбиталей. Расщеплением *d*-подуровня объясняется также появление окраски, характерной для большинства соединений *d*-элементов.

Таблица 10.7

Степени окисления *d*-элементов 4-го периода*

Элемент	Число 4 <i>s</i> - и 3 <i>d</i> -электронов	Электронная структура	Степени окисления
Sc	3	4 <i>s</i> ² 3 <i>d</i> ¹	0, +3
Ti	4	4 <i>s</i> ² 3 <i>d</i> ²	0, +2, <u>+3</u> , <u>+4</u>
V	5	4 <i>s</i> ² 3 <i>d</i> ³	0, <u>+2</u> , <u>+3</u> , +4, <u>+5</u>
Cr	6	4 <i>s</i> ¹ 3 <i>d</i> ⁵	0, +2, <u>+3</u> , <u>+6</u>
Mn	7	4 <i>s</i> ² 3 <i>d</i> ⁵	0, <u>+2</u> , +3, <u>+4</u> , <u>+6</u> , <u>+7</u>
Fe	8	4 <i>s</i> ² 3 <i>d</i> ⁶	0, <u>+2</u> , <u>+3</u> , +6, (+8)
Co	9	4 <i>s</i> ² 3 <i>d</i> ⁷	0, +1, <u>+2</u> , <u>+3</u> , (+5)
Ni	10	4 <i>s</i> ² 3 <i>d</i> ⁸	0, <u>+2</u> , +3, +4
Cu	11	3 <i>d</i> ¹⁰ 4 <i>s</i> ¹	0, <u>+1</u> , <u>+2</u> , (+3)
Zn	12	3 <i>d</i> ¹⁰ 4 <i>s</i> ²	0, +2

* Подчеркнуты наиболее характерные СО; в скобках даны малоустойчивые СО.

В ряду *d*-элементов одного периода высшая степень окисления сначала возрастает от группы IIIB до группы VIIB. Она равна суммарному числу внешних электронов на *s*- и *d*-орбиталях.

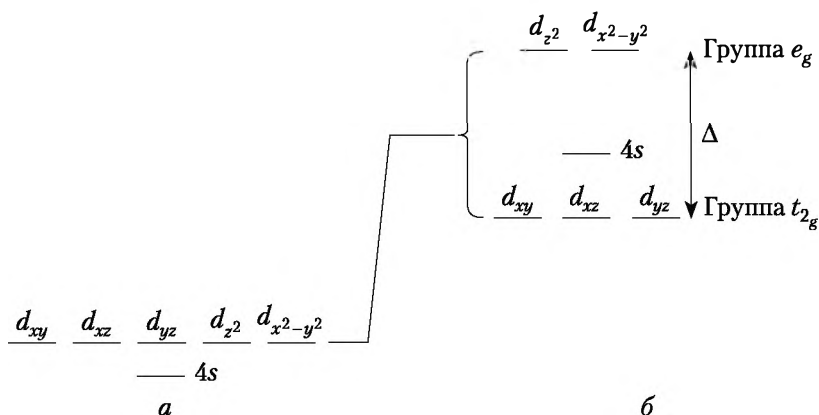


Рис. 10.4. Соотношение энергии $4s$ и $3d$ -подуровней в свободном атоме (а) и в октаэдрическом комплексе (б)

С атомов железа начинается заселение d -орбиталей вторыми электронами. Благодаря увеличению заряда ядра электронная структура достаточно стабилизируется, и возникающие на d -подуровне электронные пары, как правило, уже не являются валентными. С этим и связано понижение высших степеней окисления при переходе в ряду железо — медь. У самого железа образование неустойчивого оксида FeO_4 с СО железа +8 доказано сравнительно недавно.

При переходе в группах d -элементов сверху вниз высшие степени окисления стабилизируются, т.е. окислительные свойства соответствующих соединений ослабевают.

Возможностью изменения степеней окисления d -элементов обусловлено протекание многочисленных окислительно-восстановительных реакций не только с участием твердых веществ и газов при высоких температурах, но и в растворах.

d -Элементы характеризуются хорошо выраженной способностью к комплексообразованию с лигандами всех типов. Этим определяется их биологическая роль. Атомы биогенных d -элементов в соединении с белками образуют ферменты, при участии которых осуществляются окислительно-восстановительные и гидролитические биохимические реакции, а также транспорт в потоке крови молекул кислорода и запасание кислорода в мышцах.

Биогенными элементами d -блока являются марганец, железо, кобальт, медь, цинк, молибден, а также, возможно, ванадий, хром и никель. Необходимость железа была обнаружена в XIX в.; необходимость меди, марганца, цинка, кобальта — в 1928—1935 гг.; необходимость молибдена — к 1965 г. Это микроэлементы, среди которых в наибольшем количестве в организме содержится железо (4,2 г), а в наименьшем — кобальт (1,5 мг).

Ферменты, молекулы которых постоянно содержат ион металла (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cu^{1+} , Zn^{2+}), называются *металлоферментами*. Очень много ферментов, которые активируются ионами металлов, но не связаны с ними постоянно. Во многих случаях атомы металла, изменяя степень окисления,

играют роль переносчиков электронов. Такие ферменты ускоряют биохимические реакции окисления-восстановления и относятся к классу ферментов оксидо-редуктаз. Из различного биологического материала выделено большое число металлоферментов: железо — более 70, медь — более 30, цинк — более 120, молибден — 12. Недостаток или избыток большинства биогенных элементов проявляются в виде специфических заболеваний.

Остановимся на биологическом значении отдельных *d*-элементов.

Первые четыре *d*-элемента 4-го периода — скандий, титан, ванадий и хром — не считаются биогенными для человека. Скандий — редкий и рассеянный элемент, не играющий заметной биологической роли, он также не проявляет высокой токсичности.

Не доказана и биологическая необходимость широко распространенного в природе титана. В виде металла титан обладает высокой коррозионной стойкостью в воде и растворах электролитов. Поэтому он применяется для протезирования зубов и в костной хирургии. Сильная токсичность для соединений титана не характерна.

Третий элемент ряда — ванадий — в биологическом отношении необычен. Некоторые морские организмы (асцидии, голотурии) извлекают примесь ванадия из воды и накапливают его в количестве до 10% от сухой массы. Для чего нужен ванадий этим организмам, пока не известно. В организме человека находится около 0,1 мг ванадия. По-видимому, это примесный элемент. Соединения ванадия очень ядовиты. Летальная доза для человека — 2–4 мг.

Следующий элемент — хром входит в число условно биогенных элементов. В СО +3 хром образует много простых и комплексных соединений. В СО +6 известны кислородные соединения оксид CrO_3 , хроматы и дихроматы, проявляющие сильные окислительные свойства в кислой среде. Эти соединения оставляют ожоги при попадании на кожные покровы. Имеются данные об активации фермента трипсина ионами хрома. Однако в кристаллическом состоянии в составе трипсина хрома нет.

Далее в ряду *d*-элементов находятся биогенные элементы марганец, железо и кобальт.

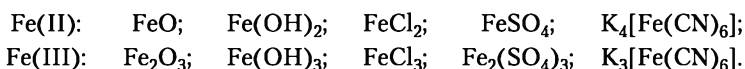
Как элемент группы VIIB марганец имеет степени окисления от 0 до +7. В многочисленных солях и комплексных соединениях марганец находится в степенях окисления +2 и +3. Ион Mn^{2+} не окисляется кислородом и очень устойчив в водной среде. Это двухзарядный ион, отличающийся от ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} наличием парамагнетизма, что используется в исследованиях механизмов биохимических процессов. В степени окисления +7 марганец известен в составе сильного окислителя перманганата калия KMnO_4 . Вещество применяется в медицине для промывания гнойных ран, обеззараживания небольших повреждений на коже и даже внутрь при желудочных инфекциях. При этом строго соблюдаются рекомендуемые концентрации растворов, исключая опасное для живых тканей окислительное воздействие.

Содержание марганца (12 мг) в теле человека близко к содержанию иода. В мягких тканях находится около 7 мг марганца, а остальная масса — в состоянии Mn^{2+} в крови. По своему действию он похож на ион Mg^{2+} , но в ряде случаев действует специфично. Ион Mn^{2+} активирует ферменты

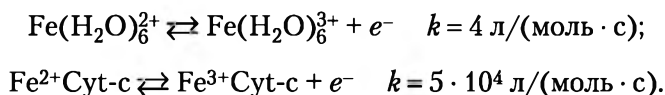
гидролазы, декарбоксилазы, трансферазы, аргиназу, пируваткарбоксилазу, 1-лейцинаминоксепептидазу. Одна из форм супероксиддисмутаза у человека содержит ион Mn^{2+} в активном центре. В процессе диспропорционирования супероксида O_2^- ион марганца отдает электрон, переходя в Mn^{3+} . Фермент диаминооксидаза содержит один ион марганца и один ион меди. Марганец участвует в клеточном митозе, кроветворении. Марганец наряду с магнием необходим в фотосинтезирующих системах растений.

Наиболее хорошо изучена и непосредственно очевидна биологическая роль железа. В организме человека его содержится 4,2 г. От 60 до 73% всего количества железа находится в составе гемоглобина, 3–5% — в миоглобине, 0,1% — в ферментах, 15–16% депонировано (в печени, костном мозге), 10% не объяснены.

Для железа одинаково характерны степени окисления +2 и +3. Поэтому оно образует два ряда соединений, в которых имеются оксиды, гидроксиды, однотипные соли и комплексные соединения:



Большое значение имеет способность железа принимать и отдавать электрон без изменения лигандного окружения. Этим обеспечивается большая скорость обмена электроном. В белке цитохроме-с скорость обмена электроном между окисленной и восстановленной формами железа на четыре порядка превышает скорость обмена в аквакомплексах:

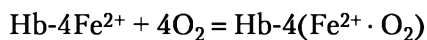


Редокс-потенциалы систем $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ зависят от лигандного окружения железа, что и позволило выстроить в митохондриях так называемую дыхательную цепь, в которой последовательно с определенными скачками увеличиваются формальные редокс-потенциалы. Перенос электронов начинается от органической молекулы NADH (–0,32 В) и заканчивается на неорганической молекуле кислорода (0,82 В). На промежуточных ступенях электроны передаются через флавопротеид (–0,22 В) и убихинон (0,04 В) к железосодержащим Cyt-c (0,254 В), Cyt-a (0,29 В) и Cyt- a_3 (0,55 В). Здесь очевидно влияние белковых лигандов на формальный потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Энергия, освобождающаяся на промежуточных стадиях, передается в сопряженных реакциях на образование АТФ из АДФ и фосфата. Терминальный фермент дыхательной цепи цитохромоксидаза (Cyt- a_3) содержит атомы железа и меди (возможно, 2Fe и 2Cu).

В цитохромах ионы железа, имеющие КЧ 6, связаны с атомами азота в протопорфириновом цикле, образуя гем. Еще две связи по третьей оси октаэдра соединяют гем с пептидной цепью. Связи железа могут образовываться с азотом гистидина и серой цистеина и метионина.

При характерном для железа КЧ 6 один из лигандов может быть связан менее прочно, если остальные донорные атомы находятся в составе единого полидентатного лиганда. Этот случай реализуется в транспорте кис-

лорода молекулами гемоглобина. Сущность действия гемоглобина состоит в связывании атомами железа, имеющимися в этих молекулах, молекул кислорода с образованием оксигемоглобина:



Английский биохимик М. Перутц (1914–2002), родившийся в Вене и много лет посвятивший изучению гемоглобина, был награжден Нобелевской премией (1960). Он провел рентгеноструктурное исследование гемоглобина и построил пространственную модель молекулы. Одна из разновидностей гемоглобина имеет брутто-формулу $\text{C}_{3032}\text{H}_{4816}\text{O}_{872}\text{N}_{780}\text{S}_8\text{Fe}_4$, $M(\text{Hb}) = 64\,458$ Да, в молекуле 574 аминокислотных остатка: две α -цепи по 141 остатку и две β -цепи по 146 остатков. В молекуле Hb в соединении с каждой цепью находится по одному гему. На химическом языке гем — это макроцикл протопорфирина с атомом железа в середине. Железо связано с четырьмя атомами азота протопорфирина и пятой связью с азотом имидазольного цикла гистидина. Таким образом атом железа, а с ним и весь гем присоединяются к белковой цепи. Молекула кислорода образует с железом относительно слабую связь в транс-положении к азоту гистидина (см. схему в параграфе 6.5).

При высокой концентрации, которую обычно выражают через $p(\text{O}_2)$, кислород связывается, а при понижении $p(\text{O}_2)$ отрывается от гемоглобина и через мембраны проникает в клетки. При присоединении O_2 изменяется конформация молекулы гемоглобина, поэтому гемоглобин называют «дышащей молекулой». Изменение конформации облегчает присоединение следующих трех молекул O_2 . Эритроцит насыщается кислородом за $1/4$ с. При $p(\text{O}_2)$ около 13 кПа степень насыщения равна 99%.

Присоединяющиеся к железу в гемоглобине молекулы O_2 не окисляют его. Другие окислители, такие как нитриты, красная кровяная соль, могут окислить Fe(II) до Fe(III). При этом красный гемоглобин превращается в коричневый метгемоглобин. Этот белок не способен связывать молекулы кислорода. В необходимых случаях в крови определяют не только гемоглобин, но и метгемоглобин.

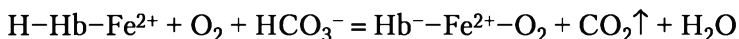
Подробно исследованы многие характеристики действия гемоглобина. Весь гемоглобин заключен в красные кровяные клетки — эритроциты. Эритроцит содержит $2,8 \cdot 10^8$ молекул гемоглобина. В 100 мл крови в среднем содержится 15,6 г гемоглобина. При этом емкость крови по кислороду — 20,9 мл на 1 л. Это означает повышение содержания кислорода в 70 раз по сравнению с его максимальным содержанием в чистой воде при прочих равных условиях. Сложная молекула гемоглобина подвержена химическим повреждениям. У человека ежедневно выходит из оборота до 8 г гемоглобина, содержащего 20 мг железа. Железо находится в состоянии постоянного обмена.

Гемоглобин может связывать вместо кислорода молекулы других веществ, которые иногда оказываются во вдыхаемом воздухе. Такие вещества являются ядами. Самый опасный из них — угарный газ CO. Содержание CO в воздухе иногда сильно превышает допустимую норму и вызывает отравление, тяжесть которого зависит от парциального давления CO и времени пребывания в загазованной зоне. При давлении CO, составляющем

всего 1/300 от давления кислорода, 50% гемоглобина в крови связывается с угарным газом. Возникает сильная гипоксия.

Известны разновидности гемоглобина у разных видов животных. Особые формы гемоглобина есть у новорожденных. Встречаются и генетические дефекты гемоглобина, проявляющиеся в форме анемии. Из этого видна необычайно тонкая подгонка гемоглобинов к потребностям каждого вида.

Кроме транспортной функции у гемоглобина есть и другие. Он является слабой кислотой и в эритроцитах частично находится в форме гемоглобината калия, образуя буферную систему Hb/Kb . У оксигемоглобина кислотные свойства сильнее, и он тоже действует как буферная система, что особенно важно в легочных процессах газообмена. Понижение pH крови при наличии оксигемоглобина способствует удалению оксида углерода(IV) с выдыхаемым воздухом:



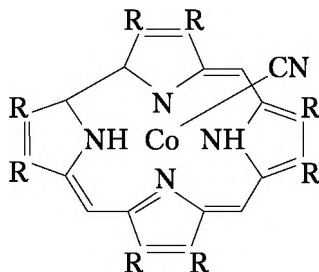
В мышцах имеется еще один белок, связывающий кислород, — миоглобин.

В нем одна пептидная цепь из 151 аминокислотного остатка, к которой присоединен один гем. Миоглобин служит для запасаания кислорода.

К группе железопорфириновых ферментов относятся также каталаза и пероксидаза. Каталаза сдерживает накопление перекиси водорода, катализируя ее диспропорционирование на воду и кислород. Пероксидаза ускоряет реакции окисления различных субстратов перекисью водорода.

Железо в организме присутствует также в депонированной форме. Одно из таких веществ — ферритин накапливается в печени и костном мозге. Оно содержит 17–23% железа, и число атомов железа в два раза превышает число атомов азота. На одну молекулу ферритина с $M = 900\,000$ Да приходится 4500 атомов Fe. Железо в ферритине образует мицеллы. Имеется также переносчик железа трансферрин, $M = (75 \div 80) \cdot 10^3$ Да. Этот белок способен узнавать синтезирующие гемоглобин ретикулоциты и обеспечивает доставку содержащегося в нем железа тем клеткам, которые в нем нуждаются. У разных организмов есть и другие типы железосодержащих белков.

В группе VIIIВ находится также биогенный элемент кобальт. Это ультрамикроэлемент, содержание которого в организме человека 1,5 мг, что в 3000 раз меньше, чем содержание железа. Биологическая роль кобальта надежно доказана. Он образует макроциклические комплексы со сложным лигандом, являющимся производным коррина. Это макроцикл, отличающийся от порфина отсутствием одной CH -группы между пиррольными кольцами:



На месте атомов водорода в макроцикле находятся органические радикалы. В поступающем в продажу витамине В₁₂ в виде раствора красного цвета в ампулах атом кобальта связан с четырьмя атомами азота и пятым лигандом — цианогруппой. Витамин В₁₂ иначе называют цианкобаламин. Его брутто-формула C₆₃H₉₀O₁₄N₁₄PCo, $M = 1356$ Да. После внутривенного введения витамина цианогруппа замещается другими лигандами, и вещество переходит в несколько форм активных коферментов. Они активируют рибонуклеотидредуктазу, глутаматмутаза, биосинтез ДНК, метаболизм аминокислот. При биосинтезе метионина этот кофермент переносит метил. В процессе переноса лигандом у кобальта оказывается группа СН₃, иначе говоря, возникает химическая связь металла с углеродом. Это редкий случай в биохимии.

За кобальтом следует биогенный *d*-элемент медь в группе IVB.

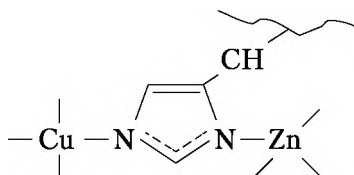
Медь имеет две устойчивые положительные степени окисления +1 (конфигурация d^{10}) и +2 (конфигурация d^9). Соли и комплексные соединения меди(II) окрашены чаще всего в голубые, синие, фиолетовые цвета. Комплексные соединения меди(I) бесцветны, что является следствием конфигурации d^{10} . Белки, в состав которых входит медь, проявляют оксидазную активность, т.е. катализируют реакции, при которых в состав субстрата включается кислород. При этом медь(II) восстанавливается до меди(I) и снова окисляется, повторяя цикл.

Содержание меди в теле человека — 0,072 г. Около 65 мг меди находятся в мягких тканях и только 7 мг — в скелете. В печени относительно много меди — 12 мг, так как лишняя медь выводится из организма через печень. С нарушением обмена меди связана болезнь Вильсона, при которой затрудняется выведение меди и повышается ее содержание в организме.

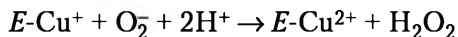
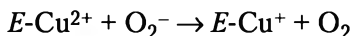
В крови человека постоянно присутствует белок церулоплазмин, который удается выделить в виде синих кристаллов. В его составе 0,3% меди. Различными методами исследования получены сильно расходящиеся значения молекулярной массы церулоплазмينا. По рентгеноструктурным данным $M = 132\,000$ Да. В таком случае в молекуле церулоплазмينا содержится шесть атомов меди. Этот белок влияет на обмен железа, и его недостаток вызывает анемию. У человека имеется еще несколько ферментов, содержащих медь. В дыхательной цепи таким ферментом является цитохромоксидаза.

В разных медьсодержащих белках содержится от одного до восьми атомов меди. Гидроксилирование тирозина осуществляется при участии тирозиназы с $M = 33\,000$ Да, содержащей один атом меди.

Фермент супероксиддисмутаза ($M = 31\,400$ Да) в двух субъединицах содержит два атома меди и два атома цинка, причем в структуре имеется имдазольный мостик между атомами меди и цинка:

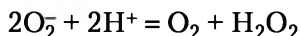


Действие этого фермента можно представить как попеременное окисление и восстановление меди:



где E — молекула белка.

Суммарная реакция



Последний элемент в ряду d -элементов 4-го периода — цинк. Заполненный d -подуровень цинка энергетически стабилизирован, вследствие чего цинк имеет только одну степень окисления +2. Из этого следует, что цинк не может играть роль активного центра в оксидоредуктазах. Он входит в состав некоторых оксидоредуктаз, играя роль кислоты Льюиса, участвующей в формировании пространственной структуры и распределении электронной плотности активного центра.

В теле человека 2,3 г цинка, это следующий за железом микроэлемент. Из этого количества 1,8 г находится в мягких тканях и 0,48 г — в скелете. В крови человека до 40 мг цинка (12% в сыворотке, 85% в эритроцитах и 3% в лейкоцитах); в сыворотке 66% цинка слабо связано с белками и 34% — прочно. Содержание в печени — 50 мг/кг.

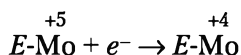
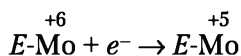
У человека насчитывается 11 ферментов, содержащих цинк. Наиболее активную роль ион цинка играет в гидролитических ферментах. Примеры ферментов: лактатдегидрогеназа; щелочная фосфатаза, $M = 80\,000$ Да (гидролиз фосфоэфиров), четыре атома цинка; карбоксипептидаза А, $M = 34\,600$ Да, 307 аминокислотных остатков, один атом цинка. Этот фермент отщепляет аминокислоты от С-конца белков и пептидов.

Цинк присоединен через радикалы гистидина и глутамина. С гистидином цинк связывается через азот кольца. Цинк участвует как в связывании субстрата, так и в катализе. В качестве кислоты Льюиса он оттягивает электроны от углеродного атома карбоксильной группы. Алкогольдегидрогеназа содержит четыре атома цинка, $M = 84\,000$ Да. Карбоангидраза катализирует дегидратацию CO_2 . В ферменте один-два атома цинка, $M = 30\,000$ Да. Цинк удаётся заместить катионами $Mn(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$, $Cd(II)$, $Hg(II)$. Фермент активен только с цинком и кобальтом.

В 5-м периоде имеется только один биогенный d -элемент — молибден, входящий в группу VIB (Cr, Mo, W, Sg). Среди d -элементов 5-го периода находится также цирконий. Это самый распространенный в природе химический элемент после железа и до конца таблицы Менделеева. Его содержание в теле человека относительно велико — 42 мг. Поэтому цирконий относят к условно биогенным элементам.

Содержание молибдена в организме человека — менее 0,0093 г. Значительная доля от этого количества находится в скелете и печени. У человека известны три Mo-содержащих фермента: ксантиноксидаза, альдегидокси-

даза и сульфитоксидаза. Достаточно хорошо исследована ксантинооксидаза. В ее составе два атома Мо и восемь атомов Fe. Роль молибдена состоит в переносе электронов:



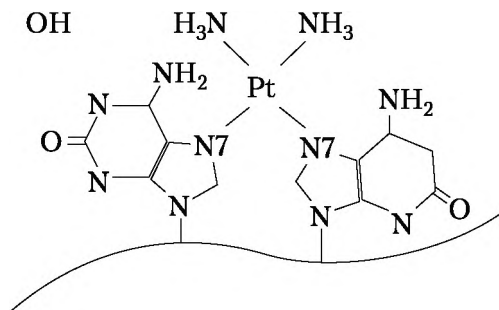
В последующих реакциях молибден переходит в исходное состояние. Предполагается, что все молибдензависимые ферменты содержат один и тот же кофактор с одинаковым окружением атома молибдена.

Молибден находится также в составе нитрогеназы — фермента, восстанавливающего атмосферный азот до аммиака, который далее реагирует с органическими веществами. Этот фермент имеют азотфиксирующие бактерии. Фермент необычайно сложен. Он образуется из белка, содержащего железо, и второго белка, содержащего одновременно железо и молибден. Использование этого фермента или каких-то аналогичных каталитических систем крайне привлекательно, так как эта технология могла бы заменить сложное производство аммиака.

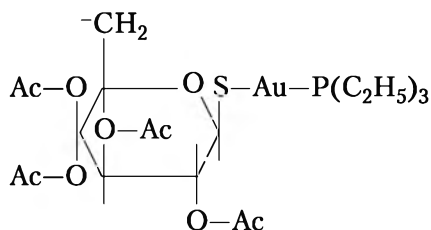
Из других *d*-элементов 5-го периода в медицине особенно важно серебро. Нитрат серебра в сплаве с нитратом калия (ляпис) применяется для прижигания при некоторых кожных патологиях. Образование коричневого пятна на коже является следствием соединения серебра с серой белков. Коллоидное серебро (препараты колларгол и протаргол) проявляет высокую противомикробную активность, и применение его эффективно в гнойной хирургии. Следующий за серебром элемент — кадмий, аналог цинка, характеризуется высокой токсичностью, связанной со способностью ионов Cd^{2+} образовывать связи с серой белков и вытеснять ионы цинка из содержащих его ферментов.

У *d*-элементов 6-го периода биогенность пока не обнаружена. Практическое значение в медицине имеют главным образом три последних элемента этого семейства — платина, золото и ртуть.

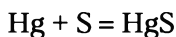
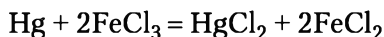
Платина в простых и комплексных соединениях находится в степенях окисления +2 (КЧ 4) и +4 (КЧ 6). Соединения платины нашли применение в качестве противоопухолевых лекарственных средств в 1970-х гг. В 1969 г. Б. Розенбергом была опубликована работа, в которой сообщалось о протвооопухолевом действии *цис*-дихлородиамминплатины. В последующие годы активность была обнаружена у многих комплексных соединений платины(II) и платины(IV), но в терапию внедрены только *цис*-дихлородиамминплатина, *цис*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] (фирменное название — цисплатин) и *цис*-(1,1-циклобутандикарбоксилат)диамминплатина (карбоплатин). Эти комплексы блокируют репликацию молекул ДНК опухолевых клеток, образуя в результате замещения анионных лигандов связи с атомами азота N7 гуанина в расположенных рядом остатках нуклеотидов:



Золото в простых и комплексных соединениях находится в степенях окисления +1 (КЧ 2) и +3 (КЧ 4). Золото(I), являясь мягкой кислотой, образует связи с атомами серы меркапто-групп в белках и за счет этого снижает активность гидролитических ферментов при ревматоидном артрите. Было предложено в качестве лекарственных средств несколько соединений золота с лигандами, содержащими серу, в том числе тиосульфат золота $\text{Au}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и тиомалат золота натрия $\text{AuSCHCH}_2(\text{COONa})_2$. В перечне лекарственных средств имеется ауранофин, представляющий собой комплекс золота с триэтилфосфином и тетраацетатом тио- β -D-глюкозы:



Препараты и платины, и золота(I) токсичны и имеют побочные эффекты. К классическим токсичным элементам принадлежит ртуть. Этот жидкий при обычных условиях металл имеет заметное давление насыщенного пара ($p(\text{Hg}) = 0,173$ Па при 20°C), в результате чего в закрытом помещении при наличии жидкой ртути ее содержание в воздухе может достигать 14 мг/м^3 . Нельзя допускать разливания ртути в замкнутых помещениях. Разлитую ртуть тщательно собирают, а мелкие капли в щелях и трещинах засыпают порошком серы или заливают раствором хлорида железа(III):



Предельно допустимая концентрация (ПДК) ртути в воздухе составляет $0,0003 \text{ мг/м}^3$.

Для ртути характерна степень окисления +2 (КЧ 4). Ртуть — единственный металл, у которого два атома при окислении могут ковалентно связываться между собой, образуя ионы Hg_2^{2+} и ряд соединений, содержащих эти ионы. С хлором ртуть образует сулему HgCl_2 и каломель Hg_2Cl_2 . С повышенной ковалентностью связей ртути связано также отсутствие электроли-

тической диссоциации галогенидов ртути в водном растворе и образование с аммиаком белого осадка амидохлорида ртути:



Вследствие ковалентности связей ртути в различных системах образуется устойчивый катион метилртуть HgCH_3^+ , накапливающийся в организме, в том числе в мозгу.

Ядовитость ртути, как и вообще ядовитость металлов 6-го периода, объясняется также соединением с серой белков и других биоорганических соединений. В случаях интоксикации ртутью применяются детоксиканты — комплексобразователи с донорными атомами серы: тиосульфат натрия, унитиол $\text{CH}_2(\text{SH})\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ и др.

Соединения ртути со времен Средневековья применялись для лечения при различных заболеваниях. Еще не так давно выпускались желтая ртутная мазь на основе оксида HgO и белая ртутная мазь на основе $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$. В настоящее время ртутные субстанции в терапии заменены новыми препаратами.

Вопросы и задания для самостоятельной работы

10.1. Объясните смысл понятий биогенные, условно биогенные и примесные элементы.

10.2. Какие элементы называют органогенами?

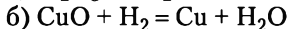
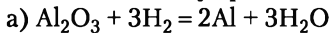
10.3. Охарактеризуйте биологическую роль элементов *s*-, *p*- и *d*-блоков.

10.4. Почему соединения тяжелых химических элементов токсичны?

10.5. В чем состоит биологическое значение водорода?

10.6. Укажите два вещества, между молекулами которых образуются наиболее прочные водородные связи: а) HCl ; б) H_2O ; в) HF ; г) H_2S ; д) CH_4 .

10.7. Какая из двух реакций может идти самопроизвольно:



Ответ дайте на основе расчета $\Delta_r G^\circ$. Сделайте вывод.

10.8. Охарактеризуйте биологическое значение углерода и кремния.

10.9. Напишите уравнения реакций угля с оксидами азота(IV), кальция и железа(III).

10.10. В каких гибридных состояниях находятся атомы углерода в молекулах CCl_4 , COCl_2 и CO_2 ?

10.11. Какие процессы поддерживают приблизительное постоянство содержания оксида углерода(IV) в атмосфере?

10.12. Напишите уравнения реакций оксида углерода(II) с водородом (при участии катализатора), кислородом, хлором, оксидом железа(II).

- 10.13. В 505 мл 10%-ного раствора карбоната натрия (плотность раствора 1,048 г/мл) было поглощено 5 л углекислого газа (н.у.). Рассчитайте массовые доли растворенных веществ в полученном растворе.
- 10.14. Рассчитайте pH раствора, содержащего 13,8 г карбоната калия и 10 г гидрокарбоната калия. Объем раствора около 1 л.
- 10.15. Сравните биологическое значение азота и фосфора.
- 10.16. Какой объем аммиака (н.у.) следует растворить в 1,8 л воды, чтобы получить 3%-ный раствор аммиака? Рассчитайте pH этого раствора.
- 10.17. Напишите уравнения реакций оксида азота(II) с кислородом и оксидом азота(IV).
- 10.18. Напишите уравнения реакций оксида фосфора(V) с водой при обычной температуре и при кипячении.
- 10.19. Чем объясняется увеличение растворимости в ряду солей $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — CaHPO_4 — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$?
- 10.20. К раствору H_3PO_4 добавляют по каплям раствор гидроксида натрия. Какие вещества будут содержаться в постепенно изменяющейся смеси?
- 10.21. Почему трехзамещенный ортофосфат аммония не существует?
- 10.22. Сравните способность кислорода и серы входить в состав сложных веществ в положительных и отрицательных степенях окисления.
- 10.23. Приведите примеры разных типов веществ, в которых имеются связи между атомами кислорода.
- 10.24. Охарактеризуйте биологическое значение кислорода, серы, селена и полония.
- 10.25. Почему кислород под давлением находится в баллонах в виде газа, а не в виде жидкости?
- 10.26. Охарактеризуйте химические свойства воды с примерами характерных реакций.
- 10.27. Какой объем кислорода (н.у.) выделится из 200 г 3%-го раствора перекиси водорода при внесении в него оксида марганца(IV)? В чем роль оксида марганца(IV)?
- 10.28. Для определения примеси озона 2 л воздуха пропустили через подкисленный раствор иодида калия. При этом выделилось $2,6 \cdot 10^{-7}$ моль иода. Превышает ли содержание озона предельно допустимое значение 0,1 мг/м³?
- 10.29. Мольная доля оксида серы(IV) в насыщенном водном растворе равна $2,9 \cdot 10^{-2}$. Вычислите массовую долю растворенного вещества и молярную концентрацию.
- 10.30. Идет ли в стандартном состоянии в водном растворе окисление оксида серы(IV) иодом?
- 10.31. С помощью какого одного реактива можно различить растворы сульфида натрия, сульфата натрия и сульфата алюминия?

10.32. Охарактеризуйте биологическую необходимость и опасность галогенов и их соединений.

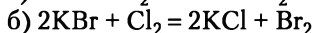
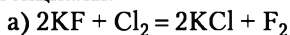
10.33. Вычислите массовые доли изотопов брома $^{79}_{35}\text{Br}$ и $^{81}_{35}\text{Br}$ в природной смеси.

10.34. Как изменяются в группе галогенов свойства ионов с зарядом -1 : а) восстановительная способность; б) радиусы ионов; в) кислотные свойства соединений с водородом?

10.35. Рассмотрите вопрос, как будут протекать в растворе следующие реакции, и напишите уравнения: $\text{KMnO}_4 + \text{HF} \rightarrow \dots$; $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} + \text{HBr} \rightarrow \dots$?

10.36. Для чего применяется реакция иода с крахмалом, и что при этом наблюдается?

10.37. Рассчитайте константы равновесия реакций, используя стандартные ОВ-потенциалы:



10.38. Для обесцвечивания раствора иода ($\text{KI} + \text{I}_2$) потребовалось добавить 26,3 мл тиосульфата натрия с концентрацией 0,19 моль/л. Рассчитайте массу иода I_2 в растворе.

10.39. Перечислите биогенные элементы группы IA. В чем заключается их биологическая роль?

10.40. Чем объясняется разъедающее действие щелочей на кожные покровы?

10.41. Перечислите биогенные элементы группы IIA. В чем заключается их биологическая роль?

10.42. В 1950-х гг. в результате ядерных испытаний в окружающую среду попало значительное количество радионуклида $^{90}_{38}\text{Sr}$ ($T_{1/2} = 29,1$ лет). Какая доля образовавшегося нуклида осталась к настоящему времени? За начальный момент можно принять начало 1954 г. Почему нуклид $^{90}_{38}\text{Sr}$ оказался опаснее других радионуклидов?

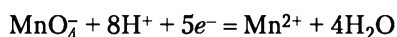
10.43. Соли бария BaSO_4 и BaCO_3 представляют собой белые, нерастворимые в воде порошки. С применением какого реагента можно различить эти вещества: а) соляная кислота; б) Na_2SO_4 ; в) K_2CO_3 ; г) NH_4Cl ; д) серная кислота.

10.44. Можно ли применить комплексон этилендиаминтетраацетат натрия для растворения осадка сульфата бария?

10.45. Анализом воды из родника было установлено содержание ионов металлов группы IIA: $\text{Mg}^{2+} - 42$ мг/л, $\text{Ca}^{2+} - 112$ мг/л. Рассчитайте общую жесткость воды.

10.46. Охарактеризуйте биологическое значение элементов d -блока.

10.47. Рассчитайте электродный потенциал системы



при $\text{pH} = 7$.

10.48. Охарактеризуйте биологическую роль и медицинское применение элементов группы VIIIB.

10.49. Подберите реагенты и напишите уравнения реакций к цепочке превращений $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$.

10.50. Какие реакции идут при добавлении раствора карбоната натрия к растворам сульфатов железа(II) и железа(III)?

10.51. Как изменяется химическая активность металлов в ряду цинк — кадмий — ртуть? Приведите количественную характеристику.

10.52. Как изменяется окраска осадка при добавлении ацетальдегида к гидроксиду меди(II)?

10.53. Почему растворы солей меди(II) окрашены в синий цвет, а растворы солей цинка бесцветны?

Раздел II

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



Глава 11

ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Изучив содержание главы 11, студент должен:

знать

- классификацию и основные принципы номенклатуры органических соединений;
- химические связи и взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений и способы его передачи;
- электронные эффекты заместителей в органических соединениях;
- основные типы органических реакций и реагентов, особенности протекания химических реакций с участием органических соединений;
- структурную изомерию и стереоизомерию органических соединений;
- особенности кинетики реакций с участием органических соединений;

уметь

- составлять названия органических соединений по радикально-функциональной номенклатуре;
- оценивать особенности химической связи и взаимного влияния атомов в органических соединениях;
- прогнозировать продукты реакций с участием органических соединений;
- выявлять структурные и стереоизомеры;
- прогнозировать влияние различных факторов на протекание реакций с участием органических веществ;

владеть навыками

- построения структурных формул органических соединений;
 - выбора условий, способствующих проведению реакций с участием органических соединений;
 - анализа реакционной способности органических соединений.
-

11.1. Основные понятия

Органическая химия — это химия углеводов и их производных, включая гетероциклические соединения.

Благодаря способности атомов углерода образовывать химические связи друг с другом и с атомами большинства других элементов (элементов-органогенов, металлов) число органических соединений, известных на сегодняшний день, чрезвычайно велико (более 10 млн) и продолжает неуклонно увеличиваться. Органические соединения обладают рядом характерных особенностей, которые отличают их от неорганических. Почти все они (за редким исключением) горючи, большинство из них не диссоциируют на ионы, что обусловлено природой ковалентной связи — основной химической связи в органических веществах.

Понятие «органическая химия» включает следующий комплекс экспериментальных методов и теоретических представлений:

- выделение чистых (индивидуальных) соединений (природных веществ) из природного сырья растительного, животного или ископаемого происхождения;
- синтез и очистка соединений;
- определение структуры природных или синтетически полученных веществ;
- определение механизмов реакций и выявление связи между структурой и реакционной способностью.

Органическая химия тесно связана с техническими отраслями химии, поскольку многочисленные синтезы широко осуществляются в промышленном масштабе. Такая же тесная связь существует и с биохимией, развившейся из органической химии и являющейся связующим звеном с биологическими науками. Проникновение органической химии в смежные науки: молекулярную биологию, медицину, генную инженерию — привело не только к изучению свойств и установлению структуры природных соединений, но и к синтезу витаминов, белков, нейропептидов, олигонуклеотидов, нуклеиновых кислот, антибиотиков, ферментов и других биологически активных соединений; наконец, к синтезу активного гена (1976), веществ с заранее заданными свойствами.

Одна из основных проблем при изучении органической химии состоит в том, чтобы систематизировать огромное количество соединений и их многочисленные химические превращения.

11.2. Классификация и номенклатура органических соединений

Чрезвычайное многообразие органических соединений объясняется уникальной способностью атомов углерода соединяться между собой, образуя достаточно прочные углерод-углеродные связи и, следовательно, достаточно длинные углеродные цепи. Углеродная цепь является составной частью любого, даже очень сложного органического соединения (в этом случае углеродную цепь часто называют углеродным скелетом) и наиболее устойчива в ходе химических реакций. Поэтому закономерно, что именно структура углеродной цепи положена в основу классификации органических соединений. Классификация органических соединений (рис. 11.1), ориентированная прежде всего на теорию химического строения, основывается на следующих важнейших признаках:

- строение скелета (остова) молекулы;
- степень насыщенности связей молекулы, определяемая природой связи между атомами углерода;
- наличие функциональных групп и их природа.

Цепи углеродных атомов могут быть открытыми (незамкнутыми) прямыми или разветвленными, в этом случае соединения называют *ациклическими* (*алифатическими*, или *соединениями жирного ряда*). Они могут быть предельными, или насыщенными (парафины, или алканы), и непредельными, или ненасыщенными, — соединения ряда этилена (олефины,

или алкены) и ацетилена (алкины). Цепи могут быть замкнутыми, тогда соединения называют *циклическими*, которые делятся на *карбоциклические* (изоциклические) и *гетероциклические*. Карбоциклические соединения представляют собой циклы, образованные только углеродными атомами. Они подразделяются на алициклические (нафтены) насыщенные и ненасыщенные и ароматические соединения. Гетероциклические соединения — циклы, в состав которых кроме атомов углерода входят и другие атомы (гетероатомы).

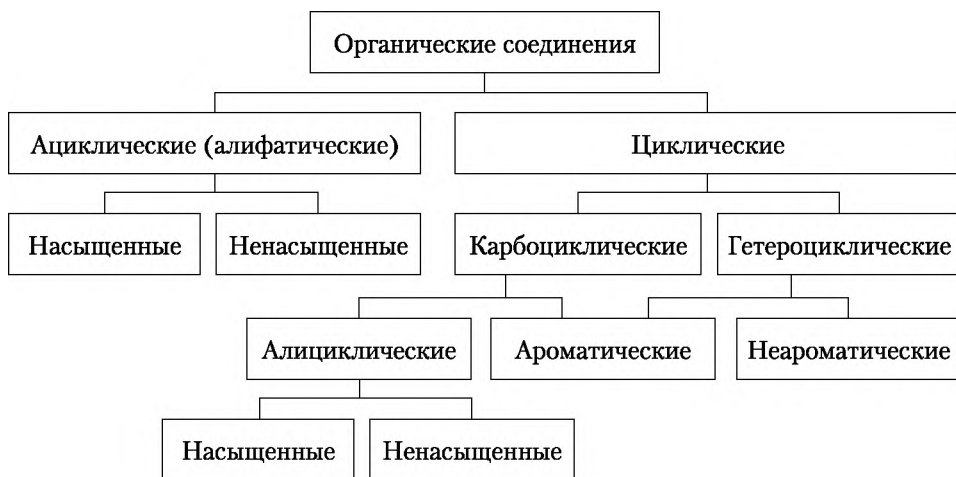
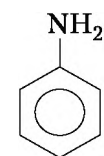


Рис. 11.1. Классификация органических соединений

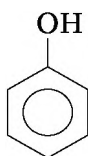
Существуют и другие способы классификации органических соединений. Например, по характеру атома-органогена, образующего связь с атомом углерода, органические соединения подразделяют на кислородсодержащие, азотсодержащие, галогенопроизводные, сераорганические, фосфорорганические, а также металлоорганические соединения.

Родоначальником всех классов органических соединений являются углеводороды — наиболее простые органические соединения, состоящие из атомов углерода и водорода. При замещении одного или нескольких атомов водорода в углеводородах на другие атомы или группы атомов (функциональные группы) образуются различные производные углеводородов — классы органических соединений. Функциональные производные углеводородов классифицируют также по числу и характеру функциональных групп на моно-, поли- и гетерофункциональные соединения, например:

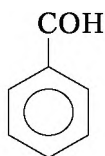
Монофункциональные соединения



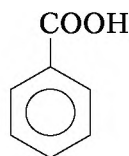
Анилин



Фенол

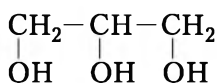


Бензальдегид

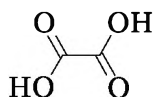


Бензойная кислота

Полифункциональные соединения

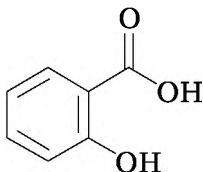


Глицерин

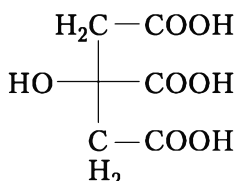


Щавелевая кислота

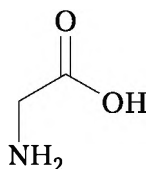
Гетерофункциональные соединения



Салициловая кислота



Лимонная кислота



Глицин

Свойства органических соединений определяются наличием кратных связей и природой заместителей в углеродной цепи.

Функциональная группа — это атом или группа атомов, обязательно содержащая гетероатом, которые определяют принадлежность соединения определенному классу и ответственны за его химические свойства (табл. 11.1).

Свойства какого-либо класса соединений определяются прежде всего и в большей степени наличием определенной функциональной группы, в меньшей степени — строением углеродной цепи.

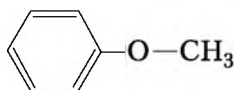
Таблица 11.1

Функциональные группы, приводимые только в префиксах, и соответствующие им классы органических веществ

Класс соединений	Функциональная группа	Название функциональной группы в префиксе (приставке)
Галогенопроизводные $\text{R}-\text{X}$	$\text{X} = -\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}$	Галоген(о)-
Нитропроизводные $\text{R}-\text{NO}_2$	Нитрогруппа $-\text{NO}_2$	Нитро-
Простые эфиры $\text{R}-\text{O}-\text{R}$	Алкоксильная $-\text{OR}$ Феноксильная $-\text{OAr}$	Алкокси- Фенокси-
Тиоэфиры (сульфиды) $\text{R}-\text{S}-\text{R}$	Алкилтиольная $-\text{SR}$	Алкилтио-
Алкилпероксиды $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$	Алкилпероксидная $-\text{OOR}$	Алкилперокси-
Гидропероксиды $\text{R}-\text{O}-\text{OH}$	Гидропероксидная $-\text{OOH}$	Гидроперокси-

Для персонификации индивидуального органического соединения может быть использована его структурная формула, а также его название, составленное в соответствии с определенными правилами (номенклатурой). Главный принцип номенклатуры заключается в том, что название складывается из обозначения фрагментов структуры и знаков (цифр или букв, называемых локантами), указывающих способ связи этих фрагментов.

Различают *тривиальную* номенклатуру, которая включает исторически сложившиеся (тривиальные) названия веществ, *радикально-функциональную*, позволяющую по названию соединения воспроизвести его структурную формулу, и *систематическую*. Например, вещество, описываемое формулой



называется анизол (тривиальная номенклатура), метилфениловый эфир (радикально-функциональная номенклатура), метоксибензол (систематическая номенклатура).

В настоящее время принята систематическая номенклатура IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, ИЮПАК — Международный союз теоретической и прикладной химии). В соответствии с ее правилами название состоит из трех частей: префикса (приставки), корня, суффикса.

Корень слова представляет собой название главной углеродной цепи, которой может быть цепь, содержащая:

- наибольшее число атомов углерода (для алканов);
- кратную связь (для непредельных углеводородов);
- циклическую структуру (для циклических соединений);
- самую старшую функциональную группу (для функциональных производных углеводородов).

Префикс представляет собой перечисление строго в алфавитном порядке боковых цепей, в том числе алкильных радикалов, и функциональных групп (кроме самой старшей в данном соединении), а также указание их числа и положения локантами.

Суффикс указывает степень насыщенности главной углеродной цепи, положение кратных связей, название старшей функциональной группы и ее положение (табл. 11.2).

Таблица 11.2

Функциональные группы в порядке старшинства и соответствующие им классы соединений

Класс соединений	Функциональная группа	Название функциональной группы	
		в префиксе	в суффиксе
Алифатические амины RNH_2 , R_2NH , R_3N	Аминогруппа $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$	Амино-	-амин
Алифатические тиолы (меркаптаны, тиоспирты) $\text{R}-\text{SH}$	Тиольная $-\text{SH}$	Меркапто-	-тиол

Класс соединений	Функциональная группа	Название функциональной группы	
		в префиксе	в суффиксе
Спирты R-OH	Гидроксильная -OH	Гидрокси-	-ол
Фенолы Ar-OH	Гидроксильная -OH	—	-фенол
Кетоны $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	Карбонильная $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$	Оксо-	-он
Алифатические альдегиды $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	Карбонильная $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	Оксо-	-аль
Ароматические альдегиды $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Ar}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	Карбонильная $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	Формил-	-карбальдегид
Нитрилы R-C≡N	Цианогруппа (нитрильная) -C≡N	Циано-	-карбонитрил
Алифатические амиды $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Амидная $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Карба-моил-	-карбамид
Ароматические амиды $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Ar}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Амидная $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$		-амид
Сульфоновые кислоты $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{S} \\ \parallel \quad \backslash \\ \text{OH} \quad \text{O} \end{array}$	Сульфоновая $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Сульфо-	-сульфоновая кислота
Карбоновые кислоты $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Карбоксильная $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Карбокси-	-овая кислота
Ароматические кислоты $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Ar}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Карбоксильная $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -(\text{C}) \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	—	-карбоновая кислота
Соли карбоновых кислот $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{O}^- \end{array}$	Карбоксилатная $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{O}^- \end{array}$	—	-оат

Класс соединений	Функциональная группа	Название функциональной группы	
		в префиксе	в суффиксе
Сложные эфиры $\text{R}-\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OR}' \end{array}$	Алкилкарбоксилатная $-\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OR}' \end{array}$	—	-алкил...оат

Примечание. R — алкильный радикал; Ar — ароматический радикал.

Выбор главной цепи, а также начала и направления нумерации определяется необходимостью включить в главную цепь или присвоить наименьший номер структурным элементам в определенной приоритетной последовательности: главная функциональная группа > двойная связь > > тройная связь > функциональная группа, указываемая только в префиксе (табл. 11.1).

Необходимо учитывать, что локанты обычно ставят перед префиксами и после суффиксов.

Пример 11.1

В качестве примера составим название соединения



Решение. 1. Выбор цепи однозначен, следовательно, корень слова — «гекс-»; далее следует суффикс «-ен», показывающий на наличие кратной связи.

2. Порядок нумерации обеспечивает старшей группе (–ОН) наименьший номер.

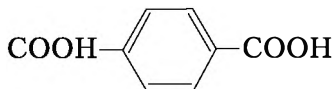
3. Полное название соединения заканчивается суффиксом, обозначающим старшую в соединении группу (в рассматриваемом случае «-ол» указывает на наличие гидроксильной группы); положение двойной связи и гидроксильной группы в соединении указывается цифрами.

Таким образом, рассматриваемое соединение именуется гексен-4-ол-2.

В случае алифатических соединений атом углерода функциональной группы входит в состав главной углеродной цепи, в случае ароматических (циклических) соединений — не входит. Например, пропандиовая кислота (тривиальное название — малоновая кислота):



бензол-1,4-дикарбоновая кислота (тривиальное название — терефталевая кислота):

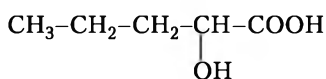


В случае пропандиовой кислоты атомы углерода карбоксильных групп входят в состав главной углеродной цепи, в случае бензол-1,4-дикарбоновой кислоты — не входят (главная углеродная цепь — бензольное кольцо).

Группы органических соединений с одинаковыми функциональными группами и однотипной структурой, отличающиеся числом метиленовых ($-\text{CH}_2-$) групп в углеродной цепи, составляют гомологические ряды, например: метиламин CH_3NH_2 , этиламин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, пропиламин $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$. Группы соединений с одинаковым числом атомов углерода и одинаковой функциональной группой, отличающиеся степенью ненасыщенности, образуют изологические ряды, например: этан CH_3-CH_3 , этилен (этен) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, ацетилен (этин) $\text{CH}\equiv\text{CH}$. Наконец, соединения с одинаковым числом атомов углерода и одинаковой углеродной цепью, но с различными функциональными группами образуют генетические ряды, например бутанол $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, бутаналь $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$, бутановая кислота $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$.

Пример 11.2

Составим по радикально-функциональной номенклатуре название представленного ниже соединения:



Решение. Выявим старшую характеристическую группу. В данном соединении старшей характеристической группой является карбоксильная ($-\text{COOH}$), отражаемая сочетанием «-овая кислота». Родоначальной структурой является пентан. Нумерацию атомов углерода будем осуществлять так, чтобы карбоксильная группа получила наименьший номер. В анализируемом соединении присутствует заместитель, представленный гидроксильной группой ($-\text{OH}$), отражаемый префиксом «гидрокси-» с указанием ее положения (атом С — 2). Таким образом, название предложенного соединения по радикально-функциональной номенклатуре: 2-гидроксипентановая кислота.

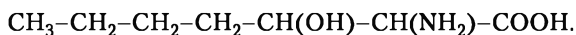
Задание 11.1

Составьте по радикально-функциональной номенклатуре названия предложенных соединений: а) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$; б) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$; в) $\text{HOCH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$; г) $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$; д) $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$; е) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{NO}_2$.

Пример 11.3

Составим структурную формулу предложенного соединения по его названию: 2-амино-3-гидроксигептановая кислота.

Решение. Анализ названия соединения показывает, что родоначальной структурой является гептан (семь атомов углерода). Сочетание «-овая кислота» показывает присутствие карбоксильной группы, атом углерода которой включен в родоначальную структуру. Нумерацию будем осуществлять так, чтобы карбоксильной группе был присвоен наименьший номер. Префиксы «амино-» и «гидрокси-» показывают наличие групп $-\text{NH}_2$ и $-\text{OH}$. Составляем структурную формулу:



Задание 11.2

Составьте структурные формулы соединений по их названиям: а) 2-метилгексадиен-1,3; б) 2-амино-3-этил гександиовая кислота; в) 3-оксогептандиовая кислота; г) бутаналь; д) 2-пропилпентен-3-аль; е) гексадиен-1,3-ин-5.

11.3. Пространственное строение органических соединений

Состав молекулы органического соединения отражает ее молекулярная формула (или брутто-формула). Последовательность связей между атомами в молекуле и характер распределения электронной плотности отражает только структурная формула. Явление существования органических веществ с одинаковой молекулярной формулой, но имеющих различную структуру и, как следствие, различные свойства, получило название *изомерии*. Различают структурную и пространственную изомерию (рис. 11.2).

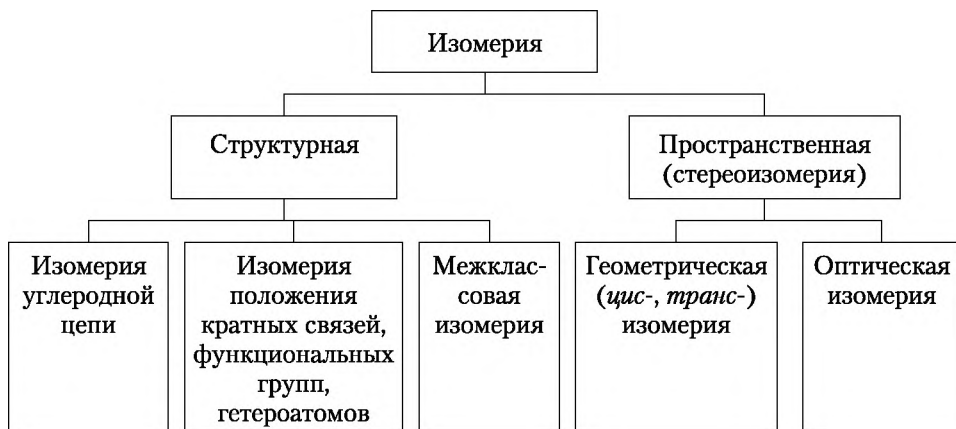
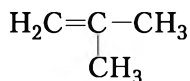


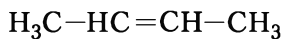
Рис. 11.2. Виды изомерии

Изомерия углеродной цепи связана, как правило, с существованием линейных и разветвленных структур. Рассмотрим возможные структурные изомеры бутена-1 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

Возможность разветвления цепи приводит к изомеру метилпропену, а миграция двойной связи — к бутену-2:

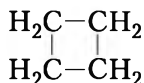


Метилпропен

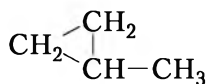


Бутен-2

Также возможно замыкание углеродной цепи в цикл с образованием циклобутана или метилциклопропана:



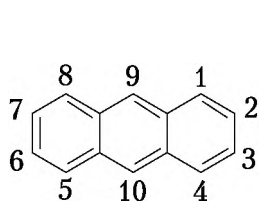
Циклобутан



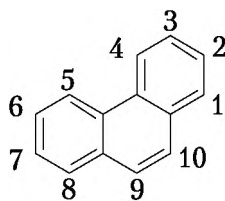
Метилциклопропан

Данные соединения уже относятся не к классу алкенов, а к классу циклоалканов и с бутеном-1 оказываются примерами межклассовой изомерии.

Существуют и другие виды структурной изомерии. Так, структурными изомерами являются конденсированные ароматические системы антрацена и фенантрена:



Антрацен

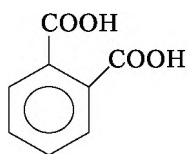


Фенантрен

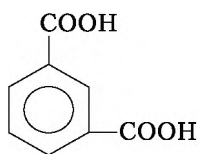
Пример 11.4

Составим структурные формулы изомеров бензол-1,4-дикарбоновой кислоты.

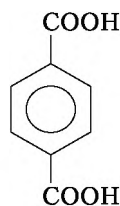
Решение. Возможное расположение заместителей: 1,2-, 1,3- и 1,4- (соответственно, *орто*-, *мета*- и *пара*-положения). Структурные формулы изомеров:



А



Б



В

А — бензол-1,2-дикарбоновая кислота;

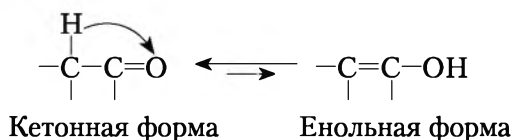
Б — бензол-1,3-дикарбоновая кислота;

В — бензол-1,4-дикарбоновая кислота.

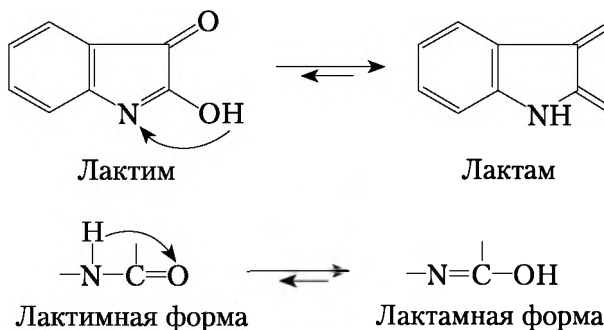
Если между двумя структурными изомерами существует равновесие, то говорят о явлении таутомерии.

Таутомерия — равновесная динамическая изомерия, обеспечивающая подвижное равновесие между взаимно превращающимися друг в друга структурными изомерами (*таутомерами*). Таутомерия наиболее часто встречается у гетерофункциональных веществ. Как правило, таутомерные превращения обусловлены миграцией какого-либо подвижного атома или атомной группировки между несколькими атомами, связанными ковалентно. Наиболее распространенный вид таутомерии — триадная прототропная таутомерия, в ходе которой осуществляется перенос протона между тремя атомами — акцепторами, два из которых соединены двойной связью. Разновидности прототропной таутомерии следующие (стрелки длиной на схемах показывают направление смещения равновесия).

1. Кето-енольная таутомерия:



2. Лактим-лактаманная таутомерия:



3. Имино-енаминная таутомерия:

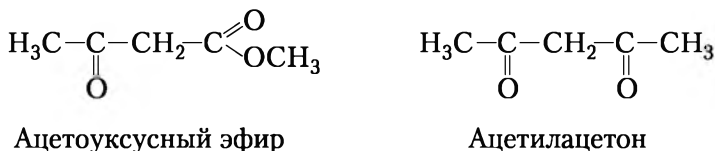


4. Кольчато-цепная таутомерия:



В последнем случае миграция протона происходит между атомами углерода, разделенными несколькими другими атомами углерода ($n = 2$ или 3). Однако вследствие образования свернутой конформации, в которой преимущественно находятся молекулы, такие атомы оказываются сближенными в пространстве.

Для большинства соединений, способных к кето-енольной таутомерии, доля енольной формы в равновесной смеси чрезвычайно мала. Однако для некоторых соединений возможна стабилизация енольной формы таутомера. Например, доля енольной формы в ацетоне составляет всего 0,00025%, в водном растворе ацетоуксусного эфира — 7,5%, а в водном растворе ацетилаcetона — 15,5% (для раствора в гексане — 92%):



Лактим-лактаманная и кольчато-цепная (другое название — цикло-оксо-таутомерия) таутомерии имеют исключительное значение для реализации определенных структур природных соединений — нуклеотидов и углеводов.

Пространственная изомерия (стереоизомерия) связана с различиями в пространственном расположении атомов при одинаковой последовательности их связывания. Различают два вида стереоизомерии: геометрическую и оптическую.

Геометрическая (*цис-транс*-изомерия): электроны углерод-углеродной σ -связи — подвижные, а электроны π -связи — менее подвижные. Поэтому относительно одинарной связи C—C (атомы углерода в состоянии sp^3 -гибридизации) возможно свободное вращение, а относительно двойной связи C=C (атомы C в состоянии sp^2 -гибридизации) свободное вращение отсутствует. Следовательно, в первом случае возникают различные конформации молекулы, во втором — геометрические изомеры, для которых невозможно взаимное превращение без разрыва связей и которые в отличие от конформеров имеют разные физические, а в отдельных случаях и химические свойства.

Цис-транс-изомеры отличаются положением заместителей относительно плоскости π -связи алкенового фрагмента молекулы. Изомер, у которого одинаковые группы расположены по одну сторону от плоскости π -связи, принято называть *цис*-изомером. Изомер, у которого одинаковые группы расположены по разные стороны от плоскости π -связи, называется *транс*-изомером. Таким образом, необходимыми условиями существования *цис-транс*-изомеров являются:

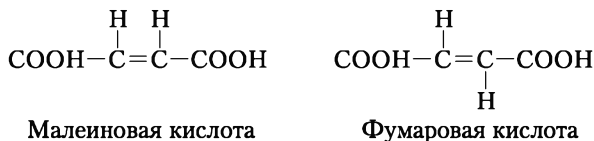
- 1) наличие двойной связи;
- 2) наличие разных заместителей при каждом sp^2 -гибридном атоме углерода.

Явление *цис-транс*-изомерии встречается в природных соединениях. Так, млечный сок бразильской гевеи (*Hevea brasiliensis*) служит для производства натурального каучука, представляющего собой *цис*-1,4-полиизопрен, а млечный сок растения *Palaquium gutte* — для производства гуттаперчи, представляющей собой *транс*-1,4-полиизопрен (см. гл. 13, подпараграф 13.4.6).

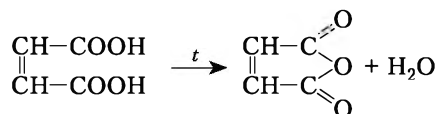
Пример 11.5

Рассмотрим возможность существования геометрических изомеров бутендиовой кислоты и приведем химическую реакцию, доказывающую различия химических свойств.

Решение. Вследствие наличия в молекуле кислоты двойной связи и различных заместителей для данного вещества существуют два геометрических изомера бутендиовой кислоты — *цис*-бутендиовая кислота (малеиновая кислота) и *транс*-бутендиовая кислота (фумаровая кислота):

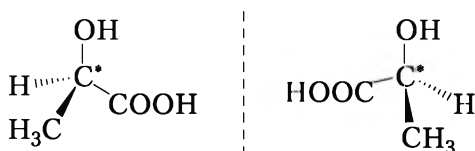


Эти кислоты имеют различия не только в физических свойствах (температура плавления малеиновой кислоты 140°C , фумаровой кислоты 287°C), но и в химическом поведении. Так, малеиновая кислота при нагревании до 160°C подвергается внутримолекулярной дегидратации, образуя малеиновый ангидрид:



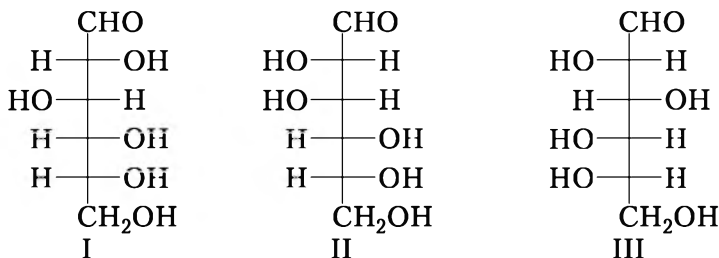
Фумаровая кислота термически устойчива; при температуре 290°C происходит ее изомеризация с образованием малеиновой кислоты.

Оптическая изомерия: оптические изомеры (энантиомеры, зеркальные изомеры) отличаются положением заместителей относительно атома углерода в состоянии sp^3 -гибридизации, связанного с четырьмя различными атомами или атомными группами (асимметрический атом). Появление в молекуле хотя бы одного асимметрического атома углерода приводит к хиральности молекулы в целом. *Хиральность* — свойство объекта быть несовместимым со своим зеркальным отображением. Любой асимметрический атом углерода, таким образом, является хиральным центром молекулы. Наиболее важным следствием хиральности молекул является существование их в виде пары пространственных изомеров — *энантиомеров*, представляющих собой несовместимые в пространстве зеркальные изображения (зеркальные антиподы). Энантиомеры представляют собой стереоизомеры, молекулы которых относятся между собой как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение. Например, два энантиомера молочной кислоты таковы (асимметрический атом обозначен C^* , учтена тетраэдрическая конфигурация асимметрического атома углерода):



Для соединений с числом асимметрических атомов углерода, равным n , число оптических изомеров увеличивается до 2^n (при условии что абсолютные конфигурации всех n атомов углерода различные).

Из общего числа стереоизомеров (2^n) только два представляют собой энантиомеры, отличающиеся абсолютной конфигурацией всех хиральных центров. Остальные отличаются друг от друга абсолютной конфигурацией только части центров хиральности (*диастереомеры*) или конфигурацией только одного такого центра (*эпимеры*). Так, для глюкозы число асимметрических атомов углерода равно четырем ($n = 4$), а число оптических изомеров $2^n = 16$. Рассмотрим некоторые из этих изомеров:



Соединения I и II являются по отношению друг к другу эписомерами, так как отличаются конфигурацией заместителей только у одного атома углерода C2. Соединения I и III — энантиомеры (отличаются конфигурацией всех асимметрических атомов углерода). Соединения II и III — диастереомеры, отличающиеся конфигурацией трех из четырех асимметрических атомов C3, C4, C5.

Оптическая изомерия проявляется в способности соединений вращать плоскость поляризованного света, т.е. быть оптически активными (рис. 11.3).

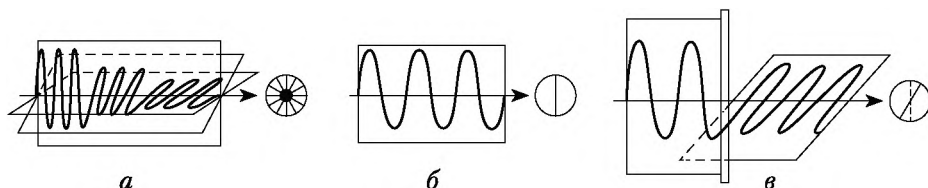


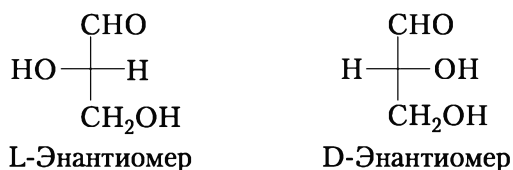
Рис. 11.3. Обычный свет (а); плоскополяризованный свет (б); вращение плоскости поляризованного света (в) оптически активным веществом

Вращение плоскости поляризованного света вправо (по часовой стрелке) принято обозначать знаком «+», а оптически активные вещества — D-энантиомерами (от лат. *dextrime* — вправо).

Левовращающие оптически активные соединения (знак вращения «-») называют L-энантиомерами.

Для энантиомеров характерно совпадение химических и физических свойств. Энантиомеры обладают одинаковыми значениями температур плавления и кипения, имеют одинаковые показатели растворимости, вступают с равными скоростями в одни и те же реакции в стандартных условиях. Отличить энантиомеры возможно, лишь используя «хиральные» методы, например воздействие поляризованного света. Энантиомеры способны вращать плоскость поляризации света, т.е. обладают оптической активностью.

Для определения принадлежности оптически активного соединения к D- или L-стереохимическому ряду принято сравнивать конфигурацию его асимметрического атома углерода, имеющего наибольший номер, с таковой для глицеринового альдегида, представляющего собой конфигурационный стандарт:



Рацематом (рацемической смесью) называют эквимольную смесь D- и L-энантиомеров, отличающихся направлением вращения плоскости поляризованного света. В результате суммарное вращение равно нулю, т.е. происходит компенсация знака вращения. Существуют два вида рацематов:

1) истинные, представляющие собой молекулярные соединения двух энантиомеров;

2) рацемические смеси — смешанные кристаллы энантиомеров.

Для соединений с одинаковой абсолютной конфигурацией асимметрических атомов существует форма (*мезоформа*), в которой часть молекулы имеет «+»-конфигурацию, а часть — «-»-конфигурацию. Мезоформа, так же как и рацемат, не обладает оптической активностью вследствие скомпенсированности знака вращения. Однако в отличие от рацемата ее нельзя расщепить на энантиомеры. Компенсацию знака вращения в рацемате называют внешней, а в мезоформе — внутренней.

К оптически активным относятся многие природные соединения: α -амино- и гидроксикислоты, моносахариды, многие ферменты. В настоящее время широко осуществляется стереонаправленный синтез таких соединений в связи с их высокой биологической активностью.

Совершенно различная химическая активность энантиомеров при взаимодействии с другими оптически активными веществами обуславливает наблюдаемое в большинстве ферментативных процессов явление стереоспецифичности.

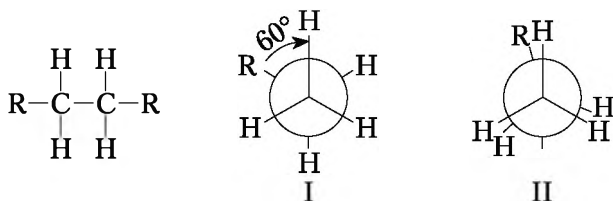
Конфигурация — пространственное расположение заместителей относительно стереических центров (двойных связей, цикла, элементов хиральности).

Различные конфигурации молекул связаны с существованием геометрических и оптических изомеров. Однако конфигурация не отражает пространственной формы молекулы в целом. При одинаковых конфигурациях молекула может иметь различные конформации.

Конформация — различные пространственные формы молекулы, возникающие в результате внутреннего вращения атомов или атомных групп вокруг простых связей (одинарных связей C—C), а также в результате изгиба связи.

Для графического изображения конфигураций молекул наряду со структурной формулой используют проекционные формулы Ньюмена.

Для связи углерод — углерод в соединении две возможные конформации, взаимно превращаемые в результате простого поворота вокруг связи на 60° , показаны с помощью проекционных формул Ньюмена: заторможенная (I) и заслоненная (II):



Промежуточные формы называют скошенными конформациями.

Каждой конформации соответствует определенная энергия. Наиболее устойчивой является конформация с минимальной энергией, что соответствует наибольшей удаленности атомов друг от друга. Например, молекула RCH_2-CH_3 существует практически только в заторможенной конформа-

ции. Минимуму энергии может отвечать несколько конформационных форм (конформеров), их взаимное превращение называют *конформационным переходом*. Таким образом, конформеры находятся в динамическом равновесии, положение которого зависит от внешних условий.

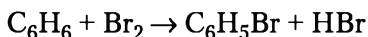
Из смеси конформеров невозможно выделить молекулу с определенной конформацией, так как пространственное расположение атомов ничем не фиксировано, как в случае *цис-транс*-изомерии, и происходит постоянное взаимопревращение конформеров. Следовательно, нельзя рассматривать различные конформации как изомеры (термин «конформационные изомеры» не оправдан).

11.4. Реакции в органической химии

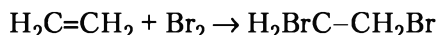
Любая химическая реакция включает разрыв связей и образование новых связей между атомами. Молекула, в структуре которой происходит разрыв и образование связей у атома углерода, называется *субстратом*. Изменению в ходе реакции подвергается, как правило, не вся молекула, а отдельная ее часть, называемая *реакционным центром*.

В настоящее время известно более 15 млн различных органических соединений, число химических реакций с участием этих соединений поистине безгранично. Однако если их проанализировать, то можно убедиться, что типов реакций всего три — замещение, присоединение, отщепление (элиминирование). Такая классификация реакций по характеру изменений в молекуле субстрата хотя и не является единственной, но, безусловно, наиболее употребима и общепринята. Примеры реакций:

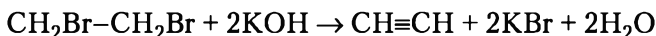
- реакции замещения (символ *S*, от англ. *substitution*):



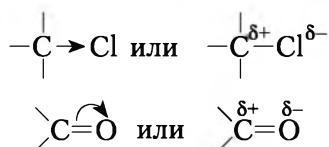
- реакции присоединения (символ *A*, от англ. *addition*):



- реакции элиминирования (символ *E* от англ. *elimination*):



Практически все атомы элементов-органогенов, кроме водорода, более электроотрицательны, чем углерод. Следовательно, любая такая связь будет иметь полярный характер и электронная плотность ее будет смещена от атома углерода к более электроотрицательному атому. Для графического изображения такого смещения электронной пары связи используют прямую стрелку (в случае σ -связи) или изогнутую стрелку (для π -связи) или указывают частичные заряды (δ), приобретаемые атомами, например:



На реакционную способность связи оказывают влияние прежде всего ее полярность и поляризуемость. Чем выше полярность связи, тем выше подвижность атомов и тем более реакционноспособна данная связь. Так, рост полярности связи элемент — водород приводит к увеличению химической активности: атом водорода, связанный с sp^3 -гибридизованным атомом углерода, замещается с трудом, только в жестких условиях (под действием активных радикалов); атом водорода, связанный с атомом кислорода, легко замещается при действии активных металлов или щелочей; атом водорода, связанный с наиболее электроотрицательным атомом фтора, чрезвычайно подвижен, и связь H–F разрывается даже под действием воды.

В то же время высокая реакционная способность иодалканов (RI) в реакциях нуклеофильного замещения по сравнению с другими галогеналканами (RCI, RBr, RF), несмотря на меньшую полярность связи R–I, объясняется высокой поляризуемостью атома иода и, следовательно, высокой поляризуемостью связи R–I.

Атом углерода $C^{\delta+}$ называют электродефицитным, а соответствующий реакционный центр — электрофильным, т.е. имеющим сродство к электрону. Такой реакционный центр атакуется реагентами, способными ликвидировать дефицит электронов на атоме углерода, т.е. реагентами, способными предоставить электронную пару на образование связи с углеродом. Такие реагенты (молекулы или анионы), являющиеся донорами электронной пары, называют нуклеофилами.

Нуклеофильные реагенты могут быть:

- 1) отрицательно заряженными ионами: OH^- , RO^- , RS^- , CN^- , Cl^- ;
- 2) нейтральными молекулами, содержащими атомы с неподеленными парами электронов: H_2O , NH_3 , RNH_2 ;
- 3) молекулами, содержащими π -электроны: алкены, ароматические углеводороды и др.

Нуклеофилы — реагенты такого же типа, как восстановители (доноры электронов) и основания (акцепторы протонов). Понятие «нуклеофил» полностью совпадает с понятием «основание Льюиса».

Известно достаточно много органических соединений, в которых атом углерода обогащен электронами, т.е. является электроноизбыточным и может в реакциях быть электронодонором. Такие атомы углерода образуют нуклеофильный реакционный центр (имеющий сродство к положительно заряженному ядру), например: двойная углерод-углеродная связь, ароматическая структура (бензольное кольцо). Причина нуклеофильности заключается в том, что число электронов, образующих двойную связь (четыре электрона), тройную связь (шесть электронов) или ароматическую сопряженную систему связей (шесть электронов), больше, чем фактически необходимо для образования связи между атомами углерода (пара электронов). Такие реакционные центры легко атакуются реагентами с дефицитом электронов — электрофилами.

Электрофильные реагенты могут быть:

- 1) положительно заряженными ионами: H^+ , NO_2^+ , CH_3^+ ;
- 2) положительно заряженными атомами поляризованной молекулы: O_3 , $AlCl_3$, $FeCl_3$ и др.

Понятие «электрофил» совпадает с понятием «кислота Льюиса» и родственными понятиям «окислитель» (акцептор электронов) и «кислота Бренстеда — Лоури» (донор протонов).

Одна из самых характерных для органических соединений связей — связь C—H — является малополярной (электроотрицательность углерода — 2,3, водорода — 2,1 по шкале относительных электроотрицательностей Л. Полинга). Такая малополярная связь не атакуется ни электрофилами, ни нуклеофилами, но может расщепляться при атаке радикалов — частиц с одним неспаренным электроном на внешней оболочке и потому очень реакционноспособных. Такой тип реакций с участием радикалов называют радикальным.

Возможно девять различных типов механизмов реакций в органической химии. В данном учебнике будут рассмотрены несколько наиболее важных механизмов:

- электрофильное присоединение (A_E);
- электрофильное замещение (S_E);
- нуклеофильное присоединение (A_N);
- нуклеофильное замещение (S_N);
- радикальное присоединение (A_R);
- реакции элиминирования (E), индуцируемые как кислотами (электрофильное элиминирование), так и основаниями (нуклеофильное элиминирование).

Соответствие основных реагентов и реакционных центров субстрата представлено в табл. 11.3.

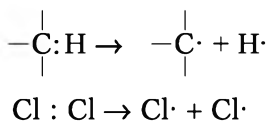
Таблица 11.3

Соответствие реагентов и реакционных центров субстратов

Характер реакционного центра субстрата	Атакующий реагент	Тип реакции
Электрофильный	Нуклеофил	Нуклеофильная
Нуклеофильный	Электрофил	Электрофильная

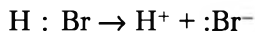
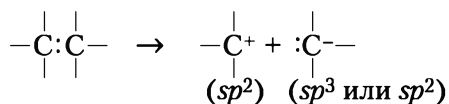
Разрыв связей в молекуле субстрата приводит к образованию чрезвычайно реакционноспособных промежуточных частиц — интермедиатов (радикалов, карбокатионов, карбанионов). Разрыв ковалентной связи в молекуле субстрата может осуществляться двумя способами.

1. *Гомолитический разрыв* (радикальный, или гомолиз) — разрыв с участием радикалов — частиц, характеризующихся наличием неспаренного электрона:



2. *Гетеролитический разрыв* (ионный, или гетеролиз) — разрыв, в результате которого осуществляется полный переход пары электронов к одному из участников связи (обычно к более электроотрицательному).

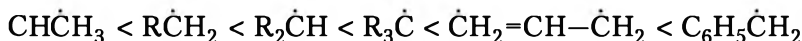
При гетеролизе ковалентной связи образуются ионы — катион (акцептор электрона) и анион (донор электрона), в случае разрыва связи С—С называемые соответственно карбкатион и карбанион:



Гомолизу связи способствуют, как правило, повышенная температура, облучение, проведение реакции в газовой фазе или неполярном растворителе. Гетеролизу способствует полярная среда, облегчающая образование полярного интермедиата.

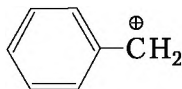
Однако независимо от радикального либо ионного механизма для всех реакций общим является стремление пройти через стадию образования наиболее стабильного устойчивого интермедиата. Важнейшим фактором стабилизации интермедиата является возможность делокализации неспаренного электрона (в радикалах), положительного или отрицательного заряда (в карбкатионах и карбанионах соответственно).

1. Делокализация неспаренного электрона в радикалах происходит за счет его взаимодействия со связью С—Н соседнего атома углерода, а также за счет сопряжения с π -электронами двойной связи или ароматической структуры. Устойчивость радикалов возрастает в ряду

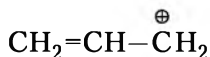


В отдельных случаях, когда происходит значительная делокализация электронной плотности, может образоваться настолько стабильная частица, что ее можно выделить в свободном состоянии, например трифенилметил-радикал: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\dot{\text{C}}$.

2. Делокализация положительного заряда в карбкатионе возможна за счет электронодонорных заместителей, которые компенсируют недостаток электронов на атоме углерода и тем самым гасят положительный заряд, как, например, в бензил-катионе



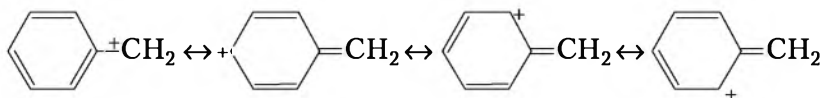
или аллил-катионе



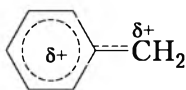
Для того чтобы показать значительный эффект делокализации заряда в этих случаях, часто используют резонансные структуры. Чем больше электронодонорных заместителей связано с положительно заряженным атомом углерода в карбкатионе, тем он стабильнее. Повышение устойчивости карбкатионов приводит к увеличению скорости реакции, в ходе которой эти промежуточные частицы могут образоваться. Аналогично, чем больше

электроноакцепторных заместителей связано с отрицательно заряженным атомом углерода в карбанионе, тем выше стабильность карбаниона.

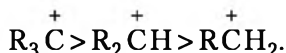
Алкильные группы стабилизируют образующийся карбокатион путем делокализации положительного заряда, используя свои электронодонорные свойства. Фенильная группа бензольного кольца является гораздо более эффективным донором электронов по сравнению с металльной группой, поскольку стабилизация положительного заряда в карбокатионе достигается при участии электронов ароматической системы:



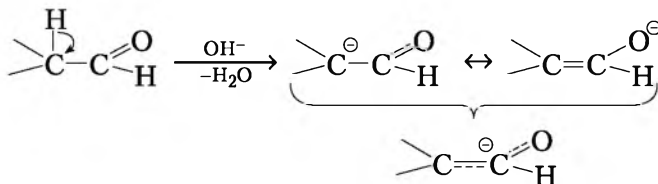
Ни одна из резонансных структур, отличающихся распределением электронов, не отражает истинное состояние катиона $C_6H_5CH_2^+$. Реальную структуру этого катиона можно представить следующим образом:



В этой структуре положительный заряд делокализован по бензольному кольцу, что обеспечивает высокую стабильность катиона. Так, реакция замещения с участием карбокатиона $(C_6H_5)_3C^+$ протекает в 108 раз быстрее, чем аналогичная реакция с участием $(CH_3)_3C^+$, а реакция присоединения брома к тетраметилэтену $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$ — в 106 раз быстрее, чем к этену $CH_2=CH_2$, тогда как электроноакцепторные заместители, напротив, снижают скорость реакции: присоединение брома к бромэтену $CH_2=CHBr$ идет в 330 раз медленнее, чем присоединение к этену:



Образование карбаниона и делокализация отрицательного заряда в присутствии электроноакцепторной группы — карбонила можно описать следующей схемой:

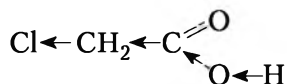


Таким образом, на поведение атакуемой связи (реакционного центра) оказывает влияние его окружение. Принято выделять два основных фактора, посредством которых структура молекулы субстрата влияет на участвующую в реакции связь — электронные и стерические (пространственные) эффекты. В частности, влияние структурного фактора на скорость реакции тесно связано с электронными эффектами, которые проявляются в поляризующем действии отдельных атомов или атомных групп на близлежащие атомы.

11.5. Электронные и стерические эффекты

Существует два основных типа электронных эффектов.

Индуктивный эффект (I -эффект) — способность групп атомов вызывать поляризацию связей в молекуле. Атомы или атомные группировки, оттягивающие на себя электронную плотность связей вследствие высокой электроотрицательности, т.е. являющиеся электроноакцепторными, обладают отрицательным индуктивным эффектом ($-I$ -эффектом). Группы атомов с низкой электроотрицательностью, являющиеся электронодонорами, обладают положительным индуктивным эффектом ($+I$ -эффектом). Индуктивный эффект проявляется в соединениях любого типа, передается по системе σ -связей и быстро снижается с увеличением числа связей между взаимодействующими группами. Например, в хлоруксусной кислоте $-I$ -эффект атома хлора приводит к понижению электронной плотности связи $O-H$ и, как следствие, к легкости отщепления протона, т.е. к усилению кислотных свойств хлоруксусной кислоты по сравнению с незамещенной уксусной кислотой (индуктивный эффект показан стрелками):

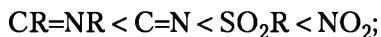
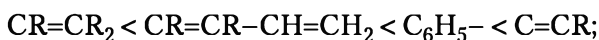


Для определения знака и величины I -эффекта заместителей существует ряд правил.

1. Величина I -эффекта растет с увеличением заряда заместителя, поэтому ионы индуцируют особенно сильные и дальнедействующие смещения зарядов.

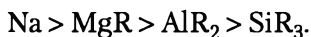
2. $-I$ -эффект тем сильнее, чем больше электроотрицательность соответствующего гетероатома.

3. Непредельные заместители вызывают $-I$ -эффект, который увеличивается с ростом степени ненасыщенности:

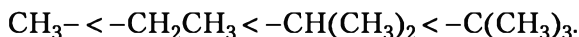


данная закономерность связана с изменением электроотрицательности элементов при изменении степени их гибридизации.

4. $+I$ -эффект заместителя тем сильнее, чем меньше электроотрицательность соответствующего гетероэлемента:



5. Благодаря полярности связи $C-H$, хотя и незначительной, алкильные группы проявляют $+I$ -эффект:

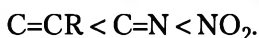
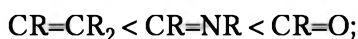


6. В $+I$ -эффекте третбутильной группы суммируются полярности девяти связей $C-H$.

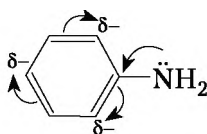
Мезомерия — явление внутреннего перераспределения электронной плотности в молекуле, вследствие чего истинное распределение электронной плотности является промежуточным между распределениями, представленными двумя (и более) классическими структурами.

Мезомерный эффект, или эффект сопряжения (*М-эффект*), — передача электронного эффекта заместителя по сопряженной электронной системе.

Мезомерный эффект проявляется в смещении π -электронов сопряженных связей в сторону атомов с дефицитом электронной плотности. Электронодонорные группы, передающие электронную пару в общую сопряженную систему, обладают положительным мезомерным эффектом (*+М-эффект*). Электроноакцепторные группы, оттягивающие на себя электронную плотность сопряженной системы, обладают отрицательным мезомерным эффектом (*–М-эффект*), причем *–М-эффект* заместителей тем сильнее, чем больше электроотрицательность имеющих в заместителе элементов:

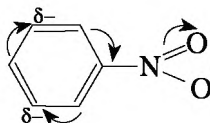


В отличие от индуктивного мезомерный эффект проявляется только в сопряженных системах и не является затухающим. Другая важная особенность мезомерного эффекта — ориентирующий характер обусловленной им поляризации. Так, *+М-эффект* аминогруппы, непосредственно связанной с бензольным кольцом, приводит к увеличению электронной плотности в орто- и пара-положении, чем объясняется электрофильное замещение преимущественно в эти положения:



p, \pi-Сопряженная система анилина

Заместители, обладающие *–М-эффект*ом, например нитрогруппа, понижают электронную плотность в бензольном кольце в целом, особенно в мета-положении; этим объясняется направление атаки в мета-положение таких молекул:



\pi, \pi-Сопряженная система нитробензола

В целом мезомерный эффект преобладает над индуктивным для групп атомов, которые могут проявлять оба электронных эффекта (исключение — ион F^-). Например, в рассмотренном выше случае анилина аминогруппа наряду с *+М-эффект*ом обладает и *–I-эффект*ом в силу большей по сравнению с углеродом электроотрицательности атома азота. Однако

проявляемые в этом случае акцепторные свойства NH_2 -группы действуют значительно слабее, чем ее донорные свойства за счет $+M$ -эффекта.

Все функциональные группы проявляют отрицательный индуктивный эффект.

Для большинства функциональных групп характерен $-M$ -эффект: для карбоксильной $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$, карбоксилатной (сложноэфирной) $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, карбонильной $-\text{C}(=\text{O})$ групп, нитрогруппы NO_2 .

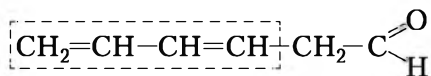
Положительный мезомерный эффект проявляют группы: гидроксильная $-\text{OH}$, алкоксильная $-\text{OR}$, аминогруппа $-\text{NH}_2$ (первичная, вторичная и третичная), галогены $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$.

Наличие в молекуле системы сопряжения еще не является достаточным условием для возникновения мезомерного эффекта. Для того чтобы заместитель проявил мезомерный эффект, он сам должен быть включен в сопряженную систему.

Например, в молекуле сорбинового альдегида (гексадиен-2,4-аль)



карбонильная группа проявляет эффект, являясь частью π -сопряженной системы, которая включает все семь атомов, тогда как в изомерном альдегиде (гексадиен-3,5-аль)



карбонильная группа не связана с сопряженным фрагментом (включаящим четыре атома) в единую сопряженную систему и, следовательно, мезомерный эффект отсутствует.

Знаки индуктивного и мезомерного эффектов различных функциональных групп, а также их донорные и акцепторные свойства приведены в табл. 11.4.

Таблица 11.4

Электронные свойства основных функциональных групп

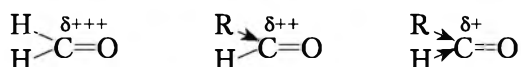
Функциональная группа	Знак эффекта		Суммарный эффект
	I -эффект	M -эффект	
$-\text{OH}$	–	+	Донор
$-\text{OR}$	–	+	Донор
$-\text{H}_2, \text{RNH}, \text{R}_2\text{N}$	–	–	Донор
$-\text{NO}_2$	–	–	Акцептор
$-\text{SO}_3\text{H}$	–	–	Акцептор
$-\text{CO}$	–	–	Акцептор

Функциональная группа	Знак эффекта		Суммарный эффект
	I-эффект	M-эффект	
–COOH	–	–	Акцептор
–Cl, –Br, –I	–	+	Донор
–F	–	+	Донор

При наличии объемных заместителей происходит экранирование реакционного центра молекулы, в результате чего снижается реакционная способность соединения. Таким образом, стерические эффекты заместителей носят характер пространственных препятствий, которые возникают при атаке реакционного центра. Замедляющее влияние заместителей тем больше, чем больше их размер, тогда как их природа не имеет принципиального значения: электронодонорные и электроноакцепторные заместители оказывают замедляющее действие в равной степени.

Стерические факторы играют немаловажную роль при проявлении реакционной способности в различных реакциях: взаимодействии галогенопроизводных углеводородов в реакциях нуклеофильного замещения, карбонильных соединений по отношению к нуклеофилам и др. Так, уменьшение активности карбонильной группы при увеличении количества и размеров углеводородных радикалов можно объяснить уменьшением доступности атома углерода карбонильной группы по мере увеличения размеров заместителей, а также увеличением энергии связей атома углерода функциональной группы, поскольку молекула карбонильного соединения имеет плоское строение, а образующийся интермедиат — тетраэдрическое.

Электронные эффекты алкильных заместителей (электронодоноров) также оказывают влияние, хотя и в меньшей степени, поскольку снижают положительную поляризацию карбонильного атома, затрудняя тем самым нуклеофильную атаку:



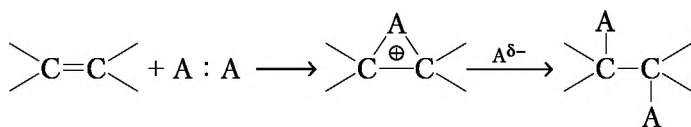
Во многих случаях структура соединения и пространственные эффекты заместителей могут влиять как на скорость реакции, так и на положение равновесия, если реакция обратима. Как правило, это влияние однонаправленное, а именно: чем быстрее реакция, тем больше равновесие смещено в сторону образования продуктов реакции.

11.6. Электрофильные реакции

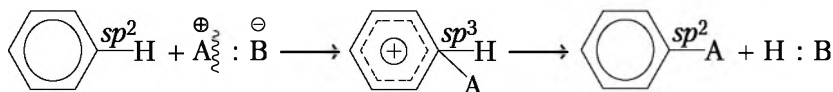
Характер разрыва связей реакционного центра субстрата определяется природой реагента, атакующего этот центр.

Электрофильные реакции представляют собой ионные реакции, в которых новая ковалентная связь образуется за счет пары электронов реагирующей молекулы (субстрата), а реагент является электрофильным.

Электрофильное присоединение (A_E -реакции) — это реакции присоединения электрофильного реагента к кратной связи (π -избыточной системе) согласно общей схеме



Электрофильное замещение (S_E -реакции) с участием sp^2 -гибридизованного атома углерода — это реакции, включающие атаку электрофилом ароматической π -электронной структуры (нуклеофильного реакционного центра) с замещением атома водорода связи C–H. Общая схема:

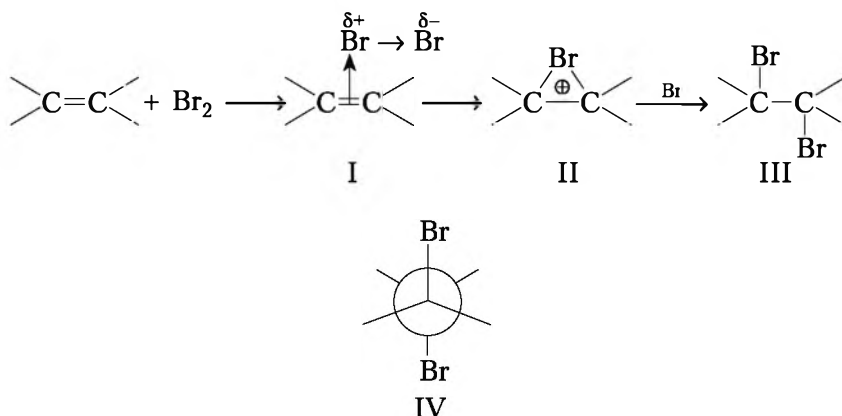


Рассмотрим подробнее механизм каждой из этих реакций.

Реакции электрофильного присоединения. Реакции протекают по нуклеофильному реакционному центру, представляющему собой кратную связь C=C (sp^2 -гибридизованный атом углерода) или $\text{--C}\equiv\text{C--}$ (sp -гибридизованный атом углерода), являющийся областью с повышенной электронной плотностью. Реакции A_E характерны прежде всего для соединений, содержащих алкеновые, алкиновые или диеновые фрагменты.

Электрофильная частица, атакующая данный реакционный центр, образуется в результате поляризации связи в молекуле реагента под действием π -электронов кратной связи с последующим ее гетеролизом. Интермедиатами в таких реакциях могут быть либо карбокатионы, либо циклические галогенониевые ионы.

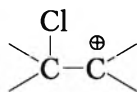
1. Реакции A_E с участием алкенов. 1. *Реакции галогенирования.* Общая схема реакции имеет вид



Электроны двойной связи (π -электроны) поляризуют связь в молекуле брома с образованием неустойчивого π -комплекса I. При дальнейшей

поляризации связи Br–Br она гетеролитически расщепляется и образуется циклический бромониевый ион II. Этот катион атакуется нуклеофильным ионом Br[–], что приводит к образованию конечного продукта реакции присоединения — дибромид (структура III). Атака нуклеофила Br[–] происходит со стороны, противоположной Br⁺, что объясняется пространственными (стерическими) затруднениями, возникающими при подходе нуклеофила к достаточно объемному иону Br⁺. Такое присоединение двух атомов брома с противоположных сторон плоской молекулы алкена называют антиприсоединением (конформация образующегося продукта показана с помощью проекционной формулы Ньюмена IV).

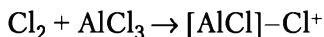
Реакции присоединения фтора и иода не имеют практического значения, поскольку прямая реакция со фтором протекает очень бурно и сопровождается разрывом углерод-углеродной связи в молекуле субстрата, а реакция иодирования чрезвычайно легко обратима. Присоединение хлора к двойной связи протекает преимущественно с образованием карбкатиона:



Такой механизм реакции связан с тем, что атом хлора не склонен делить свою электронную пару с соседним атомом углерода в силу своей высокой электроотрицательности.

Карбкатионный механизм реакции хлорирования подтверждается одновременным образованием продукта как анти-, так и синприсоединения, т.е. нестереоспецифичностью.

Реакции присоединения хлора и брома ускоряются в присутствии кислот Льюиса (AlCl₃ или FeCl₃), поскольку они поляризуют молекулу галогена, придавая одному из атомов значительные электрофильные свойства:



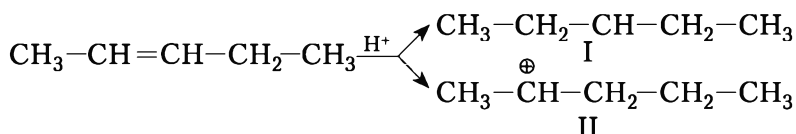
Реакцию галогенирования можно рассматривать как межмолекулярную реакцию окисления алкена.

2. Реакции присоединения полярных реагентов. Реакции электрофильного присоединения полярных реагентов к двойной связи рассмотрим на примере гидрогалогенирования (присоединения молекулы галогеноводорода) и гидратации (присоединения молекулы воды). Оба типа реакций имеют общие черты:

- 1) электрофилом служит протон H⁺;
- 2) реакции идут через стадию образования карбкатиона; эта стадия реакции — лимитирующая.

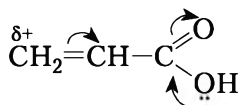
Все галогеноводороды проявляют кислотные свойства, отщепляя при ионизации ион водорода, причем сила кислот убывает в ряду HI > HBr > HCl > HF.

Не всегда удастся формально применить правило Марковникова¹. Так, ориентация присоединения к пентену-2 определяется только степенью делокализации заряда карбокатиона. Оба карбокатиона



вторичные, но возможностей для делокализации заряда больше у катиона I.

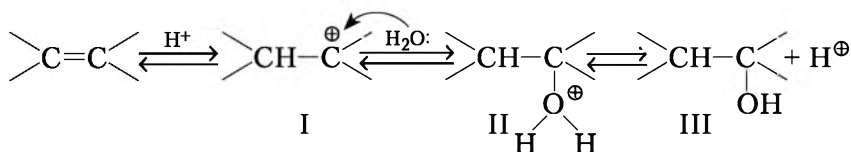
Изменение ориентации присоединения происходит и в том случае, если атом углерода двойной связи имеет электроноакцепторный заместитель. В этом случае происходит перераспределение электронной плотности π -связи в сторону акцепторной группы. Электрофил H^+ атакует обогащенный электронами (нуклеофильный) атом углерода алкенового фрагмента. Например, в акриловой кислоте, содержащей π, π - и ρ, π -сопряженные системы, перераспределение электронов вследствие $-M$ -эффекта карбоксильной группы показано стрелками:



Реакция присоединения молекулы воды к двойной связи идет только в присутствии кислоты (кислотный катализ), поскольку молекулы воды, являясь чрезвычайно слабым электролитом, не могут служить источником электрофила — ионов водорода. В таких реакциях используют разбавленные водные растворы кислот, образующих при ионизации анионы — слабые нуклеофилы, например серную кислоту:



Схема реакции:

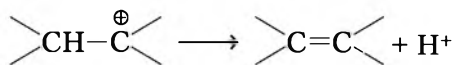


В этом случае интермедиат — карбокатион I — атакует более сильным нуклеофилом — молекулой H_2O , в результате чего образуется оксониевый ион II, который стабилизируется путем гетеролиза связи $\text{O}-\text{H}$ с образованием иона H^+ ; происходит так называемый возврат катализатора. Таким образом, кислота служит катализатором присоединения воды к двойной

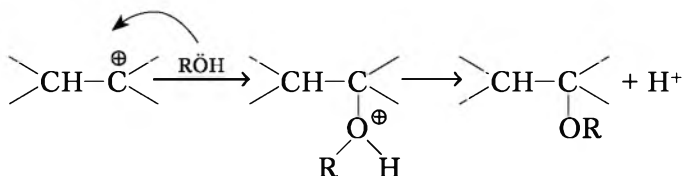
¹ Правило, предложенное русским химиком В. В. Марковниковым в 1869 г., гласит: при присоединении протонных кислот и воды к несимметричным алкенам и алкинам атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода.

связи, реакция легко обратима. Обратная реакция — дегидратация спиртов (структура III) — реакция элиминирования также катализируется кислотами, с той разницей, что стабилизация образующегося карбокатиона может происходить двумя способами:

1) путем выброса протона и замыкания двойной связи C=C:

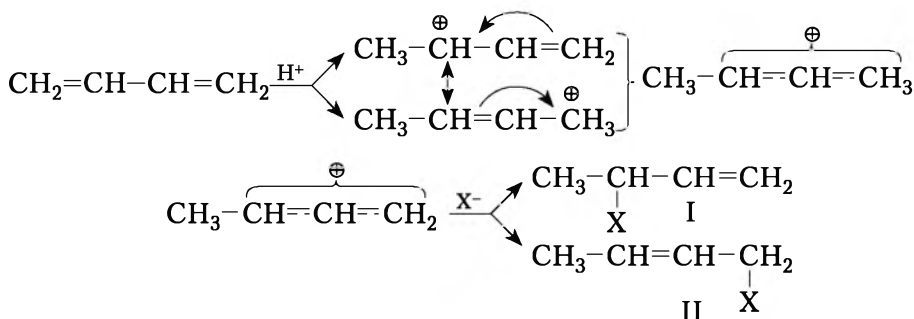


2) путем атаки карбокатиона нуклеофильной частицей — другой молекулой спирта — с образованием в качестве продукта реакции простого эфира:



Оба направления элиминирования конкурируют между собой; преимущественное образование того или иного продукта зависит от условий проведения реакции (повышение температуры способствует образованию алкена).

II. Реакции A_E с участием сопряженных систем. Реакции присоединения в сопряженных системах протекают всегда через стадию образования карбокатиона. Поскольку положительный заряд в карбокатионе в этом случае значительно делокализован, атака аниона X^- может идти по двум направлениям — с образованием продукта 1,2-присоединения или 1,4-присоединения (см. ниже структуры I и II соответственно). Общая схема (для обозначения делокализации заряда использованы резонансные структуры) имеет вид



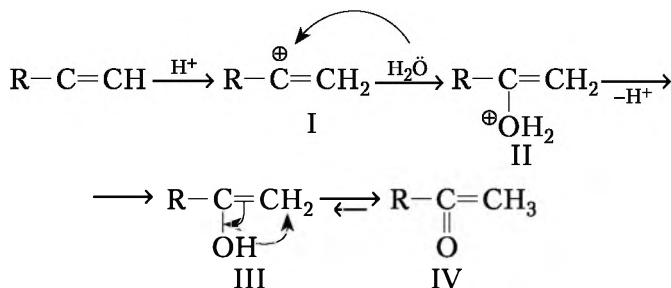
В реальности всегда образуется смесь двух изомерных продуктов, соотношение которых зависит от условий реакции (температуры, полярности растворителя, природы реагента). При обычных и повышенных температурах в водном растворе преимущественно образуется продукт 1,4-присоединения.

III. Реакции A_E с участием алкинов. Реакции электрофильного присоединения к тройной связи $-\text{C}\equiv\text{C}-$ протекают медленнее, чем для алкенов. Это можно объяснить двумя причинами:

1) атом углерода в состоянии *sp*-гибридизации более электроотрицателен, следовательно, сильнее удерживает π -электроны;

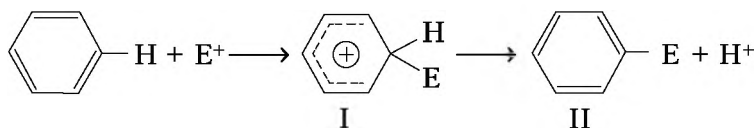
2) образующиеся в результате протонирования винилкатионы $-\text{CH}=\text{C}^+$ менее устойчивы, чем алкилкатионы $\text{>CH}-\text{C}^+$.

Наиболее синтетически важной является реакция присоединения воды к алкиновым фрагментам (реакция Кучерова), механизм которой аналогичен механизму реакции гидратации алкенового фрагмента, с той лишь разницей, что образующийся при депротонировании оксониевого иона II енол, или виниловый спирт III, подвергается таутомерному превращению в кетоформу IV:



Реакцию используют на практике для получения кетонов.

Реакции электрофильного замещения. Общая схема реакции S_E (E – электрофил) имеет вид



Реакции S_E протекают по нуклеофильному центру, представляющему собой ароматическую структуру (область повышенной электронной плотности). Реакции S_E характерны для ароматических углеводородов, в том числе для бензола, их производных, а также для ароматических гетероциклических систем.

Что касается производных бензольного ряда, то некоторые заместители в бензольном кольце, например группы $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, облегчают атаку электрофила, а некоторые заместители ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$ и др.), наоборот, затрудняют ее. Подробнее вопрос о направлении атаки в монозамещенном бензоле – ориентация замещения – рассмотрен выше. Лимитирующей стадией двухстадийной реакции является образование катионного интермедиата I, в котором положительный заряд, вносимый электрофилом, делокализован по ароматической системе. Такой интермедиат получил название σ -комплекса. Стабилизация σ -комплекса происходит путем гетеролиза связи $\text{C}-\text{H}$ и отщепления протона с образованием конечного ароматического продукта II.

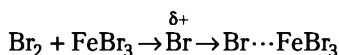
Реакции нитрования. Реакция нитрования – введение нитрогруппы $-\text{NO}_2$ в бензольное кольцо. Особенность данной реакции – протекание ее

только в присутствии концентрированной серной кислоты, которая сама не взаимодействует с бензольным кольцом, а участвует в реакции только в сочетании с концентрированной HNO_3 . Роль серной кислоты сводится к протонированию азотной кислоты и воды с образованием ионов нитрония, гидроксония и гидросульфат-ионов:

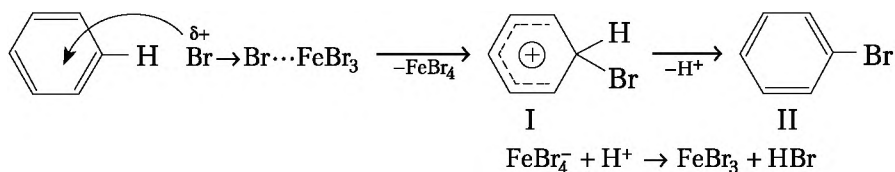


Электрофилом в реакции является ион нитрония NO_2^+ .

Реакции галогенирования. Свободные галогены Cl_2 , Br_2 , I_2 не вступают в реакции S_E из-за недостаточно выраженных электрофильных свойств молекулы галогена, в качестве катализаторов реакции используются галогениды железа(III) и алюминия, являющиеся акцепторами электронных пар, т.е. кислотами Льюиса. Под действием катализатора происходит поляризация молекулы галогена, и один атом становится электронодефицитным (δ^+), т.е. электрофильным, например:



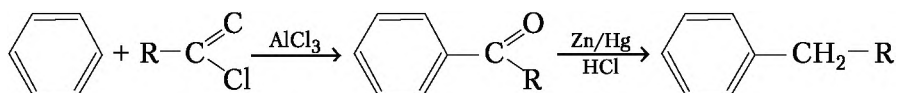
Реакция протекает по схеме



Реакции алкилирования. Электрофильными агентами в реакциях алкилирования могут быть либо устойчивые карбокатионы, например третичные типа $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$, либо поляризованный комплекс галогеналкана с кислотой Льюиса: $\text{R} \cdots \text{Cl} \cdots \text{AlCl}_3$. В последнем случае алкилирования галогенами реакция носит название *реакции Фриделя — Крафтса*.

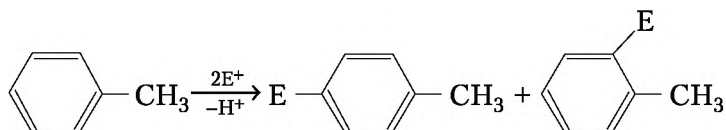
Одним из недостатков реакции алкилирования как синтетического препаративного метода является то, что продукт реакции $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$ атакуется электрофилом легче, чем сам бензол. Поэтому реакцию трудно остановить на стадии моноалкилирования.

Напротив, введение ацильного заместителя $\text{R}-\text{C}(=\text{O})$ в бензольное кольцо (реакция ацилирования) препятствует дальнейшей атаке электрофила, поэтому продукты полиацилирования не образуются. На практике алкилирование проводят не непосредственно, а путем ацилирования с последующим восстановлением продукта ацилирования амальгамированными металлами:

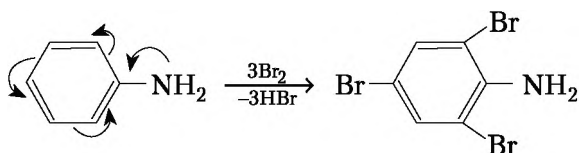


Влияние заместителей на скорость и направление электрофильных реакций. Электронодонорные заместители, расположенные в непосред-

ственной близости к нуклеофильному центру (кратной связи, или сома- тическому кольцу), повышают π -электронную плотность такого центра, тем самым стабилизируя образующийся интермедиат (карбокатион или σ -комплекс) и облегчая атаку электрофила. Скорость реакции A_E или S_E в этом случае возрастает. Электронодонорными заместителями по отно- шению к двойной или тройной связи являются алкильные радикалы, обладающие $+I$ -эффектом, а по отношению к ароматическому кольцу — заместители, обладающие $+M$ -эффектом. В последнем случае кроме увели- чения скорости реакции заместители оказывают ориентирующее влияние на направление реакции S_E , а именно: ориентируют атакующий электро- фил в орто- и пара-положения (заместители первого рода). В присутствии заместителей первого рода, как правило, образуется смесь двух основных продуктов — орто- и пара-замещения:

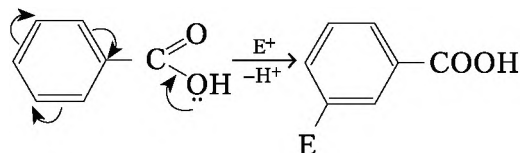


В некоторых случаях, когда электронодонорные свойства заместителя выражены значительно за счет $+M$ -эффекта, возможно образование одного продукта — орто-, пара-замещения:

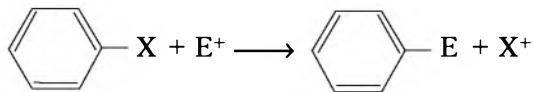


Важно подчеркнуть, что всегда существует кинетическая конкурен- ция между всеми тремя возможными направлениями атаки (орто-, мета- и пара-) и нельзя полностью исключить образование мета-изомера, хотя количество его из-за кинетических ограничений мало.

Электроноакцепторные заместители понижают электронную плот- ность нуклеофильного реакционного центра, затрудняя атаку электро- фила и дестабилизируя катионный интермедиат (в случае реакции S_E говорят о дезактивирующем влиянии таких заместителей на ароматиче- ское кольцо). Это приводит не только к снижению скорости реакции, но и к изменению направления атаки электрофила — присоединению против правила Марковникова (для реакций A_E) и ориентации электрофильного агента в мета-положение (для реакции S_E):



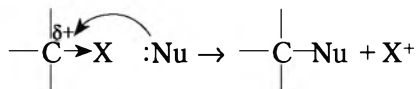
В редких случаях, когда заместитель X — более хорошо уходящая группа по сравнению с H^+ , возможно протекание замещения по схеме



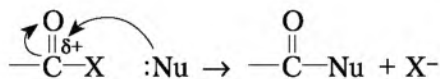
Перечислим заместители первого рода — орто- и пара-ориентирующие: $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (в том числе $-\text{CH}_3$), $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$; заместители второго рода — мета-ориентирующие: $-\text{NO}_2$, $-\text{R}_3\text{N}^+$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ ($\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$).

11.7. Нуклеофильные реакции

Реакции нуклеофильного замещения. Реакции S_N протекают по электрофильному реакционному центру субстрата, представляющему собой атом углерода, непосредственно связанный с более электроотрицательным атомом либо с электроноакцепторной атомной группой X. Такой атом углерода приобретает частично положительный заряд ($\text{C}^{\delta+}$), т.е. является электронодефицитным и, следовательно, может быть атакован нуклеофилом (Nu):



где $\text{X} = -\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$;



где $\text{X} = -\text{OH}$, $-\text{OR}$.

Реакционный центр может содержать атом углерода как в состоянии sp^3 -гибридизации — насыщенный атом углерода (первая реакция), так и в состоянии sp^2 -гибридизации — ненасыщенный атом углерода (вторая реакция).

Замещение при насыщенном атоме углерода. Реакции $S_N(sp^3)$ характерны прежде всего для галогенопроизводных углеводородов и для спиртов.

Согласно кинетическим данным нуклеофильное замещение при насыщенном атоме углерода протекает по одному из двух возможных механизмов:

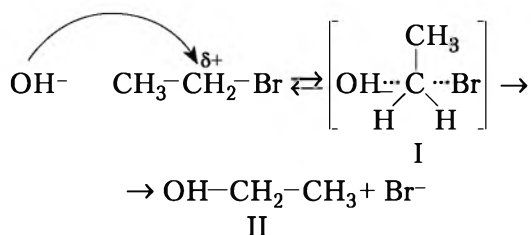
- 1) бимолекулярное нуклеофильное замещение (S_{N2});
- 2) мономолекулярное нуклеофильное замещение (S_{N1}).

Каждый из механизмов рассмотрим на примере реакции щелочного гидролиза бромалкана. В этом случае нуклеофилом является гидроксильный ион OH^- .

Механизм бимолекулярного замещения подразумевает простые столкновения между реагирующими частицами, т.е. реакция протекает как совокупность однотипных элементарных актов (является простой) и описывается кинетическим уравнением

$$v = kc(\text{субстрат})c(\text{нуклеофил}).$$

В реакции S_{N2}

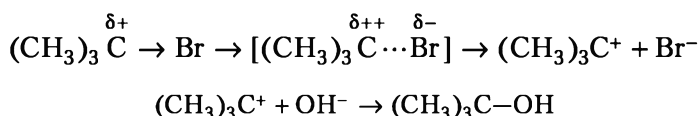


при образовании продукта II — этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ из исходного субстрата $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ — возникает переходное состояние I, представляющее собой комплекс субстрата с нуклеофилом OH^- , причем атака нуклеофила происходит с тыла, т.е. со стороны, противоположной той, откуда уходит объемный атом брома. Такое направление атаки объясняется, по-видимому, энергетическими и стерическими факторами. Образующийся ион Br^- называют уходящей группой, а нуклеофил OH^- — вступающей группой.

Механизм мономолекулярного замещения S_{N1} подразумевает медленное, замкнутое на себя отщепление уходящей группы от атома углерода — это лимитирующая стадия реакции — и быструю нуклеофильную атаку образующегося интермедиата — карбкатиона. Таким образом, реакция, протекающая по механизму S_{N1} , является сложной и описывается кинетическим уравнением

$$v = kc(\text{субстрат}).$$

Это уравнение свидетельствует о том, что ионы OH^- не контролируют скорость реакции, а разрыв связи происходит только в молекуле субстрата. Схема реакции следующая:



На протекание реакции по тому или иному механизму влияют следующие факторы:

- структура атакуемой молекулы субстрата;
- природа растворителя;
- природа вступающей и уходящей групп.

Реакция протекает по механизму S_{N1} , если может образоваться стабильный карбкатион, т.е. третичный или вторичный катион с объемными заместителями или связанный с бензольным кольцом.

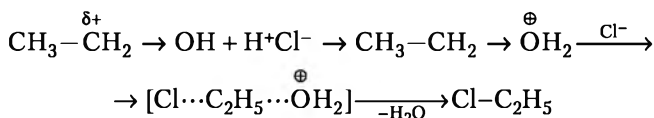
На скорость реакций S_{N1} оказывает влияние природа растворителя, а именно: чем больше полярность растворителя (выше его диэлектрическая проницаемость), тем больше скорость реакции. Кроме того, растворители, содержащие OH -группы (вода, спирты), стабилизируют образующиеся в реакции ионы — карбкатион и Br^- — за счет сольватации. Например, в приведенной выше реакции между $(\text{CH}_3)_3\text{C---Br}$ и OH^- замена этанола более полярной смесью этанола с водой (1 : 1) увеличивает скорость реакции в 30 тыс. раз.

В любой реакции нуклеофильного замещения, независимо от того, протекает она по механизму S_{N1} или S_{N2} , природа уходящей группы безусловно влияет на скорость реакции, поскольку расщепление связи в субстрате в любом случае влияет на протекание реакции. Доказано, что реакция протекает в том случае, если уходящая группа стабильнее вступающей (нуклеофильной); чем стабильнее уходящая группа (в виде аниона), тем легче протекает реакция.

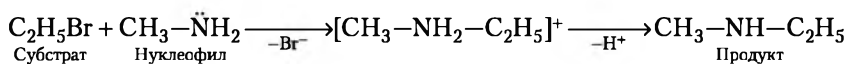
Хорошо уходящими (т.е. стабильными) являются группы, протонированные формы которых представляют собой сильные кислоты; например, галогенид-ионы (Cl^- , Br^- , I^-), протонированные формы которых HCl , HBr , HI — сильные кислоты; вода, ее протонированная форма — ион гидроксония H_3O^+ — сильная кислота. Стабильность уходящей группы тем больше, чем выше ее поляризуемость (т.е. чем больше размеры атома), поэтому стабильность уходящего аниона уменьшается в ряду $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$; в этой же последовательности изменяется и нуклеофильность (т.е. эффективность в качестве нуклеофилов) данных анионов.

Плохо уходящим группам соответствуют слабые кислоты, например, гидроксид-ион OH^- является плохо уходящей группой, так как его протонированная форма H_2O — слабая кислота.

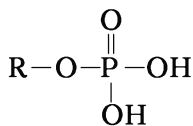
Это объясняет возможность протекания реакции между спиртом и галогеноводородом, сопровождающейся образованием стабильной уходящей группы H_2O :



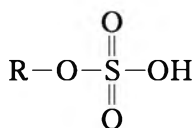
Реакции S_N можно рассматривать как реакции алкилирования, т.е. субстрат алкилирует нуклеофил. В качестве примера можно привести алкилирование метиламина (механизм S_{N2}):



Большое значение для живых систем имеют реакции S_N , в которых алкилирующими агентами выступают эфиры фосфорной кислоты (в том числе такие, как АТФ)



серной кислоты

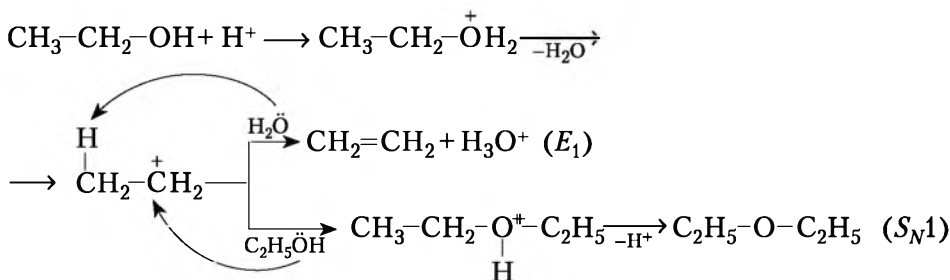


и сульфониевые соли $\text{R}-\overset{+}{\text{S}}\text{R}_2$.

При нуклеофильной атаке электрофильного центра наряду с реакцией S_N может происходить конкурирующий процесс элиминирования E . В большинстве случаев при элиминировании происходит отщепление двух атомов, один из которых водород, от соседних атомов углерода и замыкание двойной связи. Водород отщепляется в виде протона H^+ под действием частиц, обогащенных электронами, например OH^- , которые действуют скорее как основания, чем как нуклеофилы. Таким образом, возможность протекания одной из двух реакций S_N и E представляет собой конкуренцию за нуклеофил.

Реакции элиминирования спиртов (внутримолекулярной дегидратации с образованием алкена) всегда происходят по механизму E_1 — мономолекулярного элиминирования с образованием интермедиата — карбокатиона. Как и в случае S_N -реакций с участием спиртов, необходим кислотный катализ, чтобы перевести плохо уходящую группу OH в хорошо уходящую H_2O .

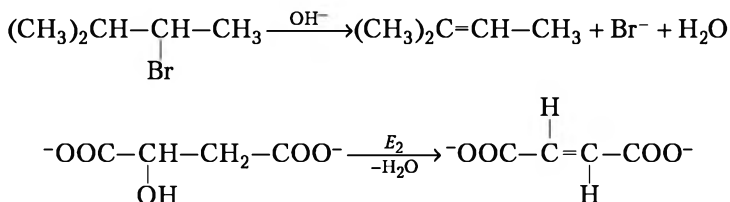
На схеме приведен пример конкуренции реакций замещения и элиминирования:



На соотношение продуктов реакций элиминирования и замещения оказывает влияние ряд факторов:

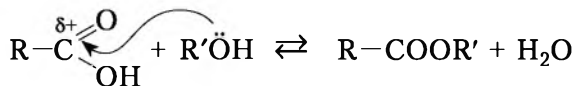
- структура субстрата (алкильные заместители атома углерода стабилизируют образующуюся двойную связь — элиминирование преобладает);
- размер атакующих частиц (чем больше размер нуклеофила, тем выше доля реакции элиминирования);
- природа растворителя (уменьшение полярности растворителя приводит к преобладанию элиминирования).

В случае несимметричного строения субстрата реакции элиминирования подчиняются следующему правилу — *водород отщепляется от менее гидрогенизированного атома углерода*:

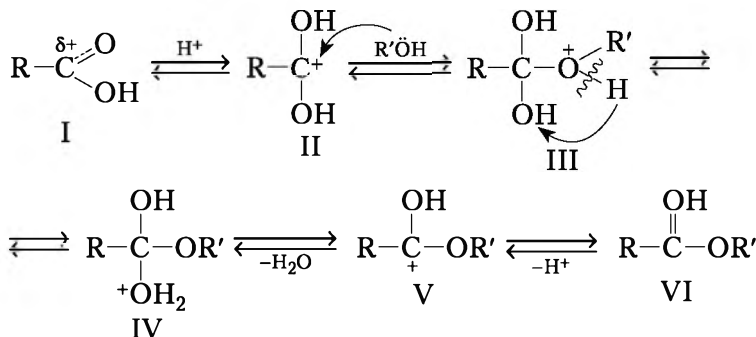


Замещение при ненасыщенном атоме углерода. Реакции $S_N(sp^2)$ характерны для карбоновых кислот, сложных эфиров, тиоэфиров и других

функциональных производных карбоновых кислот. Одна из наиболее важных реакций этого типа — реакция этерификации:



Реакция является обратимой. Стрелкой показано направление атаки нуклеофила — молекулы спирта ROH на электрофильный центр, представленный sp^2 -гибридизованным атомом углерода ($\text{C}^{\delta+}$). Данную реакцию можно рассматривать и как реакцию ацилирования спирта, т.е. введения ацильного заместителя:



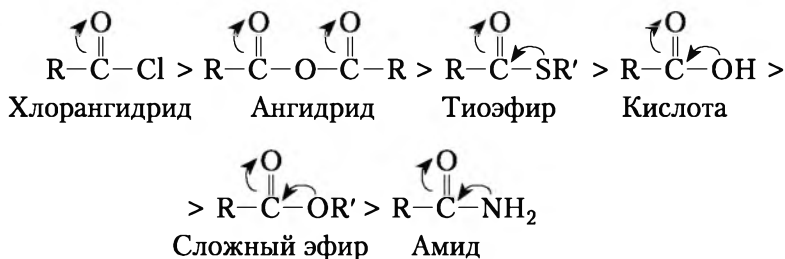
Реакция этерификации протекает с заметной скоростью только в условиях проведения кислотного катализа. Каталитическая функция кислоты заключается в усилении электрофильного центра ($\text{C}^{\delta+} \rightarrow \text{C}^+$), поскольку атакующий спирт $\text{R}'\text{OH}$ представляет собой слабый нуклеофил. Образование карбокатиона происходит за счет присоединения протона к атому кислорода карбонильной группы, нуклеофильность которого выше, чем атома кислорода гидроксильной группы. Атом углерода карбоксильной группы исходной кислоты характеризуется более слабыми электрофильными свойствами, чем атом углерода в сформированном карбокатионе. Это и объясняет способность карбокатиона присоединять такой слабый нуклеофил, как спирт. Далее происходят атака нуклеофила и его присоединение (структура III) с образованием катиона, положительный заряд которого сосредоточен на атоме кислорода, образование хорошо уходящей группы H_2O при протонировании $-\text{OH}$ (структура IV) и ее отщепление с образованием карбокатионной частицы V, которая стабилизируется путем возврата протона H^+ (депротонирования). Таким образом, осуществляются возврат катализатора и образование конечного продукта — сложного эфира VI.

С использованием изотопного метода было установлено, что при образовании сложного эфира из карбоновой кислоты и спирта молекула воды образуется за счет гидроксила карбоксильной группы и атома водорода OH-группы спирта:



Ацилирующая способность карбоновых кислот и их функциональных производных в реакциях замещения различна. Ацилирующая активность соединения тем выше, чем сильнее электрофильность реакционного центра, т.е. чем больше дефицит электронов (δ^+) на атоме углерода и чем стабильнее уходящая группа.

Ацилирующая активность уменьшается в ряду



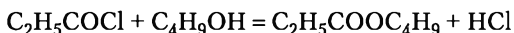
Все ацильные заместители, кроме хлора в хлорангидриде, служат электронодонорами за счет преобладания положительного мезомерного эффекта ($+M > -I$); особенно сильно выражены донорные свойства группы $-\text{NH}_2$. В случае атома хлора, наоборот, преобладает отрицательный индуктивный эффект ($-I > +M$), и, следовательно, он является электроноакцептором, увеличивая эффективный заряд (δ^+) на атоме углерода. Галогенид-ион представляет собой наиболее хорошо уходящую группу.

Пример 11.6

В нашем распоряжении имеются пропионовая кислота и ее хлорангидрид. Выберем вещество с большей ацилирующей способностью и приведем схему реакции ацилирования бутанола.

Решение. Сравним ацилирующую способность предложенных соединений. В молекуле пропионовой кислоты гидроксильная группа $-\text{OH}$ в результате $+M$ -эффекта снижает величину частичного положительного заряда на карбонильном атоме углерода, тогда как в молекуле хлорангидрида атом хлора за счет $-I$ -эффекта способствует увеличению частичного положительного заряда. Таким образом, хлорангидрид пропионовой кислоты обладает более высокой ацилирующей способностью, чем пропионовая кислота.

Реакция ацилирования бутанола



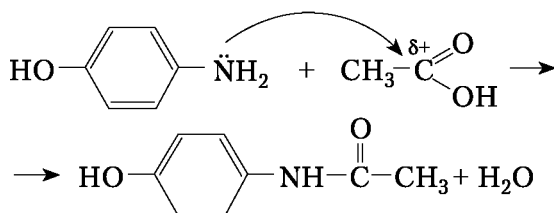
Задание 11.3

В вашем распоряжении имеются бензамид, бензойная кислота и хлорангидрид бензойной кислоты. Выберите более активное вещество для получения изопропилбензоата и приведите схему реакции.

Помимо ацилирования спиртов (О-ацилирования) карбоновые кислоты и их функциональные производные могут ацилировать тиолы (S-ацилирование) и амины (N-ацилирование). Реакции играют важную роль в процессах метаболизма.

Карбоновые кислоты и их производные вступают в реакции ацилирования аминов с образованием N-ацилпроизводных аминов. Так, продуктом

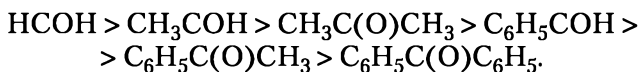
взаимодействия уксусной кислоты с пара-аминофенолом (нуклеофилом) является пара-ацетидамофенол (парацетамол) — лекарственный препарат с выраженным обезболивающим и жаропонижающим действием:



Реакции нуклеофильного присоединения. Присоединение обогащенного электронами нуклеофила к атому углерода возможно при условии его значительной электронодефицитности, поэтому главной мишенью нуклеофильного присоединения являются карбонильная группа и ее положительно поляризованный атом углерода $\text{>C}^{\delta+}=\text{O}$.

Реакции характерны для альдегидов и кетонов из-за большого положительного заряда на электрофильном реакционном центре.

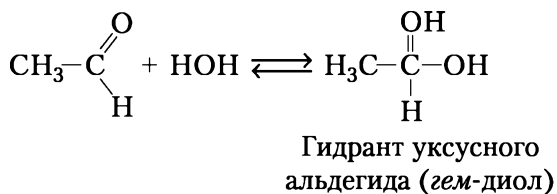
Чем выше эффективный положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы, тем легче протекает взаимодействие с нуклеофильными реагентами. Величина положительного заряда на атоме углерода зависит не только от смещения электронов в сторону атома кислорода, но и от имеющихся групп, связанных с карбонилем, поэтому реакционная способность в реакциях нуклеофильного присоединения уменьшается в ряду



Электроноакцепторные группы увеличивают эффективный положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы и облегчает протекание реакции нуклеофильного присоединения:



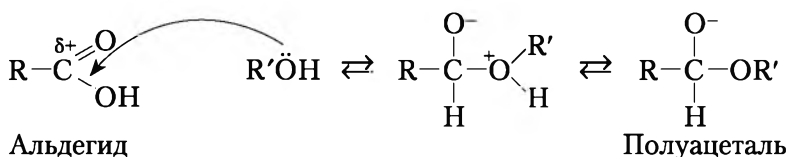
Реакции нуклеофильного присоединения к карбонильным соединениям многообразны и идут с участием различных нуклеофилов, даже таких слабых, как молекула H_2O . Так, водные растворы низших альдегидов содержат продукты присоединения воды к карбонильной группе:



Присоединение спиртов ROH и тиолов RSH . Альдегиды взаимодействуют со спиртами с образованием полуацеталей, являющихся неустойчивыми соединениями. При попытке выделить их из раствора в обычных

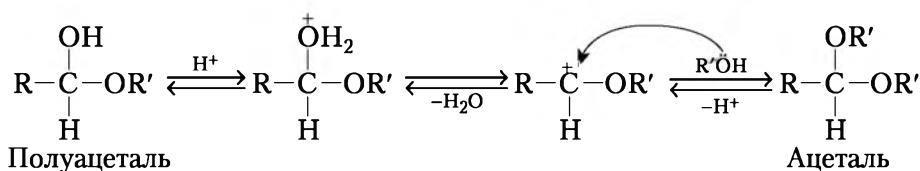
условиях равновесие реакции (реакция образования полуацетала легко обратима) смещается в сторону образования исходного альдегида. Стабилизировать ацетали можно введением электроноакцепторных заместителей.

Схема реакции следующая:

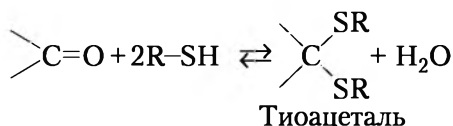


В отличие от полуацеталей ацетали — продукты присоединения еще одной молекулы спирта к полуацеталу — очень устойчивы и могут быть легко выделены. Их образование — обратимая реакция, катализируемая кислотами и протекающая в безводной среде. Ацетали очень легко гидролизуются до исходного альдегида разбавленными водными растворами кислот — равновесие смещается влево. Устойчивость ацеталей и легкость их гидролиза позволяют использовать их для защиты карбонильных соединений при действии окисляющих или восстанавливающих реагентов.

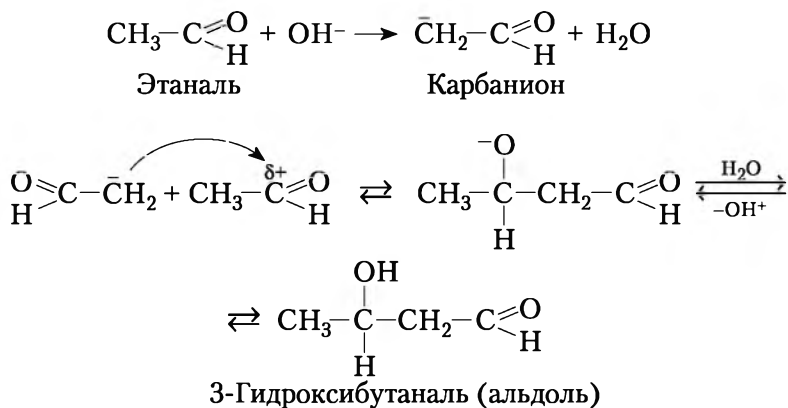
Образование ацетала происходит по схеме



Тиолы — гораздо более сильные нуклеофилы, чем спирты, поскольку атом серы менее электроотрицателен и легче поляризуем (является более мягким) по сравнению с кислородом. Следовательно, неподеленная электронная пара слабее удерживается атомом серы и более доступна для образования связи с другими атомами. В связи с этим образование тиоацеталей происходит при взаимодействии как с альдегидами, так и с кетонами по механизму, аналогичному рассмотренному выше. Тиоацетали более устойчивы по сравнению с ацеталами. Схема реакции следующая:



Альдольная конденсация. Карбанион, полученный при действии водного раствора щелочи на альдегид, является нуклеофилом и может присоединяться к группе C=O другой молекулы альдегида с образованием гидроксиальдегида (альдоля). Такая реакция A_N называется альдольной конденсацией, например:



В щелочной среде альдоли способны образовывать новые карбанионы (структура I), которые затем либо атакуют молекулу исходного альдегида (A_N) с образованием низкомолекулярных полимеров, либо отщепляют воду (E), образуя α,β -ненасыщенные альдегиды с p,π -сопряженной системой связей (структура II). Такие реакции элиминирования получили название *кетоновой конденсации*:




Присоединение азотсодержащих соединений. Азотсодержащие соединения проявляют нуклеофильные свойства за счет амид-иона NH_2 , присоединяясь к альдегидам и кетонам.

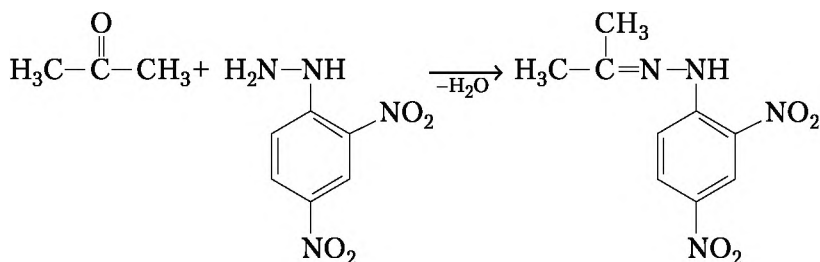
Азотсодержащие нуклеофилы $\text{NH}_2\text{-X}$, участвующие в реакции, приведены в табл. 11.5.

Таблица 11.5

Нуклеофильные реагенты $\text{H}_2\text{N-X}$ в реакциях нуклеофильного присоединения-отщепления ($A_N\text{-E}$)

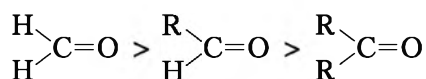
X	Реагент	Продукты реакции
-R	Амины	Имины (основания Шиффа)
-OH	Гидроксиламин	Оксимы
-NH ₂	Гидразин	Гидразоны
-HN- 	Фенилгидразин	Фенилгидразоны

Как гидроксилламин, так и фенилгидразин и особенно его 2,4-динитропроизводные — классические примеры реагентов для превращения жидких альдегидов и кетонов в их кристаллические производные. Так, в реакции ацетона с 2,4-динитрофенилгидразином образуется ярко-желтый осадок 2,4-динитрофенилгидразон ацетона:



Реакции такого типа используют не только для качественного обнаружения карбонильных соединений, но и для их количественного выделения из смеси, так как образующиеся продукты — кристаллические вещества.

Необходимо отметить, что обратимость реакций — особенность нуклеофильного присоединения к группе $\text{C}=\text{O}$. На положение равновесия и скорость таких реакций существенно влияет структура карбонильного соединения, прежде всего за счет стерических эффектов заместителей: по мере увеличения размера заместителей (а также размера атакующего нуклеофила) реакции протекают труднее. Электронные эффекты заместителей также оказывают влияние: электронодонорные алкильные группы уменьшают положительную поляризацию карбонильного атома углерода, затрудняя тем самым нуклеофильную атаку; действие электроноакцепторных заместителей противоположно, поскольку они стабилизируют образующийся в ходе реакции интермедиат. Влиянием обоих факторов объясняется большая по сравнению с кетонами реакционная способность альдегидов в реакциях A_N :



Реакционная способность ароматических альдегидов значительно ниже, чем алифатических, что связано с делокализацией электронов как в исходном альдегиде, так и в образующемся интермедиате.

На смещение равновесия в реакциях с N-нуклеофилами (A_N-E) также оказывает влияние pH среды; легче всего реакции протекают в узком диапазоне оптимальных значений $\text{pH} = 4 \div 5$.

Пример 11.7

Проанализируем реакционную способность пропаналя и пропанона в реакциях нуклеофильного присоединения.

Решение. Имеем $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{O}$ — пропаналь, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ — пропанон.

Сравним величину частичного положительного заряда на карбонильном атоме углерода в рассматриваемых соединениях. В молекуле пропанона благодаря

+I-эффекту двух метильных заместителей электрофильность реакционного центра оказывается сниженной по сравнению с электрофильностью реакционного центра молекулы пропаналя, в которой присутствует один алкильный заместитель.

Также в молекуле пропанола из-за присутствия двух алкильных заместителей снижается пространственная доступность реакционного центра для атаки нуклеофильным реагентом по сравнению с пропаналем. Таким образом, делаем заключение, что в реакциях нуклеофильного присоединения большей активностью будет обладать пропаналь.

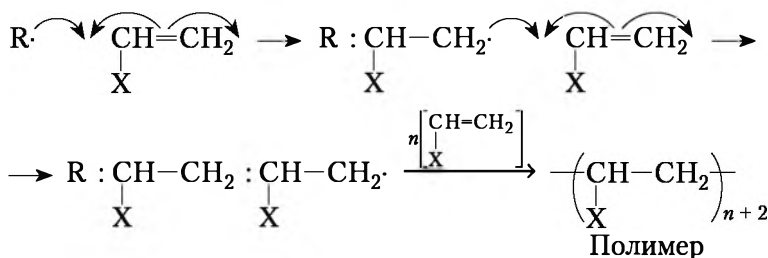
Задание 11.4

Проанализируйте реакционную способность в реакциях нуклеофильного присоединения следующих пар веществ: а) ацетофенон, бензальдегид; б) бензальдегид, п-аминобензальдегид; в) пентаналь, пентанон.

11.8. Радикальные реакции

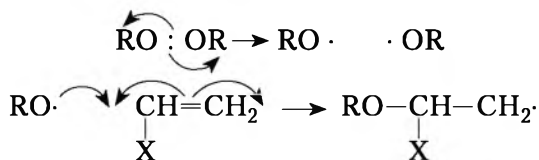
Важнейшей реакцией радикального присоединения и наиболее изученной является винильная полимеризация. Объясняется это тем, что винильная полимеризация лежит в основе большого числа процессов промышленного производства полимеров, в частности полимеров на основе акриловой иметакриловой кислот и их сложных эфиров, особенно метилметакрилата, широко применяемых в качестве конструкционных и клинических материалов в медицине.

Общая схема винильной полимеризации для соединений $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ (R^\cdot — радикальный реагент) имеет вид



Механизм реакции полимеризации включает три этапа.

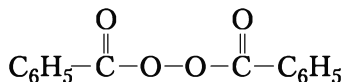
1. Иницирование:



В процессе иницирования происходит гомолитическое расщепление (гомолиз) связи в инициаторе — специально вводимом в мономер вещество, способном иницировать реакцию полимеризации.

Гомолизу способствует действие ультрафиолетового света, присутствие иницирующих радикалов или проведение реакции в газовой фазе. В каче-

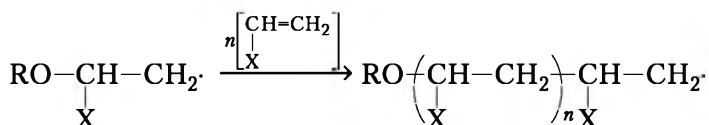
стве источника радикалов часто используют органические пероксиды (RO–OR), например перекись бензоила



и др., поскольку их гомолитическое расщепление происходит в относительно мягких условиях.

Пероксиды часто образуются самопроизвольно при медленном окислении ненасыщенных соединений на воздухе, поэтому в процессе хранения мономеров происходит спонтанная полимеризация и образуются смолистые вещества. Для того чтобы предотвратить такую нежелательную полимеризацию, в смесь мономеров вводят небольшое количество ингибиторов, которые легче реагируют с радикалами, чем мономер, что позволяет удалять радикалы из сферы реакции. В качестве таких ловушек радикалов используют гидрохинон, различные производные фенолов, ароматические амины — все они ингибируют аутоокисление и называются *антиоксидантами*. Для начала полимеризации и нейтрализации ингибитора вводят избыток инициатора полимеризации.

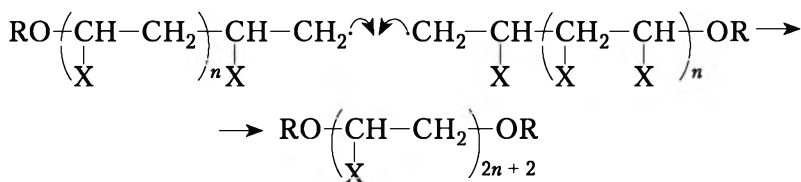
2. Рост цепи:



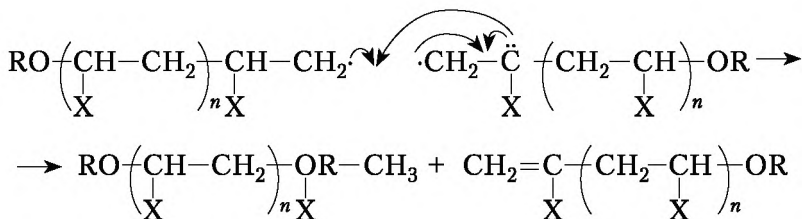
На стадии роста цепи новые молекулы мономера присоединяются к растущей полимерной цепи. Стадия роста цепи обычно протекает чрезвычайно бурно, и в ней участвуют тысячи мономерных молекул:



или

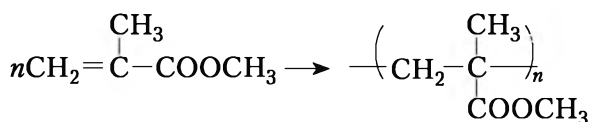


или



3. Обрыв цепи. Терминация — один из видов столкновений, приводящих к обрыву полимерной цепи. Такие столкновения могут происходить между растущей полимерной цепью и иницирующим радикалом (первая реакция) или между двумя растущими молекулами полимера (вторая реакция). Первый путь менее вероятен, так как все иницирующие радикалы RO расходуются на ранних стадиях реакции. При столкновении двух радикалов происходит спаривание двух электронов (по одному от каждого радикала) и образуется связь. Такой процесс носит название *димеризации* (вторая реакция). В некоторых случаях, когда димеризация затруднена стерическими факторами, при столкновении двух радикалов может происходить отщепление H одним радикалом от β -углеродного атома другого (третья реакция); в результате один алкильный радикал получает атом водорода — происходит присоединение, а другой радикал теряет его — происходит элиминирование. Такой процесс называют *диспропорционированием*.

В соответствии с рассмотренным механизмом AR происходит, например, полимеризация метилметакрилата:



Свойства полимера зависят от длины полимерной молекулы и в большей степени от относительной доли входящих в состав продукта молекул разной длины. Длина же, а значит, и молекулярная масса полимерных цепей зависят от природы мономера и условий полимеризации.

Вопросы и задания для самостоятельной работы

11.1. Перечислите объекты исследования биоорганической химии.

11.2. Приведите классификацию органических соединений.

11.3. Приведите правила систематической номенклатуры ИЮПАК. Напишите формулу углеводородов, которым соответствуют следующие названия: 3,3,5,5-тетраметилгептин-1, 2,5-диметилгексен-2, 2-метилгексадиен-1,3, гексатриен-1,3,5, 4,6-диметил-3-этилоктен-1.

11.4. Перечислите функциональные группы в порядке увеличения старшинства и соответствующие им классы соединений. Для предложенных соединений составьте формулы, выделите функциональные группы и определите принадлежность к конкретному классу органических соединений: 2-оксогептандиовая кислота, 2-амино-3-фенилбутановая кислота, 2-амино-3-этилоктаналь, 2,6-диаминогексановая кислота.

11.5. Перечислите виды изомерии органических соединений. Приведите примеры различных видов изомерии. Составьте формулы всех изомеров состава C_8H_{18} , $C_5H_{12}O$, $C_3H_6O_2$.

11.6. Приведите типы реакций, которые наиболее характерны в органической химии.

11.7. Какие реагенты называют нуклеофилами и электрофилами? Приведите примеры.

11.8. Обоснуйте проявления индуктивного и мезомерного эффектов. Приведите примеры функциональных групп, обеспечивающих отрицательный и положительный индуктивный и мезомерный эффекты. Ответьте, одинаковое ли влияние (электроно-донорное или электроноакцепторное) оказывает гидроксильная группа в молекулах пропанола, крезол и бензилового спирта. Укажите вид и знак электронных эффектов гидроксильной группы в этих веществах и обозначьте эффекты графически.

11.9. Приведите примеры реакций электрофильного присоединения (A_E) для алкенов, алкинов, сопряженных систем. Оцените реакционную способность в реакциях электрофильного присоединения для следующих веществ: этен, пропен, метилпропен.

11.10. Приведите примеры реакций электрофильного замещения (S_E) в случае нитрования, галогенирования, алкилирования. Составьте уравнения реакций электрофильного замещения на примере реакций алкилирования и галогенирования ксилола и кумола.

11.11. Рассмотрите влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей на скорость и направление электрофильных реакций.

11.12. Приведите примеры реакций нуклеофильного замещения (S_{N1} и S_{N2}) при насыщенном и ненасыщенном атоме углерода. Рассмотрите причины различной ацилирующей способности функциональных производных карбоновых кислот.

11.13. Приведите примеры реакций нуклеофильного присоединения (A_N) спиртов, тиолов, азотсодержащих соединений. Сравните реакционную способность в реакциях нуклеофильного присоединения ацетальдегида и бензальдегида.

11.14. Приведите примеры реакций радикального присоединения. Рассмотрите механизм реакции полимеризации метилметакрилата.

Глава 12

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕПОЛИМЕРНОГО ХАРАКТЕРА

Изучив содержание главы 12, студент должен:

знать

- номенклатуру и строение веществ, относящихся к биологически активным органическим соединениям неполимерного характера;
- классификацию веществ, относящихся к биологически активным органическим соединениям неполимерного характера;
- особенности протекания химических реакций с участием поли-, гетерофункциональных соединений и гетероциклических веществ;
- виды стереоизомерии для веществ, относящихся к биологически активным органическим соединениям неполимерного характера;

уметь

- определять наличие центров хиральности по формулам биологически активных органических соединений неполимерного характера;
- прогнозировать продукты реакций с участием веществ, относящихся к поли-, гетерофункциональным соединениям и гетероциклам;
- приводить схемы специфических реакций хелатообразования в ряду поли- и гетерофункциональных соединений;

владеть навыками

- выбора условий, способствующих проведению реакций с участием веществ, относящихся к поли- и гетерофункциональным соединениям;
 - анализа природы веществ изучаемых классов.
-

12.1. Классификация и общая характеристика свойств

Подавляющее большинство органических веществ, участвующих в процессах метаболизма, представляют собой соединения с двумя и более функциональными группами. Такие соединения принято классифицировать следующим образом:

- 1) полифункциональные (табл. 12.1), в молекулах которых содержатся две (или более) одинаковые функциональные группы;
- 2) гетерофункциональные (табл. 12.2, 12.3), в молекулах которых содержатся две (или более) различные функциональные группы;
- 3) гетерополифункциональные, в молекулах которых содержатся две (или более) одинаковые функциональные группы и дополнительная (другая) функциональная группа (наиболее важные классы соединений — многоосновные гидроксикислоты и полигидроксикарбонильные соединения (углеводы) рассмотрены далее).

Таблица 12.1

Полифункциональные соединения

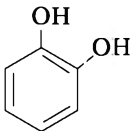
Класс соединения	Функциональная группа	Примеры	
		Формула	Тривиальное название
Многоатомные спирты	–ОН	$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$	Этиленгликоль
Многоатомные фенолы	–ОН		Пирокатехин
Многоосновные кислоты: – алифатические		$\text{HOOC}-\text{COOH}$ $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Щавелевая Малоновая
– ароматические	–COOH	$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ (орто-)	Фталевая
Диамины	–NH ₂	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Этилендиамин

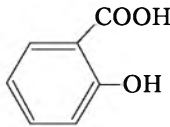
Таблица 12.2

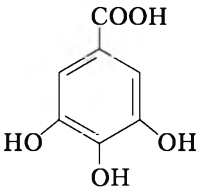
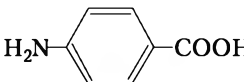

Гетерофункциональные соединения алифатического ряда

Класс соединений	Функциональные группы	Примеры	
		Формула	Тривиальное название
Гидроксикислоты	–COOH, –ОН	$\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	Яблочная кислота
Оксокислоты	–COOH, C=O	$\text{O}=\text{CH}-\text{COOH}$ $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOH}$	Глиоксальная кислота Ацетоуксусная кислота
Аминокислоты	–COOH, –NH ₂	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$	Глицин Аланин
Аминоспирты	–ОН, –NH ₂	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Коламин

Таблица 12.3

Гетерофункциональные соединения ароматического ряда

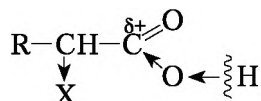
Класс соединений	Функциональные группы	Примеры	
		Формула	Тривиальное название
Гидроксикислоты	–COOH, –ОН		Салициловая кислота

Класс соединений	Функциональные группы	Примеры	
		Формула	Тривиальное название
			Галловая кислота
Аминокислоты	$-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$		<i>n</i> -Аминобензойная кислота
Амиоспирты	$-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$		<i>n</i> -Аминофенол

Среди поли- и гетерофункциональных соединений наиболее широко в природных объектах представлены соединения с кислородсодержащими группами (гидроксильной, карбонильной, карбоксильной) и соединения, содержащие аминогруппу.

Наличие нескольких функциональных групп в молекуле оказывает значительное влияние на химические свойства соединений, приводя, с одной стороны, к усилению или ослаблению реакционной способности соединений, а с другой — к появлению нехарактерных для монофункциональных соединений специфических свойств. Именно такие специфические свойства гетерофункциональных соединений лежат в основе их биологического действия, обеспечивая биологическую активность.

Большинство функциональных групп являются электроноакцепторами и обладают отрицательным индуктивным эффектом, вследствие чего влияют прежде всего на кислотно-основные и нуклеофильно-электрофильные свойства соединений. На примере гетерофункционального соединения, содержащего карбоксильную группу, рассмотрим электронное влияние двух электроноакцепторных групп ($-\text{X}$ и $-\text{COOH}$) друг на друга:



где $\text{X} = -\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}$, $-\text{CN}$ и др.

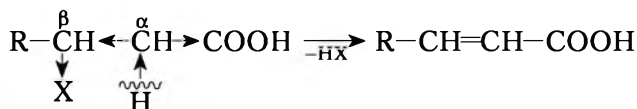
Присутствие заместителя X приводит к увеличению эффективного положительного заряда ($+\delta$) на атоме углерода группы $-\text{COOH}$, следствием чего является:

1) формирование усиленного электрофильного центра ($\text{C}^{\delta+}$) и облегчение протекания нуклеофильных реакций по сравнению с монофункциональными соединениями, в данном случае с карбоновыми кислотами;

2) значительная поляризация связи $\text{O}-\text{H}$ карбоксильной группы и, следовательно, легкость отщепления протона (показано волнистой линией),

т.е. усиление кислотных свойств; в связи с этим кислотность гидрокси-, оксо-, галоген- и дикарбоновых кислот выше, чем соответствующих незамещенных кислот;

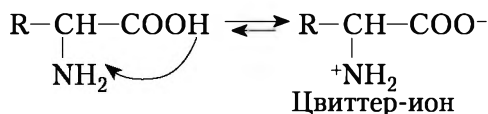
3) высокая подвижность α -атома водорода и легкость его отщепления; следовательно, реакции элиминирования, особенно для гетерофункциональных соединений с β -положением электроноакцепторных заместителей, значительно облегчаются:



где $\text{X} = -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}, -\text{NH}_2, -\text{OH}, -\text{SH}$ и др.;

4) дополнительная поляризация связи $\text{C}-\text{C}$ между α -атомом углерода и карбоксильной группой, что приводит к значительному облегчению реакций декарбоксилирования, играющих важную роль в процессах обмена веществ (ферментативное декарбоксилирование оксокислот, α -аминокислот).

Таким образом, дополнительное введение кислотных групп ($-\text{OH}, -\text{SH}, -\text{COOH}$) в соединение обеспечивает усиление кислотных свойств, а накопление основных ($-\text{NH}_2$) групп — к усилению основных свойств. Гетерофункциональные вещества, включающие одновременно кислотную ($-\text{COOH}$) и основную ($-\text{NH}_2$) группы, обладают амфотерными свойствами. К примеру, специфическая растворимость аминокислот (большинство аминокислот достаточно хорошо растворимо в воде и практически нерастворимо в спирте и диэтиловом эфире, что указывает на солеобразный характер этих веществ) является наиболее ярким проявлением одновременного присутствия amino- и карбоксильной групп в одной молекуле, благодаря чему аминокислоты принадлежат к амфотерным электролитам (амфолитам). В водных растворах и в кристаллическом состоянии за счет переноса протона с кислотной группы (донор) на основную (акцептор протона) аминокислоты существуют преимущественно в форме внутренних солей — цвиттер-ионов:



12.2. Гидроксикислоты

Гидроксикислоты — органические соединения, в молекулах которых содержатся функциональные группы двух типов: гидроксильная и карбоксильная. К гидроксикислотам относятся гидроксикарбоновые, гидроксидикарбоновые, гидрокситрикарбоновые, дигидроксикарбоновые, дигидроксидикарбоновые кислоты и т.д., а также фенолкарбоновые кислоты.

Гидроксикислоты проявляют химические свойства, характерные для каждой из присутствующих в молекуле функциональных групп. Для гидрок-

сикислот характерны типичные реакции карбоновых кислот: ионизация карбоксильной группы, солеобразование, этерификация, получение производных; также гидроксикислотам свойственны типичные реакции спиртов, протекающие по гидроксильной группе: ацилирование, нуклеофильное замещение на атом галогена, окисление.

Характерные реакции с участием гидроксикислот на примере молочной кислоты демонстрирует рис. 12.1.

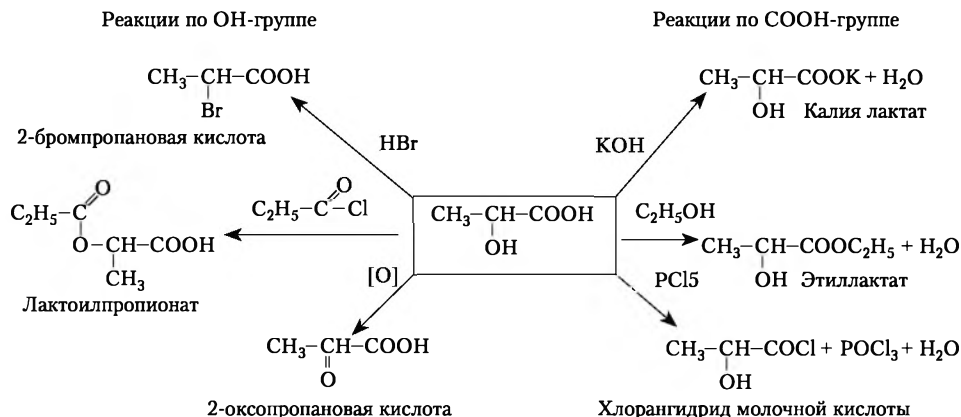
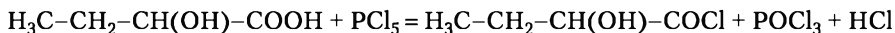


Рис. 12.1. Характерные реакции с участием молочной кислоты

Пример 12.1

Приведем схему превращения α -гидроксималяной кислоты в хлорангидрид α -гидроксималяной кислоты.

Решение. Получение галогенангидридов осуществляют взаимодействием веществ, содержащих карбоксильную группу, с такими реагентами, как пентахлорид фосфора PCl_5 , трихлорид фосфора PCl_3 , тионилхлорид SOCl_2 , трибромид фосфора PBr_3 . Реакция по карбоксильной группе с указанными реагентами протекает последовательно: на первой стадии происходит образование смешанного ангидрида, на второй — нуклеофильное замещение у атома углерода карбоксильной группы под действием хлорид-иона. Рассмотрим превращение α -гидроксималяной кислоты в хлорангидрид α -гидроксималяной кислоты под действием пентахлорида фосфора:



Задание 12.1

Приведите схему взаимодействия гликолевой кислоты со следующими реагентами: а) водным раствором натрия гидроксида; б) 1 молем этилового спирта.

Задание 12.2

Приведите схему взаимодействия яблочной кислоты с уксусным ангидридом.

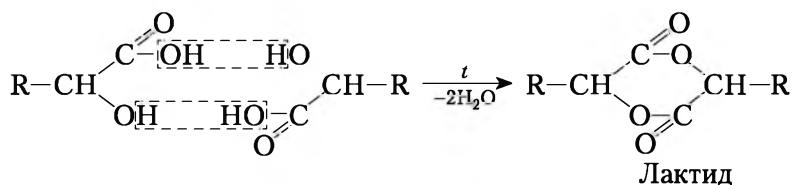
Задание 12.3

Используя в качестве исходного вещества салициловую кислоту, составьте реакции, в результате которых могут быть получены вещества, широко применяемые в медицине в качестве противовоспалительных и жаропонижающих средств: а) ацетилсалициловая кислота; б) метилсалицилат; в) фенолсалицилат; г) салициламид.

Кроме того, гидроксикислоты проявляют нехарактерные для монофункциональных соединений специфические свойства. Наличие в молекуле электрофильного центра ($-\text{COOH}$) и нуклеофила ($-\text{OH}$) приводит к атаке последнего и протеканию реакции нуклеофильного замещения (S_N) с образованием циклических сложных эфиров (в случае гидроксикислот).

Это взаимодействие в зависимости от расположения функциональных групп может протекать внутри- или межмолекулярно.

α -Гидроксикислоты. При близком расположении функциональных групп реакция дегидратации проходит межмолекулярно, при этом α -гидроксикислоты при нагревании в результате межмолекулярной этерификации образуют циклические сложные эфиры — лактиды (от лат. *acidum lacticum* — молочная кислота):

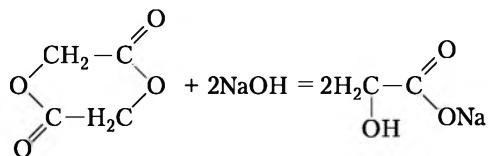


Как сложные эфиры лактиды при кипячении с водой или растворами щелочей легко гидролизуются с образованием исходных гидроксикислот.

Пример 12.2

Приведем схему взаимодействия лактида гидроксипропановой кислоты с водным раствором щелочи.

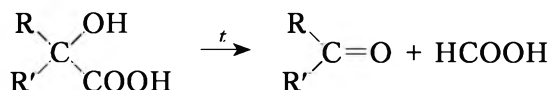
Решение. Лактид гидроксипропановой кислоты представляет собой внутренний сложный эфир, способный гидролизоваться при нагревании с растворами щелочей:



Задание 12.4

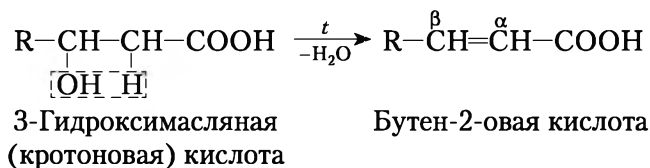
Приведите схему взаимодействия лактида α -гидроксимасляной кислоты с водным раствором щелочи.

α -Гидроксикислоты при нагревании в присутствии минеральных кислот расщепляются на карбонильные соединения (альдегиды или кетоны) и муравьиную кислоту:

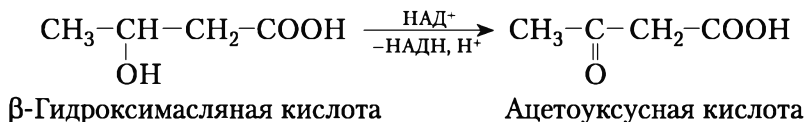


β -Гидроксикислоты. Для β -гидроксикислот наиболее характерны реакции элиминирования (E), протекающие при незначительном нагре-

вании или под действием минеральных кислот, в результате чего образуются α , β -ненасыщенные карбоновые кислоты. Реакция дегидратации β -гидроксикислот протекает по схеме



Большую роль в метаболизме гидроксикислот играют реакции окисления, приводящие к образованию соответствующих оксокислот, например:



В условиях организма окисление гидроксикислот осуществляется в виде производных кофермента А (тиоэфиров) при участии кофермента НАД⁺ в качестве окислителя.

γ -Гидроксикислоты. Значительная удаленность функциональных групп друг от друга в молекуле (в γ - и δ -положении) способствует возможности осуществления внутримолекулярной реакции дегидратации. Такое протекание реакций является более выгодным энергетически, поскольку приводит к замыканию термодинамически устойчивых пяти- и шестичленных циклических соединений; кроме того, внутримолекулярной реакции дегидратации способствует сближенность в пространстве функциональных групп за счет нелинейной конформации молекулы. В результате реакций дегидратации образуются циклические продукты — циклические эфиры лактоны:



По номенклатуре ИЮПАК лактоны, полученные в результате внутримолекулярной этерификации из алифатических гидроксикислот, называют, добавляя суффикс «-олид» к названию углеводорода с тем же числом атомов углерода. Цифрой обозначают место замыкания цикла, начиная нумерацию от карбонильного атома углерода. К примеру, представленный выше γ -бутиролактон получает систематическое название 4-бутанолид.

Реакции циклизации также имеют большое значение для полифункциональных соединений, при этом сохраняется общая закономерность: при близком расположении функциональных групп преобладает межмолекулярный механизм реакций, а при удаленном — внутримолекулярный. Так, глутаровая и фталевая кислоты при нагревании образуют циклические ангидриды:

12.3. Аминокислоты

Аминокислоты — производные углеводов, в молекулах которых содержатся карбоксильные группы $-\text{COOH}$ и аминогруппы. Аминокислоты проявляют химические свойства, характерные для каждой присутствующей функциональной группы. Характерные реакции аминокислот по карбоксильной группе аналогичны указанным реакциям для гидроксикислот. Следует отметить, что получение хлорангидридов и ангидридов непосредственно из аминокислот обычно невозможно, поскольку в реакцию вступает и аминогруппа. Получение подобных продуктов возможно с предварительной защитой аминогруппы (обычно ацилированием), после чего получают хлорангидриды N-ациламинокислот. Реакции аминокислот по аминогруппе (солеобразование при взаимодействии с минеральными кислотами, реакции нуклеофильного присоединения к карбонильным соединениям) приводятся на примере аминокислоты — валина (рис. 12.2).

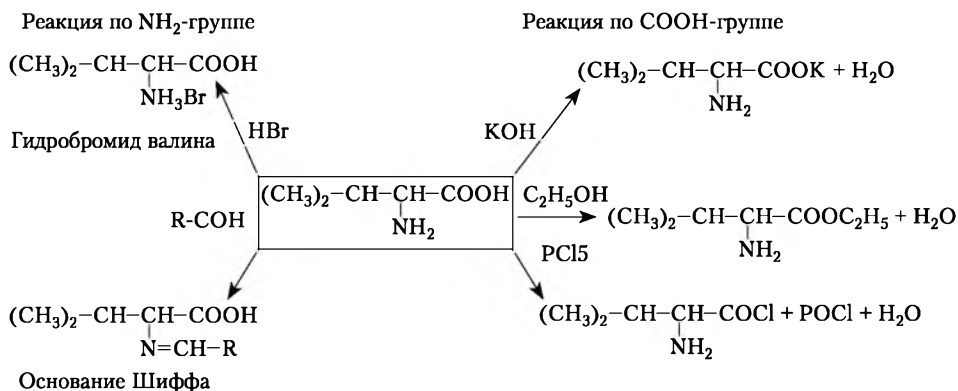


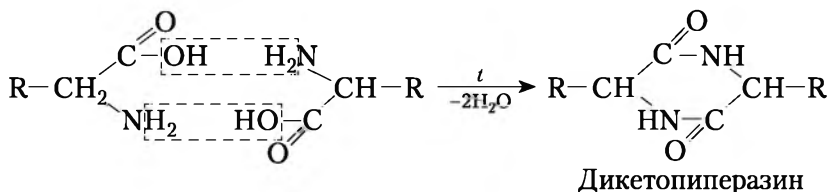
Рис. 12.2. Характерные реакции с участием аминокислоты — валина

Реакции с одновременным участием карбоксильной и аминогруппы. Одновременным присутствием в одной молекуле карбокси- и аминогруппы обусловлены некоторые специфические реакции, характерные для аминокислот:

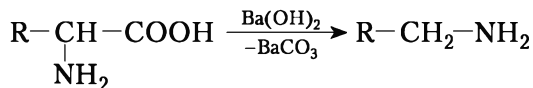
- образование внутренних солей;
- образование амидной (пептидной) связи, как межмолекулярной, так и внутримолекулярной;
- специфический распад аминокислот под действием окислителей.

Образование пептидной связи подробно рассмотрено в гл. 13.

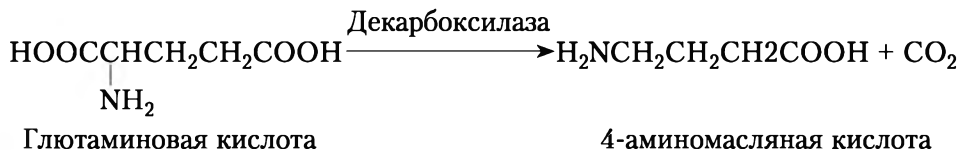
При близком расположении функциональных групп происходит межмолекулярное взаимодействие, типичное для α -аминокислот, которые в этих условиях (при незначительном нагревании) образуют внутренние циклические амиды, называемые дикетопиперазинами:



α -Аминокислоты при нагревании (в присутствии гидроксида бария) подвергаются декарбоксилированию:



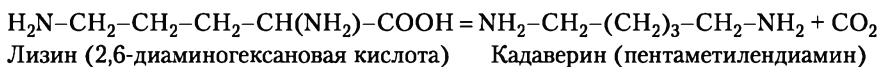
Следует отметить, что в организме подобные реакции (реакции ферментативного декарбоксилирования) осуществляются в присутствии фермента декарбоксилазы и кофермента пиридоксальфосфата. Например, декарбоксилирование глутаминовой кислоты приводит к образованию γ -аминомасляной (4-аминомасляной) кислоты:



Пример 12.4

Приведем схему реакции декарбоксилирования лизина. Назовем вещества.

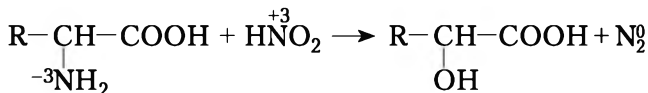
Решение. α -аминокислоты содержат у одного и того же атома углерода две электроакцепторные группы, что обеспечивает легкость протекания реакции декарбоксилирования:



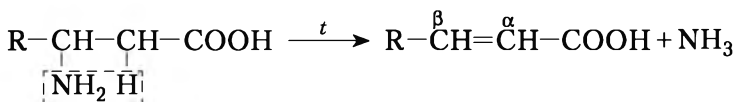
Задание 12.7

Приведите схему реакции декарбоксилирования гистидина.

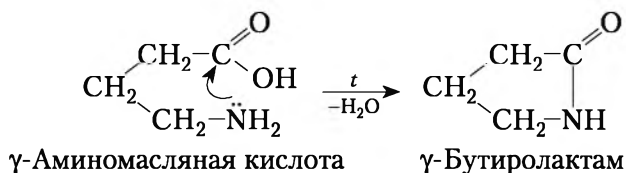
α -Аминокислоты подвергаются окислительному дезаминированию при действии азотистой кислоты. Эта реакция положена в основу волюмометрического определения содержания азота и количества аминогрупп в аминокислотах (метод Ван-Слайка). Замерив объем выделившегося в реакции азота и сопоставив этот объем с навеской аминокислоты, высчитывают процентное содержание азота в веществе и через него — число аминогрупп:



Реакция неокислительного дезаминирования β -аминокислот осуществляется при нагревании до 200°C с образованием α , β -ненасыщенных кислот по схеме



Очень легко циклические амиды — лактамы образуют γ -аминокислоты:

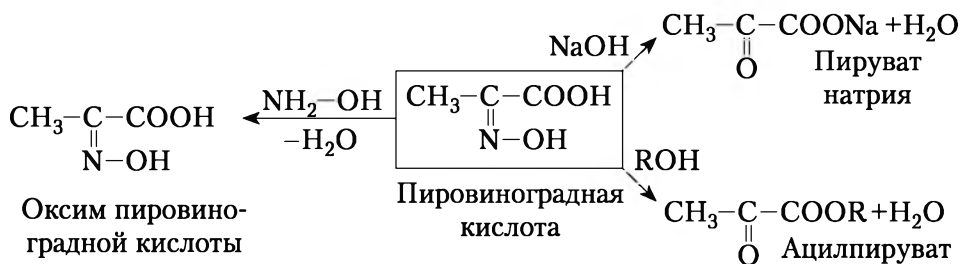


12.4. Оксокислоты

Оксокислоты — производные карбоновых кислот, в углеводородном фрагменте которых два атома водорода при одном атоме углерода замещены на оксогруппу $=\text{O}$.

Если оксогруппа связана со вторичным атомом углерода, то подобные производные представляют собой кетокислоты, а если оксогруппа связана с первичным атомом углерода, то альдегидокислоты.

В названиях альдегидо- и кетокислот наличие карбонильной группы обозначают префиксом «оксо-». Впрочем, для оксокислот, принимающих участие в биохимических циклах в живых организмах, широко используются традиционно сложившиеся в биохимической литературе названия — ацетоуксусная, кетоглутаровая и др. Оксокислоты проявляют химические свойства, характерные для каждой из присутствующих в молекуле функциональных групп. Примеры реакций по карбоксильной группе — солеобразование, этерификация; по карбонильной группе — нуклеофильное присоединение азотсодержащих соединений с образованием азометиновых производных — оксимов, гидразонов, иминов и др. Реакции, характерные для пировиноградной кислоты, демонстрирует схема

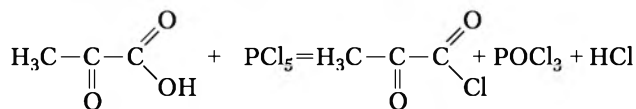


Карбоксильная и карбонильная группы активируют друг друга в химических реакциях. Следовательно, оксоединения более реакционноспособны по сравнению с соответствующими монофункциональными (карбоновыми кислотами и альдегидами или кетонами). Особенно заметно такая взаимная активация проявляется при близком расположении функциональных групп, в результате чего происходит взаимное усиление электрофильных свойств атомов углерода карбонильной и карбоксильной групп и, как следствие, усиление их реакционной способности при взаимодействии с нуклеофилами.

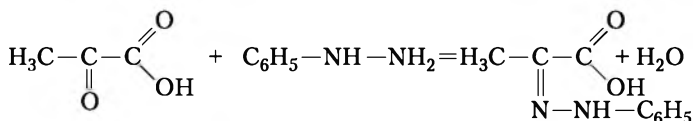
Пример 12.5

Приведем схемы реакций получения следующих производных пировиноградной кислоты: хлорангидрида, фенилгидразона, гидразона, семикарбазона.

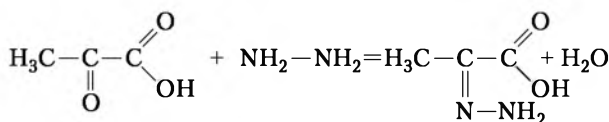
Решение. Хлорангидрид:



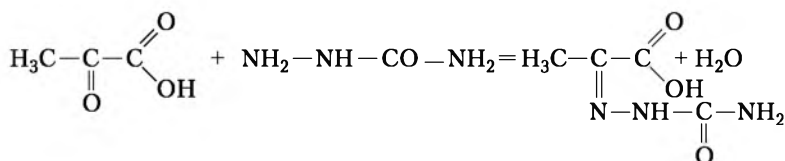
Фенилгидразон:



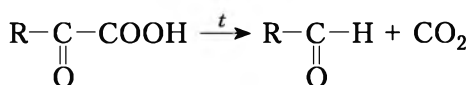
Гидразон:



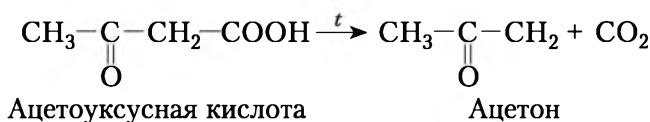
Семикарбазон:



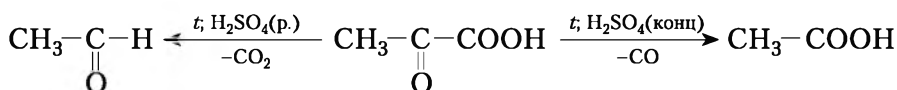
α - и β -Оксокислоты легко вступают в реакции декарбоксилирования с образованием соответствующих карбонильных соединений:



Так, ацетоуксусная кислота разлагается уже при комнатной температуре с образованием ацетона:



Под действием разбавленных минеральных кислот α -оксокислоты подвергаются декарбоксилированию, нагревание с концентрированной серной кислотой приводит к декарбонилированию, т.е. отщеплению оксида углерода(II):



12.5. Аминоспирты и аминифенолы

Аминоспирты (аминоалкоголи) — производные углеводов, в молекулах которых один атом водорода замещен на аминогруппу, а другой — на спиртовой гидроксил.

Важнейшие представители аминоспиртов — это 2-аминоэтанол (коламин, β-этаноламин) и его производные. Коламин является структурным звеном кефалинов. Получить коламин можно при обработке аммиаком оксида этилена (оксирана) или при взаимодействии этиленimina (азиридина) с водой.

Пример 12.6

Напишем схему взаимодействия оксида этилена и аммиака. Назовем продукт реакции и приведем схему взаимодействия продукта реакции с азотистой кислотой.

Решение. Имеем

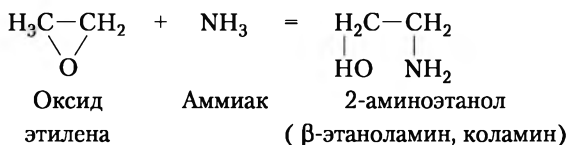
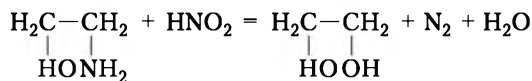
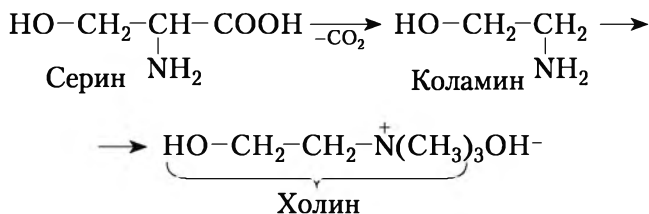


Схема взаимодействия коламина с азотистой кислотой следующая:

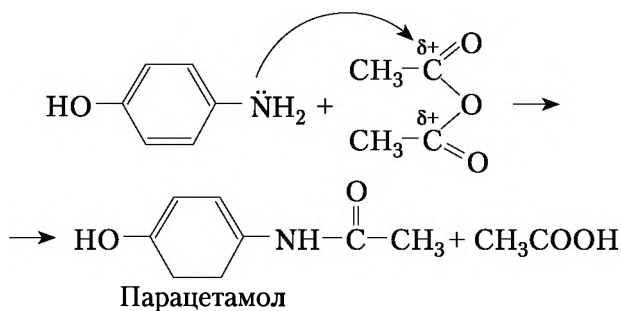


Коламин образуется в организме в результате декарбоксилирования природной α-аминокислоты серина, затем при полном алкилировании аминогруппы коламина образуется холин (гидроксид (2-оксиэтил)триметиламмония):



Все три вещества (серин, коламин и холин) являются структурной основой фосфолипидов (см. гл. 13) — компонентов клеточных мембран. Важнейшая роль в функционировании живых организмов принадлежит сложному эфиру холина и уксусной кислоты — ацетилхолину, действующему в качестве переносчика нервного возбуждения (нейромедиатора).

Реакция ацилирования *n*-аминофенола позволяет получить его N-ацильные производные, обладающие выраженным противовоспалительным и жаропонижающим действием, например:



Некоторые представители гетерофункциональных соединений, выполняющих важные биохимические функции и применяемые в медицинской практике, представлены в табл. 12.4.

Таблица 12.4

Некоторые представители гетерофункциональных соединений, их функции в организме и использование в медицине

Соединение	Функции и использование
HOCH_2COOH Гидроксиэтановая (гликолевая) кислота	Простейшая из гидроксикислот, является составной частью сока незрелого винограда и сахарного тростника. Используется в качестве основного ингредиента составов для проведения химического пилинга в косметологии
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ 2-гидроксипропановая (молочная) кислота	Содержится в прокисшем молоке, квашеных продуктах, образуясь в результате молочнокислого брожения сахаристых веществ. Является промежуточным продуктом гликолиза. Накапливается в мышечной ткани. Соли-лактаты находят применение в медицине: кальция лактат применяют как источник ионов кальция и в качестве анти-аллергического средства, алюминия лактат предупреждает кровотечение из десен
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ Гамма-гидроксимасляная кислота	Натриевую соль (гамма-гидроксibuтират натрия) используют в качестве снотворного средства, а также как неингаляционное наркотическое средство в анестезиологической практике
$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ Гидроксibuтандиовая (яблочная) кислота	Содержится в незрелых яблоках, плодах рябины и барбариса. В цикле Кребса L-яблочная кислота образуется при гидратации фумаровой кислоты и затем под действием кофермента НАД ⁺ окисляется в щавелевоуксусную кислоту
$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ 2,3-диоксibuтандиовая (винная) кислота	D(+)-винная кислота в свободном состоянии и в форме кислой калийной соли накапливается в винограде, соль осаждается при переработке винограда на вино

Соединение	Функции и использование
	в виде винного камня. Смешанная калиево-натриевая соль винной кислоты известна под названием сегнетовой соли и применяется для приготовления реактива Фелинга. При смешивании равных количеств право- и левовращающих винных кислот образуется виноградная кислота
$\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ 2-оксипропан-1,2,3-трикарбоновая (лимонная) кислота	В значительных количествах накапливается в плодах citrusовых растений, а также в винограде, крыжовнике. Лимонная кислота играет определяющую роль в процессах обмена веществ (цикл лимонной кислоты). Соль натрия цитрат применяют для консервации (предупреждение свертывания) крови в виде 4–5%-ного раствора
$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$ 3-окси-2-фенилпропановая (троповая) кислота	Встречается в виде сложного эфира в алкалоиде атропин, широко применяемого в глазной практике благодаря способности расширять зрачок
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{COOH}$ 2-оксопропановая (пировиноградная) кислота	Является важнейшим промежуточным веществом в метаболизме углеводов и белков, а также одним из промежуточных продуктов молочнокислого и спиртового брожения. Впервые получена Берцелиусом дегидратацией винной кислоты
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOH}$ 3-оксобутановая (ацетоуксусная) кислота	Образуется в результате β -окисления при метаболизме жирных кислот. Наряду с ацетоном выделяется в мочу при сахарном диабете
$\text{HOOC}\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOH}$ Оксобутандиовая (щавелевоуксусная) кислота	Образуется в цикле трикарбоновых кислот как продукт окисления яблочной кислоты
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ 2-оксибензойная (салициловая) кислота	В виде сложных эфиров является составной частью некоторых эфирных масел. Используется для получения красителей и применяется как антисептик. Ее натриевая соль обладает бактерицидным и бактериостатическим действием и поэтому используется для консервирования пищевых продуктов. Также служит лекарственным средством для лечения суставного ревматизма. Широкое применение в медицинской практике находят эфиры салициловой кислоты: метиловый эфир используется как ароматизирующее вещество и противоревматическое средство; фениловый эфир (салол) применяется как мягкий антисептик для дезинфекции мочевых путей. Ацетилсалициловая кислота применима в качестве анальгетика и антипиретика

Соединение	Функции и использование
3,4,5-триоксибензойная (галловая) кислота	Встречается в чернильных (дубильных) орешках, листьях чая и дубовой коре. Некоторые танины, применяемые как дубильные вещества, представляют собой гликозиды галловой кислоты. Свободная галловая кислота получается гидролизом последних
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 4-аминобутановая кислота (гамма-аминомасляная) кислота, аминолон	Образуется в организме при декарбоксилировании глутаминовой кислоты, принимает участие в обменных процессах, осуществляемых в головном мозге, выполняет функцию нейромедиатора. Оказывает нейротропное действие. Показаниями для ее применения являются ослабление памяти, атеросклероз мозговых сосудов, нарушение мозгового кровообращения и т.д. Важное значение для медицины имеет лактам ГАМК (пирролидон-2), производные которого применимы как эффективный заменитель плазмы крови
$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$ 6-аминогексановая (ε-аминокапроновая) кислота	Проявляет гемостатическое (кровоостанавливающее) действие
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ <i>n</i> -аминобензойная кислота	В медицине используют сложные эфиры этой кислоты (новокаин, анестезин и др.) как местноанестезирующие средства
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ <i>n</i> -аминофенол	Является субстанцией для синтеза анальгезирующих, противовоспалительных средств — фенаcetина и парацетамола
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 2-аминоэтанол (коламин)	Структурный компонент сложных липидов, образуется в организме при декарбоксилировании серина. Производное коламина димедрол оказывает противоаллергическое и слабое снотворное действие

12.6. Реакции комплексообразования

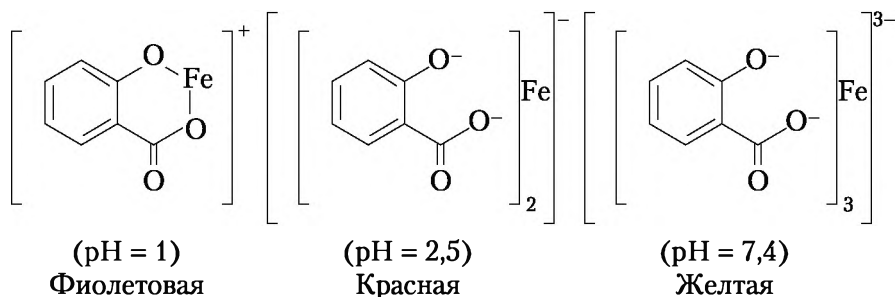
Поли- и гетерофункциональные соединения с α -расположенными функциональными группами выступают в роли бидентатных или полидентатных лигандов (см. параграф 6.4) при взаимодействии с ионами *d*-переходных металлов с образованием внутрикомплексных соединений — хелатов. *Хелатообразованием* называют процесс возникновения дополнительных нековалентных связей в тех структурах, в которых атом водорода (или металла), связанный ковалентной связью, ориентирован между двумя электронодонорными фрагментами одной и той же молекулы, предоставляющими данному атому водорода (или металла) дополнительное электронное облако.

При этом электронодонорные фрагменты поли- или гетерофункционального соединения как бы захватывают атом водорода (или металла) подобно клешней, что и стало причиной названия данных структур.

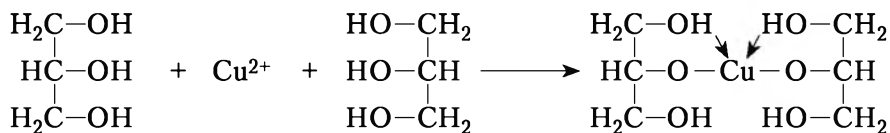
Хелатообразование наиболее часто происходит с участием атомов металлов с недозаполненными внутренними электронными оболочками — Fe, Cu, Ni, Co, Mn, Mg и т.д. Поэтому хелатирование часто применяют для выделения ионов данных металлов из смесей, а также с целью их количественного определения. Кроме того, образование окрашенных соединений (вследствие возникновения хромофорных групп в виде протяженной системы сопряжения) позволяет применять хелатирование для идентификации как поли- и гетерофункциональных групп, так и ионов металлов.

К примеру, ион Fe^{3+} образует с ацетилацетоном енолят.

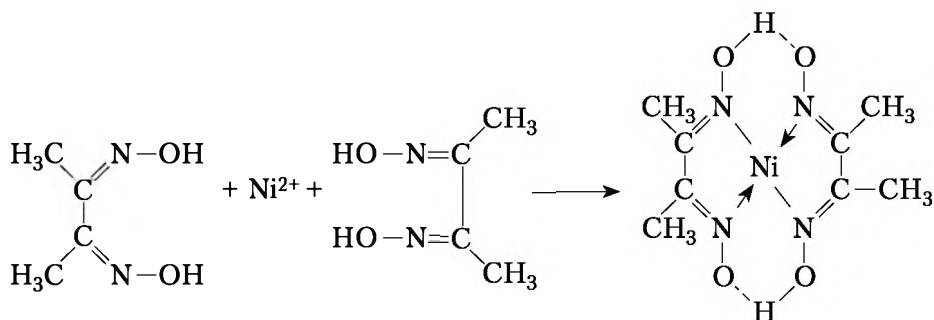
Формирование хелатной структуры данного енолята осуществляется за счет заполнения внутренней электронной оболочки атома железа электронным облаком сопряженных π -связей. Полученная таким образом сопряженная система, замкнутая с участием незаполненных внутренних орбиталей иона железа, обуславливает характерную красную окраску комплекса. Различную окраску в зависимости от pH среды имеют комплексные соединения иона железа(III) и салицилат-иона:



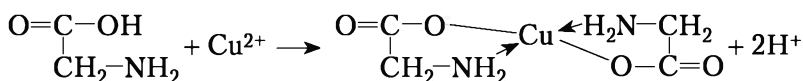
Голубой осадок гидроксида меди растворяется в глицерине с образованием прозрачного раствора глубокого синего цвета вследствие образования комплексного глицерата меди. В данном случае процесс хелатирования происходит вследствие заполнения внутренних орбиталей атома меди электронными облаками неподеленных электронных пар атомов кислорода:



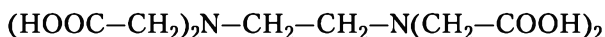
Полный оксим бутандиона-2,3 (диацетила) реагирует с ионами Ni^{2+} с образованием труднорастворимого комплекса красного цвета, в котором помимо двух ковалентных связей иона никеля с атомами азота возникают донорно-акцепторные связи с участием неподеленных электронных пар атомов азота, заполняющих внутренние орбитали атома металла. Диоксим диацетила используется для количественного определения ионов никеля, поэтому его называют реактивом Чугаева — по имени русского и советского химика Л. А. Чугаева, предложившего этот метод:



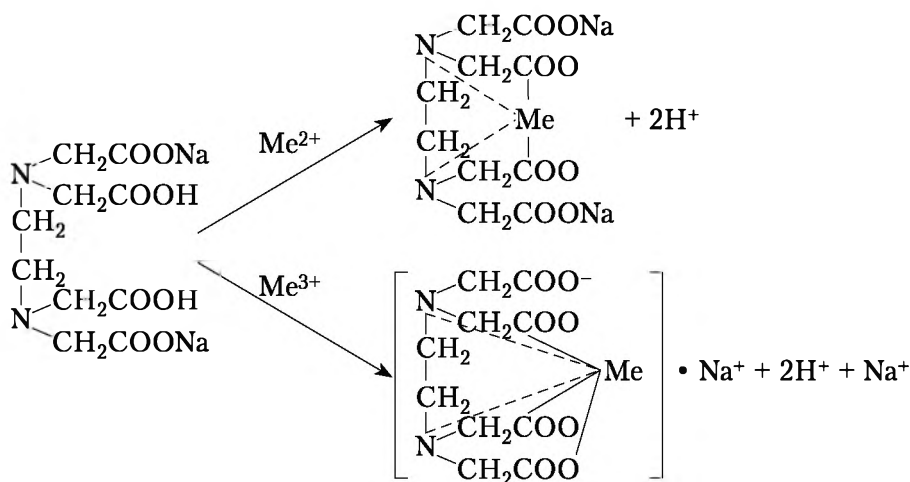
Реакции хелатообразования являются специфическим свойством поли- и гетерофункциональных веществ, чрезвычайно широко распространены и играют существенную роль в процессах метаболизма. Один из примеров — образование внутрикомплексной соли (глицината меди) при взаимодействии в растворе аминокислоты с солями меди(II) с образованием водорастворимого комплекса синего цвета:



Хелаты представляют собой устойчивые циклические комплексные соединения. Большинство ионов биометаллов в организме находятся в виде хелатных комплексов с органическими биолигандами. Важным примером служат соли гетерополифункционального соединения — этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА):



Динариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), или трилон Б, широко используется в количественном комплексном анализе. Метод основан на образовании прочных, растворимых в воде комплексов металлов с трилоном Б. ЭДТА является полидентатным лигандом и образует хелатные комплексы практически со всеми металлами, кроме щелочных:



Например, кальциевый комплекс $\text{CaH}_2\text{ЭДТА}$, называемый тетаценом, используется в медицинской практике в качестве антидота при отравлении парами ртути и другими токсичными тяжелыми металлами.

Задание 12.8

Составьте реакции взаимодействия с ионами меди глицерина, ацетилацетона, ЭДТА.

12.7. Гетероциклические соединения

12.7.1. Общая характеристика

Гетероциклические соединения — циклические органические соединения, включающие в цикл кроме атомов углерода один или несколько атомов других элементов (гетероатомов). Гетероциклы могут содержать любые из функциональных групп, поэтому многие свойства гетероциклов аналогичны свойствам соответствующих функциональных производных ациклического и карбоциклического рядов. Вместе с тем взаимное влияние гетероатомов, находящихся в составе кольца, друг на друга, а также влияние этих гетероатомов на присутствующие в структуре функциональные группы приводят к появлению существенных особенностей в химическом поведении гетероциклов, позволяющих выделить эти соединения в отдельный класс.

Гетероциклические системы лежат в основе структуры соединений многих классов биологически активных веществ, таких как дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК), рибонуклеиновые кислоты (РНК), многих лекарственных препаратов, а также алкалоидов. Последние представляют собой азотсодержащие гетероциклические соединения растительного происхождения, обладающие выраженным физиологическим действием. К ним относятся многие биологически-активные вещества, широко применяемые в медицинской практике: пахикарпин, кофеин, папаверин, морфин, атропин и др.

Согласно современной классификации гетероциклические соединения делят на три группы: предельные, непредельные и ароматические.

При классификации моноциклических гетероциклических соединений принимают во внимание следующие признаки:

- размеры циклов;
- насыщенность связей;
- природу и количество гетероатомов.

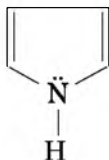
Размер цикла — это число атомов, участвующих в образовании циклической системы. Минимальный размер цикла равен трем, максимальный — семи. В соответствии с требованиями номенклатуры ИЮПАК в названии вещества размер цикла обозначают соответствующим суффиксом. Тип гетероатома определяется следующим образом: окс — (O), ти — (S), аз — (N), число одинаковых гетероатомов задается префиксами: ди-, три-, тетра- и т.д. Взаимное расположение гетероатомов указывают соответствующими цифрами. При этом нумерацию атомов в гетероцикле начинают от гетероатома; в случае если гетероатомов несколько и они различны, то нумерацию

начинают от старшего гетероатома в соответствии с последовательностью $O > S > N > P$. Молекулы гетероциклов могут содержать различные заместители. Известно также большое число систем, в которых гетероциклы конденсированы между собой и с другими ароматическими или гидроароматическими циклами.

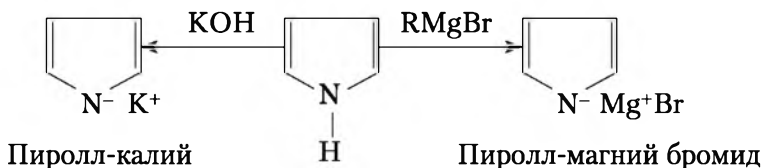
Наибольшее значение для организма имеют ароматические азотсодержащие гетероциклические соединения — сопряженные системы, содержащие атом (атомы) азота и удовлетворяющие критерию ароматичности.

Азотсодержащие ароматические гетероциклические системы можно подразделить на три группы.

1. π -Избыточные системы — молекулы с повышенной электронной плотностью внутри цикла. Это происходит, когда пара p -электронов атома азота вступает в сопряжение с π -электронами атомов углерода (ρ, π -сопряжение). В этом случае гетероатом является электронодонором, а повышение электронной плотности внутри цикла облегчает протекание реакций по механизму S_E (в α -положение к гетероатому). Соединения легко окисляются. Простейший пример π -избыточной гетероциклической системы — пиррол:

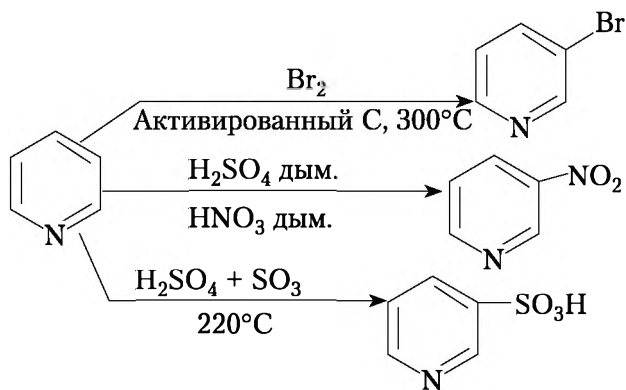


Электронодонорный атом азота, называемый пиррольным, является NH -кислотным центром. Пиррол проявляет свои кислотные свойства в реакциях с ионами металлов, образуя соответствующие соли (в приведенных далее формулах пиррол-калий и пиррол-магнийбромид):

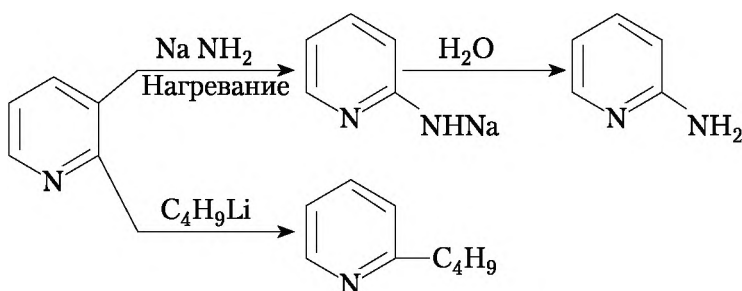


2. π -Дефицитные системы — гетероциклические системы, обладающие пониженной электронной плотностью внутри цикла. Простейшим представителем является пиридин. В данном случае в сопряжении с π -электронами атомов углерода участвует только один π -электрон атома азота, а электронодефицитное состояние обусловлено большей по сравнению с атомом углерода электроотрицательностью атома азота. В этом случае гетероатом является акцептором протона за счет пары электронов, не участвующей в сопряжении, и проявляет основные свойства (пиридиновый атом азота).

Электронодефицитное состояние ароматической системы приводит к затруднению реакции S_E (в β -положение к гетероатому), протекающих чрезвычайно медленно и требующих жестких условий:

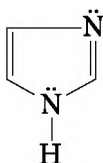


Снижение π -электронной плотности в кольце пиридина обуславливает возможность протекания реакций нуклеофильного замещения:



Соединения, содержащие пиридиновый цикл, с трудом окисляются, но легче восстанавливаются (гидрируются).

3. π -Амфотерные системы — наличие в молекуле двух гетероатомов приводит к неравномерному распределению электронной плотности. Так, в молекуле имидазола



наряду с π -избыточным центром (пиррольным атомом азота) имеется атом с высокой π -дефицитностью (пиридиновый атом азота) (табл. 12.5). Взаимное влияние двух отличающихся по природе гетероатомов проявляется в том, что неподеленная электронная пара пиррольного гетероатома сильнее вовлечена в образование ароматической π -сопряженной системы, чем у пиррола. Поэтому имидазол обладает выраженными кислотными свойствами: способен образовывать соли с щелочными и щелочноземельными металлами легче, чем пиррол, способен образовывать N-алкил- и N-ацилпроизводные. С другой стороны, сочетание в одной молекуле пиррольного и пиридинового атомов азота обуславливает амфотерные свойства, которые выражены слабо вследствие «слабости» кислотного

(–NH) и основного (N:) центров. Таким образом, не происходит полного переноса протона, как в случае аминокислот, однако возможно образование межмолекулярных водородных связей:

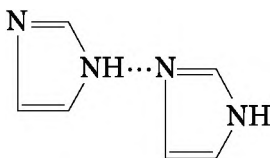


Таблица 12.5

Особенности строения и свойства π -избыточных и π -дефицитных гетероциклических систем

Характеристика	π -Избыточные системы	π -Дефицитные системы
Тип гетероатома	Пиррольный	Пиридиновый
Тип гибридизации гетероатома	sp^2	sp^2
Электронная конфигурация валентного энергетического уровня (фигурной скобкой показаны электроны, участвующие в гибридизации)	$\begin{array}{c} \downarrow \downarrow \downarrow \uparrow\downarrow \\ s \quad p_x \quad p_y \quad p_z \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \\ s \quad p_x \quad p_y \quad p_z \end{array}$
Число p -электронов, участвующих в формировании π -секстета	2	1
Энергия делокализации, кДж/моль	102,9	134,4

Ядро имидазола входит, в частности, в состав аминокислоты гистидина и продукта ее декарбоксилирования биогенного амина — гистамина.

Имидазол, а также другие соединения, содержащие атомы пиррольного и пиридинового типа в одном ядре (оксазол, тиазол, пиразол и др.), называют π -амфотерными гетероциклическими.

Пример 12.7

Рассмотрим электронную конфигурацию атома азота и приведем соответствие критериям ароматичности изохинолина.

Решение. Электронная конфигурация атома азота в составе изохинолинового гетероцикла — пиридиновый тип.

Рассмотрим критерии ароматичности.

1. Все атомы конденсированной системы изохинолина (бензпиридин) находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и расположены в одной плоскости.

2. В общую систему сопряжения вступают девять негибридизованных p -орбиталей атомов углерода и p -орбиталь атома азота, содержащих по одному электрону.

3. Суммарное число электронов, принимающих участие в образовании единого электронного облака, составляет 10, что удовлетворяет критериям ароматичности Хюккеля ($4n + 2 = 10$, где $n = 2$).

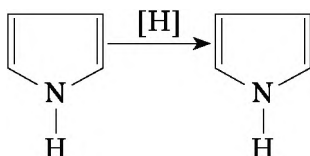
Задание 12.9

Рассмотрите электронную конфигурацию атома азота и приведите соответствие критериям ароматичности следующих гетероциклов: хинолин, пурин, индол.

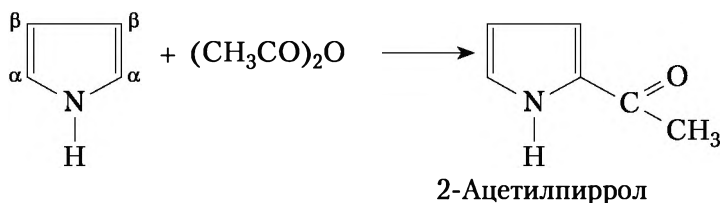
12.7.2. Химические свойства азотсодержащих ароматических гетероциклических соединений

Пиррол — гетероциклическое соединение, производные которого входят в структуру многочисленных веществ природного происхождения. Пиррол проявляет слабо выраженные кислотные свойства при взаимодействии с щелочными металлами (калием, натрием) и их амидами (NaNH_2 , KNH_2).

Пиррол восстанавливается в жестких условиях сильными восстановителями с образованием циклического амина — пирролидина, обладающего сильноосновными свойствами, способного образовывать устойчивые соли с кислотами:



При нагревании (без катализатора) пиррол легко ацилируется (ацилирование — реакция введения ацильной группы $\text{R}-\text{CO}$ (AcyI-) в органическую молекулу вместо атома водорода) при действии ангидридов и галогенангидридов кислот. Реакция идет по механизму S_E в наиболее реакционноспособное в пирроле α -положение:



2-Ацетилпиррол

Для пиррола характерно наличие ацидофобных свойств, т.е. пиррол крайне неустойчив в присутствии сильных минеральных кислот. Ацидофобность связана с присоединением протона, в большинстве случаев к α -углеродному атому, разрушением стабилизированной замкнутой сопряженной системы с вытекающим отсюда следствием — дальнейшими превращениями активной диеновой системы (олигомеризация, полимеризация). Введение электроноакцепторных заместителей (карбонильные группы, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$) резко снижает способность производных пиррола присоединять протон и тем самым снижает ацидофобность.

Пример 12.8

Попытаемся найти объяснение тому, что стабилизация вследствие циклического сопряжения падает в ряду: тιοфен > пиррол > фуран.

Решение. Электроотрицательность атома гетероэлемента возрастает в той же самой последовательности; это и ведет к снижению делокализации.

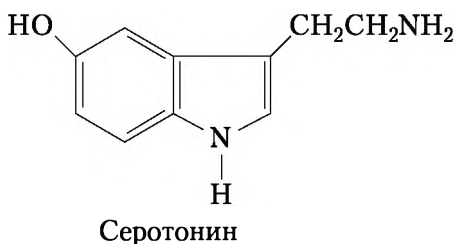
Пиррольное ядро входит в состав порфина, порфирина, билирубина, индола. Ядро пирролидина входит в состав природных соедине-

ний — алкалоидов, α-аминокислоты пролина, представляющего собой α-пирролидинкарбоновую кислоту:



Некоторые белки характеризуются высоким содержанием данной аминокислоты, например коллаген, относящийся к фибриллярным белкам соединительной и костной тканей, сухожилий и хрящей.

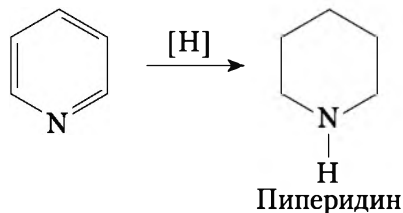
Химические свойства *индола* во многом аналогичны свойствам пиррола: он практически не обладает основными свойствами, проявляет ацидофобность, ведет себя как слабая NH-кислота, легко окисляется на воздухе. Индол достаточно активен в реакциях S_E , но более реакционноспособно β-положение гетероцикла. Ядро индола входит в состав природной аминокислоты триптофана, из которой он образуется в результате последовательно протекающих реакций гидроксилирования и декарбоксилирования. Биологически важное производное индола серотонин — медиатор возбуждения в центральной нервной системе, влияющий на тонус сосудов, увеличивающий количество тромбоцитов в крови:



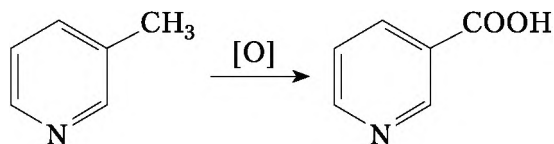
Задание 12.10

Объясните причины снижения основных свойств в ряду имидазол, пиридин, пиримидин. Составьте схемы реакций, доказывающих основные свойства этих соединений.

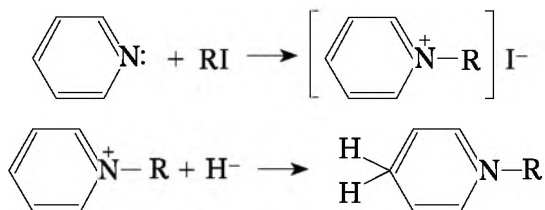
Пиридин — более сильное основание, чем пиррол, поскольку неподеленная пара электронов его атома азота не принимает участия в сопряжении. Он взаимодействует с кислотами с образованием солей пиридиния. Легко восстанавливается мягкими восстановителями — водородом на катализаторе и амидом натрия — с образованием сильноосновного пиперидина:



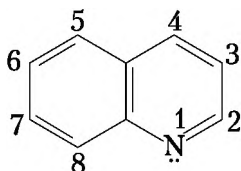
Пиридиновый цикл, как и бензольный, устойчив к действию окислителей, однако гомологи пиридина легко окисляются даже в мягких условиях. Так, при окислении β-пиколина (3-метилпиридина) образуется никотиновая кислота (витамин РР):



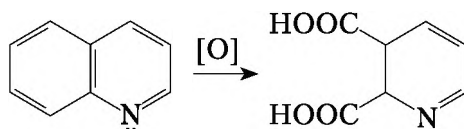
Ядра пиридина и пиперидина входят в состав витаминов (РР, группы В), анестетиков и т.д. Пиридиновый атом азота проявляет нуклеофильные свойства, реагируя с галогеналканами, при этом образуются алкилпиридиновые ионы, которые с такими сильными нуклеофилами, как гидрид-ион, дают четвертичные алкилпиридиновые соли. Реакция лежит в основе действия кофермента НАД⁺, содержащего замещенный катион пиридиния:



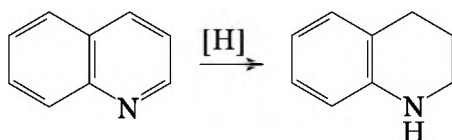
Химические свойства *хинолина*



во многом аналогичны свойствам пиррола. Он проявляет основной характер, при действии алкилгалогенидов образует четвертичные хинолиновые соли. Окислению легче подвергается бензольное ядро хинолина с образованием 2,3-пиридиндикарбоновой (хинолиновой) кислоты:



а восстановлению — пиридиновое, при этом образуется тетрагидрохиолин:



Реакции S_E для хинолина идут труднее, чем для бензола, но легче, чем для пиридина, и преимущественно в положении 5 и 8 бензольного ядра.

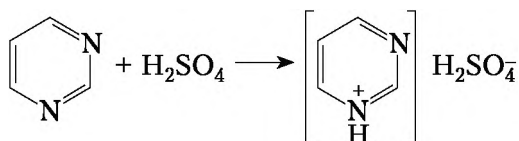
Задание 12.11

В качестве противомаларийного средства используется хинина сульфат. Напишите формулу данного соединения и отметьте основные центры в составе его молекулы, принимающие участие в солеобразовании.

Задание 12.12

Папаверина гидрохлорид используется в качестве спазмолитического средства. Приведите электронное строение основного центра, который принимает участие в образовании данной соли.

Сочетание в молекуле двух пиридиновых атомов азота приводит к увеличению дефицита электронов внутри цикла и еще большему по сравнению с пиридином понижению активности соединений в реакциях S_E , а также уменьшению их основности по сравнению с пиридином. Так, шестичленный гетероцикл с двумя пиридиновыми атомами азота — пиримидин — в реакции с серной кислотой образует соли только по одному атому азота:



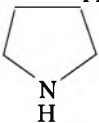
Производные пиримидина входят в состав ряда алкалоидов и сульфаниламидов.

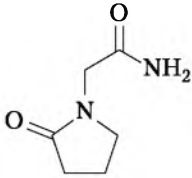
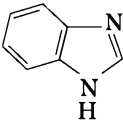
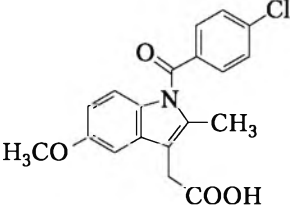
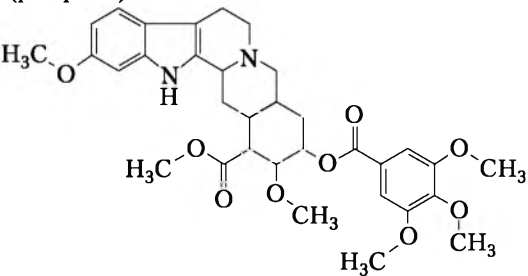
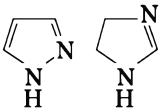
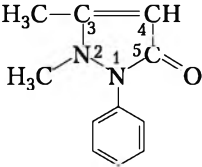
В состав нуклеиновых кислот входят гидроксипроизводные и аминокислотные производные пиримидина — урацил, цитозин, тимин (пиримидиновые основания) и аминокислотные производные пурина — аденин, гуанин (пуриновые основания). Производные пиримидина — барбитураты — обладают выраженным снотворным и противосудорожным действием. Гидроксипроизводные пурина (метилированные ксантины), особенно мочевиная кислота, являются продуктами метаболизма нуклеиновых кислот в организме.

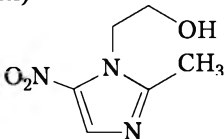
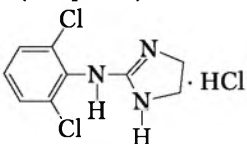
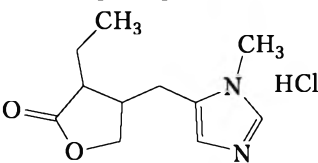

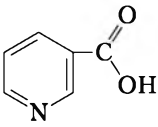
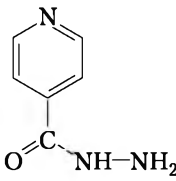
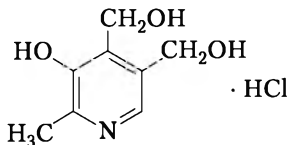
Основные гетероциклы и некоторые представители гетероциклических соединений, имеющих большое медико-биологическое значение, представлены в табл. 12.6.

Таблица 12.6

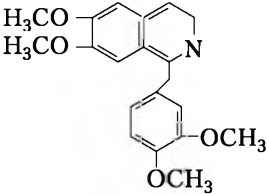

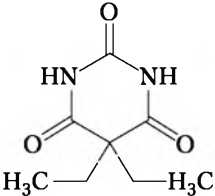
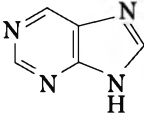
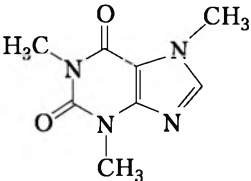
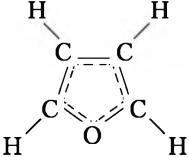
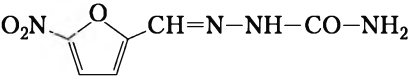
Некоторые представители гетероциклических соединений, их функции в организме и использование в медицине

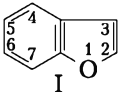
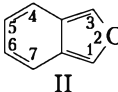
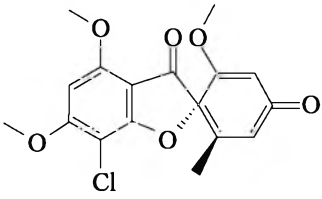
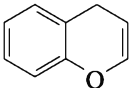
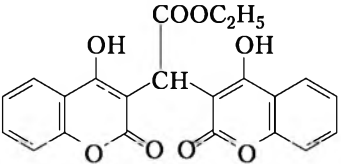
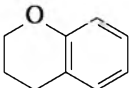
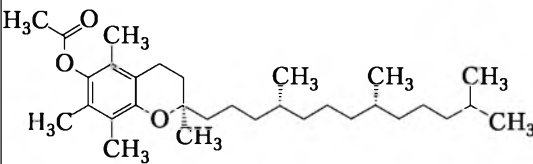
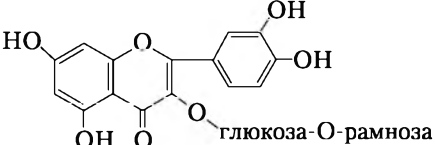
Соединение	Функции и использование
Производные пирролидина 	
2-(2-оксо-1-пирролидинил)ацетамид (пираретам, ноотропил)	Структурный аналог ГАМК, применяемый как психотропное


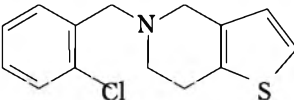
Соединение	Функции и использование
	<p>(ноотропное) средство при заболеваниях нервной системы, особенно связанных с нарушением обменных процессов мозга и с сосудистыми заболеваниями</p>
<p>Производные индола</p> 	
<p>1-(пара-хлорбензол)-5-метокси-2-метилиндол-3-уксусная кислота (индометацин)</p> 	<p>Одно из наиболее активных нестероидных анальгезирующих и противовоспалительных средств. Применяют для лечения заболеваний, связанных с воспалительными процессами</p>
<p>1-(11,17-диметокси-16-карбметокси-18-(3,4,5-триметоксибензоил)-оксиаллоохиимбан (резерпин)</p> 	<p>Алкалоид, производное аллоохиимбана, содержащий в структуре индольный цикл, выделен из корней тропического растения раувольфия змеиная. Применяют в медицинской практике в качестве нейролептического и гипотензивного средства</p>
<p>Производные пиразола и имидазола</p> 	
<p>1-фенил-2,3-диметил-пиразолон-5 (антипирин)</p> 	<p>Производные пиразола применяют в качестве болеутоляющих, жаропонижающих и противовоспалительных средств, которые назначают при головных болях, невралгиях, артритах и других заболеваниях</p>

Соединение	Функции и использование
<p>1-(в-оксиэтил)-2-метил-5-нитроимидазол (метронидазол)</p> 	Используется для лечения алкоголизма, как противопроtozoйное средство для лечения трихомонадоза
<p>2-(2,6-дихлорфениламино)-2-имидозалина гидрохлорид (клофелин)</p> 	Относится к числу гипотензивных средств и применяется при гипертониях разных форм
<p>Пилокарпина гидрохлорид</p> 	Редкий пример алкалоида с ядром имидазола, выделяемый из африканского растения <i>Pilocarpus jaborandi</i> , широко применяемый при лечении глазных заболеваний, в частности для снижения внутриглазного давления при глаукоме
<p>Производные пиридина</p> 	
<p>Пиридинкарбоновая-3 (никотиновая) кислота</p> 	Кислоту никотиновую и ее амид (никотинамид) применяют как витаминные препараты. Они являются специфическими противоаллергическими средствами, а также обладают сосудорасширяющим действием
<p>Гидразид изоникотиновой кислоты (изониазид)</p> 	У гидразида изоникотиновой кислоты и его производных обнаружена высокая противотуберкулезная активность
<p>2-метил-3-окси-4,5-ди-(оксиметил)-пиридина гидрохлорид (пиридоксина гидрохлорид)</p> 	К производным пиридина относится группа витаминов В ₆ , или оксиметилпиридиновых витаминов. Они в наибольшем количестве содержатся в дрожжах, неочищенных зернах злаков, печени трески и крупного рогатого скота, яичном

Соединение	Функции и использование
	желтке. Основным лекарственным веществом витаминов группы В ₆ является пиридоксина гидрохлорид, применяемый при токсикозах у беременных, различных видах паркинсонизма, хорее, пеллагре, острых и хронических гепатитах, некоторых кожных заболеваниях
Производные тропана 	
Тропиновый эфир <i>d,l</i> -троповой кислоты (атропин) 	Основным источником получения атропина служат корни скополии, где очень малые его количества содержатся совместно с гиосциамином и скополамином. Извлекают атропин и гиосциамин из растительного сырья органическими растворителями. Затем с помощью гидроксида натрия левовращающий гиосциамин превращают в рацемат-атропин. Атропина сульфат в малых дозах назначают при бронхиальной астме, спазмах кишечника, мочевых путей
Производные хинолина 	
6-метоксихинолил-(4)-(5-винилхиноклидил-(2))-карбинола дигидрохлорид (хинина дигидрохлорид) 	Важнейшим природным источником получения производных хинолина является хинная корка, содержащая 24 алкалоида. Получают хинную корку от различных видов хинного дерева, произрастающих в Южной Америке и культивируемых на острове Ява. Хинная корка известна как противомаларийное средство
Производные изохинолина 	
6,7-диметокси-1-(3,4-диметоксибензил)-изохинолина гидрохлорид (папаверина гидрохлорид)	Применяют папаверина гидрохлорид и его полусинтетический аналог дротаверина гидрохлорид

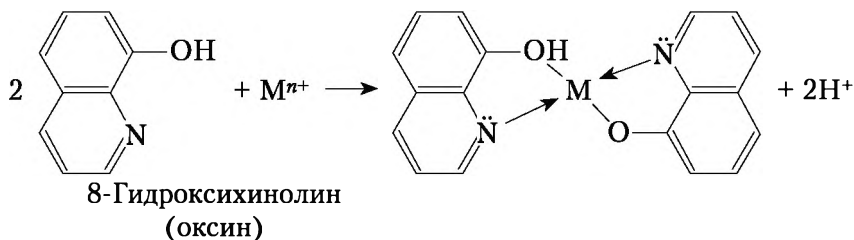
Соединение	Функции и использование
	<p>в качестве спазмолитических средств при спазмах кровеносных сосудов и гладкой мускулатуры органов брюшной полости, а также при бронхиальной астме</p>
<p>Производные пиридина</p> 	
<p>Производные барбитуровой кислоты (пиримидин-2,4,6-трион) 5,5-диэтилбарбитуровая кислота</p> 	<p>Барбитураты применяют как успокаивающие и снотворные средства</p>
<p>Производные пурина</p> 	
<p>1,3,7-ксантин (кофеин)</p> 	<p>Кофеин применяют в качестве стимулятора нервной системы, кардиотонического средства, при спазмах сосудов</p>
<p>Производные фурана</p> 	
<p>5-нитрофурурола семикарбазон (фурацилин)</p> 	<p>Фурацилин назначают наружно для лечения и предупреждения гнойно-воспалительных процессов и внутрь для лечения бактериальной дизентерии</p>

Соединение	Функции и использование
<p>Производные бензофурана</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>I</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>II</p> </div> </div>	
<p>7-хлор-2,4,6-триметокси-6-метилгризен-2-дион-34 (гризеофульвин)</p> 	<p>Гризеофульвин является фунгицидным средством, используемым для лечения больных дерматомикозами, вызванными патогенными грибами</p>
<p>Производные бензопирана</p> 	
<p>Этиловый эфир ди-(4-оксикумарил-3)-уксусной кислоты (неодикумарин)</p> 	<p>Неодикумарин является производным 4-оксикумарина и используется в качестве антикоагулянта непрямого действия, назначают препарат для лечения тромбозов</p>
<p>Производные хромана</p> 	
<p>Токоферола ацетат</p> 	<p>Источником получения токоферолов служит масло зародышей пшеницы или кукурузы. Применяют при заболеваниях нервно-мышечной системы, периферических сосудов, атеросклерозе, угрожающем аборте, нарушении функции половых желез у мужчин и других заболеваниях</p>
<p>3-рутинозид кверцитина (рутин)</p> 	<p>Рутин — флавоноид, обладающий Р-витаминной активностью, содержится в бутонах софоры японской, гречихе и других растениях, относится к группе капилляроукрепляющих средств</p>

Соединение	Функции и использование
Производные тиафена	
	
Тиклопидина гидрохлорид(тиклид) 	Применяют для профилактики тромбозов, в том числе после инфарктов, при тяжелом атеросклерозе и ишемических заболеваниях

12.7.3. Реакции комплексообразования

Многие гетероциклы, содержащие дополнительные функциональные группы, способны вступать в реакции комплексообразования, что находит применение при идентификации данных веществ, в методиках количественного определения, а также часто обуславливает их фармакологическую активность. Так, в основе бактерицидного действия соединений хинолинового ряда — 8-гидроксихинолина и его производных (энтеросептола, нитроксолина) — лежит их способность образовывать прочные хелатные комплексы с ионами металлов ($M^{n+} = Co^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}$ и др.), в результате этого происходит выведение микроэлементов, крайне необходимых для жизнедеятельности кишечных бактерий, например:



Важнейшую группу азотсодержащих природных веществ составляют тетрапиррольные соединения, называемые также полигетероциклическими системами типа порфина. К таким соединениям относятся гемоглобин (содержит ион Fe^{2+} , является переносчиком кислорода у млекопитающих; при биологическом окислении превращается в билирубиноиды — красящие вещества желчи), хлорофилл (красящее вещество высших растений; содержит ион Mg^{+}), витамин B_{12} , или цианкобаламин, ферменты группы цитохромов, ферменты каталаза (катализируют распад перекиси водорода) и пероксидаза (катализирует перенос кислорода от перекиси водорода к подлежащему окислению субстрату). Окраска всех вышеперечисленных соединений является следствием наличия хромофорной группы в виде протяженной системы сопряженных связей. Комплексообразователи и макроциклические лиганды тетрапиррольных соединений представлены в табл. 12.7.

Тетрапиррольные соединения

Соединения	Макроциклический лиганд	Комплексообразователь
Хлоропласты	Порфириновый цикл	Mg^{2+} (хлорофилл)
Гемоглобин	Порфириновый цикл	Fe^{2+} (протогем)
Кобаламины (витамин B_{12})	Корриновый цикл	Co^{3+}
Цитохромы	Порфириновый цикл	Fe^{3+}/Fe^{2+}

Строение протопорфирина, гема, гемоглобина и билирубина представлено на рис. 12.3.

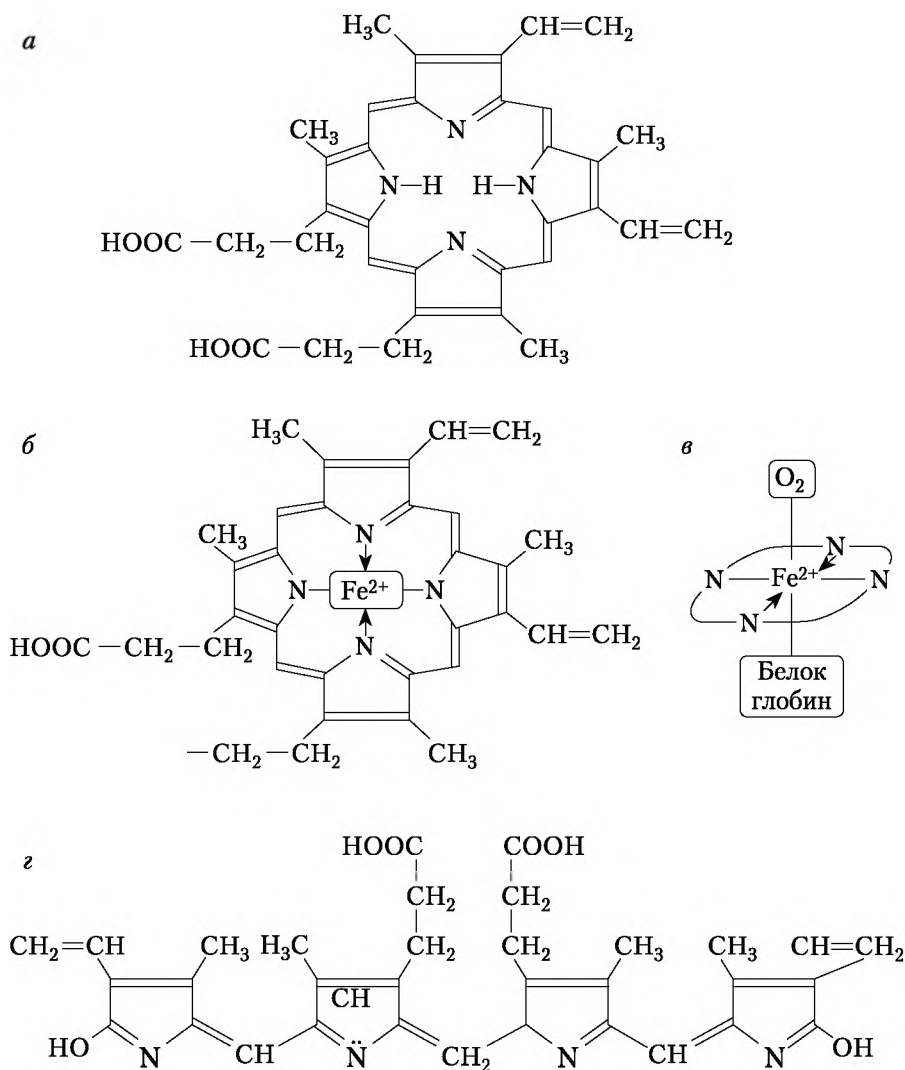


Рис. 12.3. Строение протопорфирина (*a*), гема (*б*), гемоглобина (*в*) и билирубина (*г*)

Вопросы и задания для самостоятельной работы

12.1. Приведите примеры наиболее важных классов поли-, гетеро- и полигетерофункциональных соединений алифатического и ароматического ряда.

12.2. На примере соединения $R-CH(X)-CH_2-COOH$, где $X = -F, -Cl, -Br, -I, -NH_2, -OH, -SH$, рассмотрите влияние двух электроноакцепторных групп ($-X$ и $-COOH$) друг на друга.

12.3. На примере гликолевой и молочной кислот приведите примеры наиболее характерных реакций гидроксикислот по гидроксильной и карбоксильной группам.

12.4. На примере глицина, аланина и фенилаланина приведите примеры наиболее характерных реакций аминокислот по карбоксильной группе и аминогруппе.

12.5. Приведите примеры реакций дегидратации α -гидроксикислот и α -аминокислот при нагревании.

12.6. Приведите примеры реакций дегидратации β -гидроксикислот и β -аминокислот при нагревании.

12.7. Приведите примеры реакций дегидратации γ -гидроксикислот и γ -аминокислот при нагревании.

12.8. На примере пировиноградной, ацетоуксусной и левулиновой кислот рассмотрите химические свойства оксокислот.

12.9. Приведите реакции получения из аминок спирта коламина (2-аминоэтанола) холина и парацетамола.

12.10. Приведите примеры использования в медицине наиболее важных гетерофункциональных соединений. Охарактеризуйте их роль в жизнедеятельности организма.

12.11. Дайте определение понятию «гетероциклические соединения». Изобразите структурные формулы наиболее важных гетероциклических соединений (пиррол, пиридин, тиофен, фуран, имидазол, пиримидин, тиазол, оксазол, хинолин, индол, пурин).

12.12. На какие группы можно разделить ароматические гетероциклические системы? Сопоставьте ароматичность имидазола, изооксазола, тиазола и сравните ее с ароматичностью бензола.

12.13. Какое влияние на химические свойства оказывает введение второго атома азота в молекулу пиррола и имидазола в сравнении с пирролом? Ответ подтвердите уравнением реакции и назовите их продукты.

12.14. Приведите примеры наиболее важных химических реакций для пиррола, пиридина, хинолина. Оцените нуклеофильные свойства пиридина в реакциях образования алкилпиридиниевых ионов.

12.15. Изобразите структурные формулы пиримидиновых оснований (урацила, цитозина, тимина).

12.16. Изобразите структурные формулы пуриновых оснований (аденина, гуанина).

12.17. Изобразите в общем виде структурную формулу производных пиридина — барбитуратов. Оцените возможность использования этих соединений в медицине.

12.18. Расположите в ряд по возрастанию основных свойств следующие гетероциклы: пиридин, пирол, пирролидин. Для последнего составьте уравнение реакции солеобразования с равным количеством серной кислоты.

12.19. Какой процесс лежит в основе бактерицидного действия соединений хинолинового ряда?

12.20. Перечислите наиболее биологически важные природные тетрапиррольные соединения. Какие комплексообразователи входят в состав этих соединений?

Глава 13

БИОПОЛИМЕРЫ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ БИОРЕГУЛЯТОРЫ

Изучив содержание главы 13, студент должен:

знать

- номенклатуру и строение веществ, относящихся к биополимерам и низкомолекулярным биорегуляторам;
- классификацию веществ, относящихся к биополимерам и низкомолекулярным биорегуляторам;
- особенности протекания химических реакций с участием углеводов, аминокислот и белков, нуклеиновых кислот, липидов;
- особенности таутомерии и мутаротации моносахаридов;
- особенности первичной, вторичной, третичной и четвертичной структуры белка;
- особенности образования растворов высокомолекулярных соединений;
- каталитические свойства ферментов;

уметь

- составлять циклические формулы моносахаридов;
- прогнозировать продукты реакций с участием веществ, относящихся к биополимерам;
- составлять структуры полисахаридной и полинуклеотидных цепей, белков и липидов;
- прогнозировать влияние различных факторов на степень набухания растворов биополимеров;

владеть навыками

- выбора условий, способствующих проведению реакций с участием веществ, относящихся к биополимерам;
 - анализа природы веществ изучаемых классов.
-

13.1. Углеводы

13.1.1. Общая характеристика

Углеводы (сахара) — обширный класс природных соединений растительного и животного происхождения, представляющих собой полиоксикарбонильные соединения и их производные.

Углеводы выполняют в организмах ряд функций, важнейшие среди которых:

- энергодативная (углеводы служат основным источником энергии для организма);
- структурная и опорная (сложные полисахариды и их производные входят в состав плазматической мембраны, оболочки растительных и бактериальных клеток);

- защитная (углеводы являются компонентами ряда иммуноглобулинов).

Помимо того что углеводы играют исключительную роль во многих жизненных процессах, являются одним из важнейших пищевых продуктов, они служат исходными субстанциями для промышленного производства искусственного волокна, бумаги, взрывчатых веществ, этилового спирта и т.д., а также находят широкое применение в фармации и медицине.

Углеводы входят в состав всех живых организмов, при этом в растительных организмах они составляют до 80% сухой массы, а такой полисахарид, как целлюлоза, является самым распространенным веществом органического происхождения на Земле.

Углеводы принято классифицировать на две большие группы (рис. 13.1):

- 1) простые углеводы, называемые также моносахаридами;
- 2) сложные углеводы, объединяющие олиго- и полисахариды.

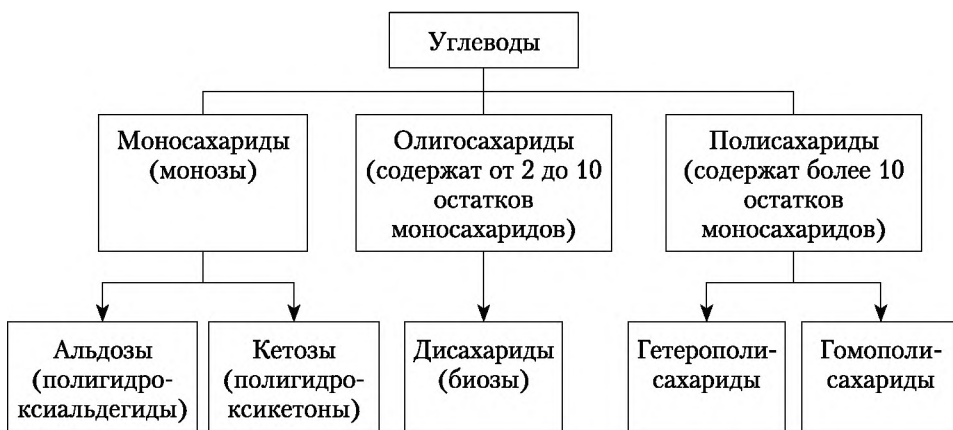


Рис. 13.1. Классификация углеводов

Моносахариды — это углеводы, которые не способны гидролизоваться с образованием более простых углеводов, представляющие собой гетерополифункциональные соединения, содержащие карбонильную и несколько гидроксильных групп. Моносахариды, или монозы, имеют молекулярную формулу $C_n(H_2O)_n$, которая и была взята в качестве основы для лексического образования названия данного класса соединений «углерод + вода» (по мере выделения из природных объектов новых веществ, относящихся к классу углеводов, было выявлено, что многие из них не соответствуют приведенной выше формуле, например дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$ и другие дезоксисахара, в составе которых содержится меньшее количество атомов кислорода).

Моносахариды представляют собой структурные единицы всех углеводов и являются циклическими полуацетальными многоатомными альдегидо- и кетоспиртами. Присутствие альдегидной или кетонной группы обуславливает принадлежность моносахаридов к классу альдоз (полигидроксикальдегиды) или кетоз (полигидро-ксокетоны). В соответствии с числом атомов углерода в структуре монозы подразделяют на триозы (вклю-

чают три атома углерода), тетрозы (четыре атома), пентозы (пять атомов), гексозы (шесть атомов) и гептозы (семь атомов). Наибольшее распространение в природе получили пентозы и гексозы. Полная классификация моносахаридов включает оба признака — длину углеродной цепи и природу карбонильной группы (рис. 13.2).

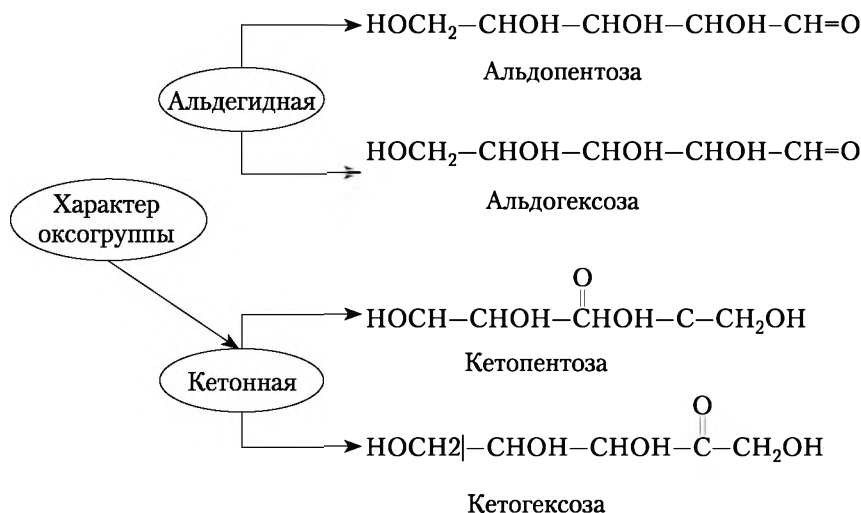


Рис. 13.2. Классификация моносахаридов

Молекулы моносахаридов хиральны, имеют два или более ассиметрических углеродных атома, что обуславливает существование большого числа пространственных изомеров. Так, для альдогексоз возможно существование $2^4 = 16$ конфигурационных изомеров, а для кетогексоз — $2^3 = 8$ конфигурационных изомеров, что подтверждает существование восьми пар энантиомеров (каждому изомеру соответствует один антипод, при этом 14 оставшихся стереоизомеров по отношению к нему являются диастереомерами). Соответственно, для кетогексоз характерно существование четырех пар энантиомеров, когда каждому изомеру будет соответствовать один антипод и шесть диастереомеров.

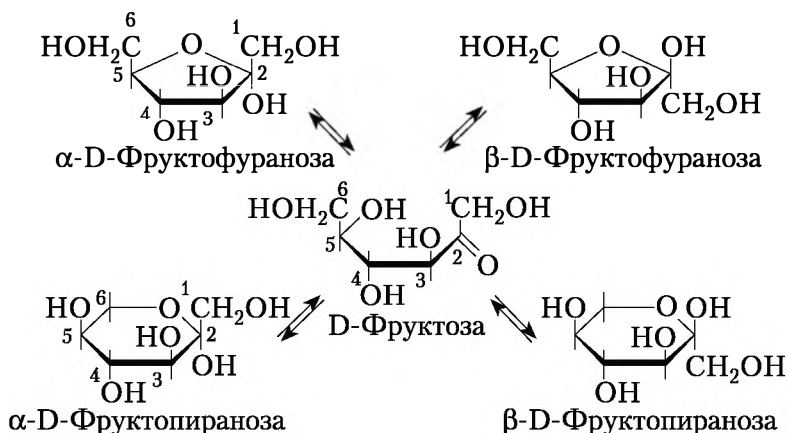
Принадлежность конкретного моносахарида конфигурационному D- или L-ряду определяют по конфигурации максимально удаленного от карбонильной группы хирального центра. Расположение гидроксильной группы у наиболее удаленного центра хиральности справа показывает принадлежность моносахарида к D-ряду, слева — к L-ряду, точно так же как и в стереохимическом стандарте — глицериновом альдегиде. Следует отметить, что значительное количество природных моносахаридов относится к D-ряду, при этом такие моносахариды, как L-рамноза и L-арабиноза, представлены в растительном мире значительно чаще, чем соответствующие им D-энантиомеры.

Углеводы могут существовать в открытой (альдегидной и кетонной) и закрытой (циклической, полуацетальной) формах. При образовании полуацеталей возникает новый ассиметричный центр. В случае

α -изомеров полуацетальный гидроксил расположен с той же стороны, что и гидроксил, определяющий принадлежность D- или L-ряду, в случае β -изомеров — с другой стороны. В водных растворах глюкоза находится главным образом в виде α - и β -глюкопираноз, в меньшей степени — в виде α - и β -глюкофураноз и в очень малой степени — в альдегидной форме.

13.1.2. Цикло-оксо-таутомерия моносахаридов

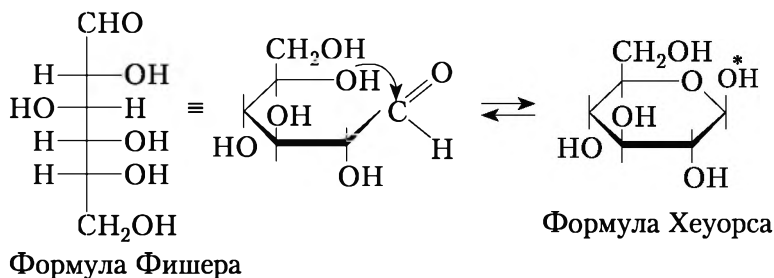
В твердом состоянии и в водном растворе моносахариды представляют собой преимущественно циклические полуацетали. Образование циклических форм моносахаридов можно объяснить высокой реакционной способностью альдегидной группы по отношению к нуклеофилам, т.е. получение полуацеталей можно рассматривать как внутримолекулярную реакцию *нуклеофильного присоединения*, в результате которой образуются наиболее устойчивые шестичленные (*пиранозные*) и пятичленные (*фуранозные*) циклы. Эти названия образованы от наименований соответствующих гетероциклических соединений, содержащих гетероциклический атом кислорода, — пирана и фурана. Таким образом, в растворе устанавливается таутомерное равновесие между открытой формой (оксо-формой) и циклической формой моносахарида, при этом наблюдается значительное преобладание циклической формы над открытой (более 99,9% в равновесной смеси):



Для изображения на плоскости пространственной структуры моносахаридов в открытой форме применяют проекционные *формулы Фишера*. Для изображения на плоскости пространственной структуры циклических соединений используют проекционные *формулы Хеуорса*, руководствуясь при этом следующими правилами:

- цикл изображают в виде плоских многоугольников, расположенных перпендикулярно плоскости рисунка;
- атом кислорода располагается в пиранозном цикле в дальнем правом углу, в фуранозном — за плоскостью цикла;
- заместители, находящиеся в фишеровской проекции справа от углеродной цепи, располагают под плоскостью цикла, находящиеся слева — над плоскостью цикла;
- допускается отсутствие изображения атомов водорода в связях C–H.

Рассмотрим преобразование проекционной формулы Фишера в формулу Хеуорса:



В циклической форме формируется дополнительный по сравнению с открытой формой асимметрический атом углерода (центр хиральности) у атома C1 в альдозах или у атома C2 в кетозах, который принято именовать *аномерным* атомом углерода, и дополнительная группа –ОН, получившая название *полуацетальный* гидроксил (в формуле обозначена звездочкой *), представляющая продукт присоединения атома водорода спиртовой ОН-группы атома C5 или C4 к карбонильной группе в ходе циклизации.

В случае совпадения конфигурации аномерного атома углерода с конфигурацией атома, определяющего принадлежность соединения стереохимическому ряду, его называют α -аномером, в случае несовпадения — β -аномером. Таким образом, α - и β -аномеры моноз следует рассматривать как изомеры положения полуацетального гидроксила. Переход аномерных форм α — β осуществляется только через открытую оксо-форму. Подобным образом устанавливается равновесие в растворе и между пиранозными и фуранозными формами.

Преобладание того или иного аномера зависит от природы монозы, природы растворителя, концентрации и других внешних условий. Равновесие между всеми формами является, таким образом, динамическим. Так, если какой-либо аномер глюкозы растворить в воде, он постепенно превращается в другой аномер, пока не образуется равновесная смесь двух аномеров, в которой содержится также очень небольшое количество открытой формы. Этот переход сопровождается изменением удельного вращения раствора во времени до достижения определенного равновесного значения (у D-глюкозы — от +111 до +52,5). Такое явление называется *мутаротацией* (аномеризацией) моноз.

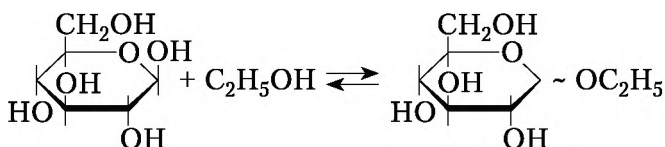
Равновесная смесь, образующаяся в результате мутаротации как α -, так и β -D-глюкопираноз, содержит 36% α -изомера и 64% β -формы. Доля оксо-формы в равновесной смеси очень невелика (при pH = 6,9 равновесная смесь D-глюкозы содержит не более 0,026 моль% альдегидной формы). Данный факт объясняет отсутствие у моноз характерного для альдегидов окрашивания в реакции с фуксиносернистой кислотой и отсутствие взаимодействия с гидросульфитом натрия. Мутаротация катализируется кислотами и основаниями. В твердом состоянии монозы находятся исключительно в циклической форме.

13.1.3. Химические свойства моносахаридов

В химическом отношении монозы сочетают свойства многоатомных спиртов, карбонильных соединений и полуацеталей. Наиболее химически активна полуацетальная гидроксильная группа.

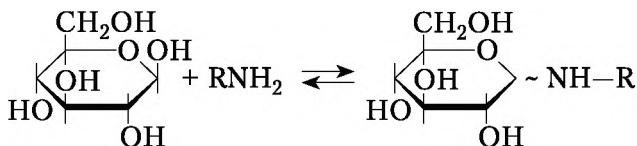
Реакции с участием полуацетального гидроксила. Данные реакции характерны для циклических форм моносахаридов. Результатом реакций с участием полуацетального гидроксила является образование *гликозидов*, представляющих собой продукты конденсации циклических форм моносахаридов со спиртами и аминами с образованием гликозидной связи. Взаимодействие моносахарида с веществами, относящимися к спиртам, фенолам или карбоновым кислотам, приводит к тому, что атом водорода полуацетального гидроксила замещается на радикал с образованием О-гликозида. Выделяют также N-гликозиды, у которых гликозидная часть молекулы связана через атом азота с радикалом органического соединения, S-гликозиды, представляющие собой производные циклических форм тиосахаров, у которых атом водорода меркаптогруппы (SH-) замещен радикалом, C-гликозиды, в которых гликозидная часть молекулы связана прочной связью непосредственно с атомом углерода агликона (несахаридная часть молекулы), чаще всего относящегося к классу флавонов.

Образование О-гликозидов. Моносахариды реагируют со спиртами с образованием О-гликозидов. Например, при пропускании через раствор β-D-глюкозы в этаноле газообразного хлороводорода происходит образование смеси α- и β-аномеров — этил-α,β-D-глюкопиранозы:



Молекула этилового спирта в данной реакции выполняет функцию нуклеофила.

Образование N-гликозидов. Моносахариды реагируют с аминами и их производными с образованием N-гликозидов:



По типу О-гликозидов образуются ди- и полисахариды, по типу N-гликозидов — нуклеозиды — структурные компоненты нуклеиновых кислот. Гликозиды играют чрезвычайно важную роль в биохимических процессах, в частности в процессах дыхания и фотосинтеза. Важнейший среди них — аденозинтрифосфат (АТФ) — сложный эфир фосфорной кислоты и аденозина — нуклеозида, являющегося продуктом конденсации аденина с рибозой. Фосфатные группы в АТФ выполняют функцию своеобразного энергетического депо; в результате их гидролиза высвобождается энергия,

используемая клетками для мышечного сокращения. Гликозиды входят в состав многих лекарственных растений (так, кардиотонические (сердечные) гликозиды содержатся в наперстянке, ландыше, горицвете, строфанте и др., фенологликозиды выделены из брусники и толокнянки, редкий С-гликозид витексин — из боярышника; горький вкус и своеобразный аромат миндаля и других косточковых являются следствием расщепления амигдалина, агликоном которого служит остаток, включающий нитрильную группу, и т.д.). К гликозидам относятся антибиотики — аминогликозиды.

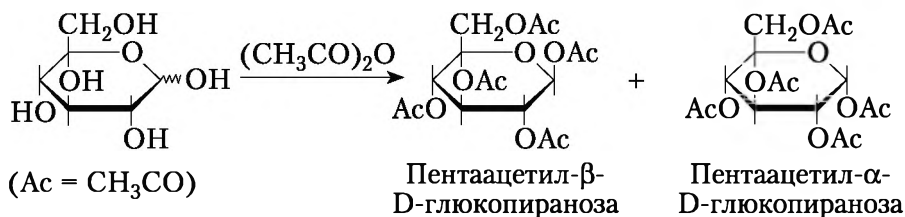
Следует отметить, что О-гликозиды, представляющие собой с химической точки зрения ацетали, легко гидролизуются в кислой среде. N- и особенно С-гликозиды значительно устойчивее к гидролизу в данных условиях. Все гликозиды устойчивы к щелочному гидролизу. В процессе кислотного гидролиза гликозидов освободившийся от связи с агликоном полуацетальный гидроксил в результате мутаротации может занять как α -, так и β -положение независимо от исходной конфигурации гликозида. В случае ферментативного гидролиза, протекающего в живых организмах, результат полностью зависит от характера катализирующего процесс фермента: часть ферментов осуществляет катализ только β -гликозидных связей (например, эмульсин из миндаля), часть — исключительно α -гликозидных связей (мальтаза из дрожжей).

Реакции с участием спиртовых гидроксильных групп. Данные реакции характерны как для открытой, так и для циклической формы углеводов.

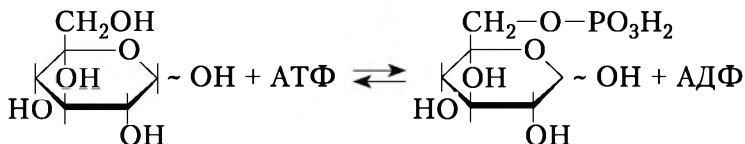
Так, взаимодействие моносахаридов с металлами и их гидроксидами приводит к образованию сахаратов, с минеральными и органическими кислотами — сложных эфиров, с аммиаком — аминсахаров.

Аминосакхара входят в состав животных, растительных и бактериальных мукополисахаридов и представляют собой углеводные компоненты гликопротеинов и гликолипидов.

При взаимодействии с кислотами и их ангидридами монозы образуют сложные эфиры. Так, при взаимодействии глюкозы с уксусным ангидридом образуется пентаацетилглюкоза, причем конфигурация аномерного центра в пентаацетилглюкозе зависит от условий проведения реакции. В холодном пиридине реакция ацилирования монозы идет быстрее, чем мутаротация, что обуславливает получение аномера с той же ориентацией, какая была у исходного вещества. В горячем пиридине и в присутствии ацетата натрия процесс мутаротации происходит активнее реакции ацилирования, что приводит к образованию преимущественно аномера с экваториально расположенной ацетоксигруппой независимо от конфигурации аномерного центра в исходной молекуле:

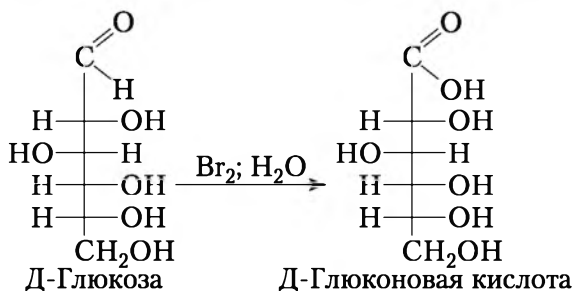


Биологически важный пример реакции данного типа — реакция фосфорилирования глюкозы — ферментативное взаимодействие глюкозы с аденозин-5'-трифосфат (АТФ) с образованием глюкозо-6-фосфата и аденозин-5'-дифосфата (АДФ):

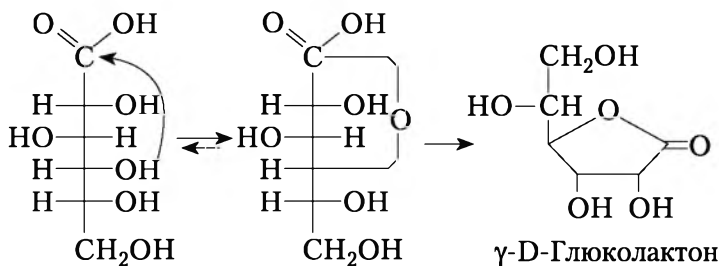


Реакция осуществляется на первой стадии гликолиза (процесса окисления глюкозы в пируват). Необходимо заметить, что все промежуточные продукты гликолиза представляют собой сложные эфиры моноз и фосфорной кислоты. В виде фосфорных эфиров рибоза и дезоксирибоза входят в состав нуклеиновых кислот.

Участие моноз в окислительно-восстановительных процессах. Окисление в мягких условиях с использованием слабых окислителей затрагивает только более активную альдегидную группу и приводит к образованию одноосновных альдоновых кислот с таким же числом атомов углерода, как у исходной монозы:



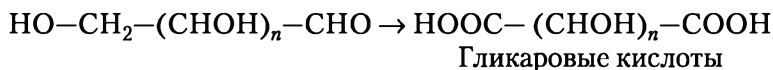
Глюконовая кислота подвергается внутримолекулярной циклизации с образованием лактонов:



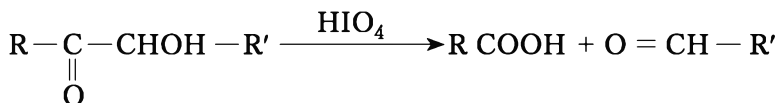
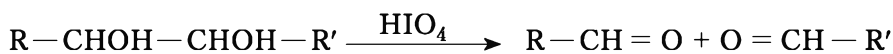
В качестве слабых окислителей используют аммиачный раствор оксида серебра (реактив Толленса), реактив Фелинга, представляющий собой смесь гидроксида меди(II) и калий-натрий-гартрата, разбавленный раствор азотной кислоты, раствор брома в воде.

При использовании окислителей, обладающих средней окисляющей способностью, окисляться могут одновременно и карбонильная, и первич-

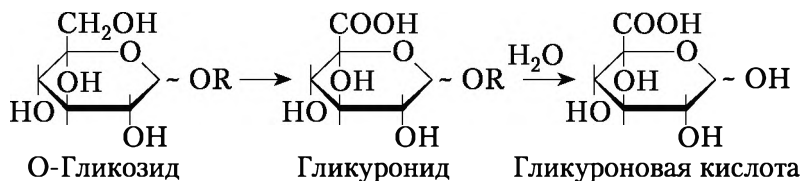
ная гидроксильная группы, что приводит к образованию двухосновных сахарных (*гликаровых*) кислот:



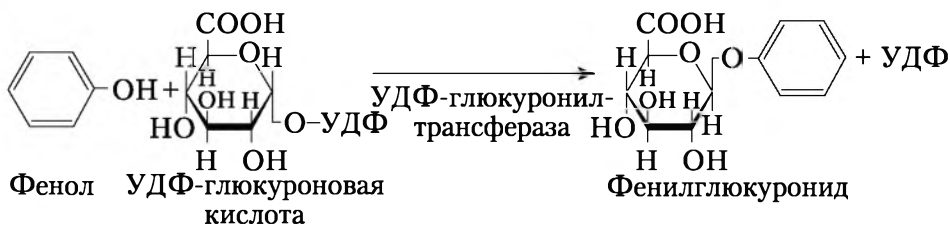
Окисление с использованием HIO_4 , характерное для вицинальных диолов, гидроксиальдегидов, гидроксикетонов, в результате которого образуется смесь альдегидов или смесь альдегидов и кислот, для моноз протекает аналогично и дает смесь формальдегида и муравьиной кислоты:



Наконец, при защите альдегидной группы может окисляться только первичная гидроксильная группа, что приводит к образованию полиоксигидроксиальдегидокарбоновых кислот, называемых *уроновыми кислотами*:



Уроновые кислоты образуются в живых организмах в результате окисления под действием ферментов гликозидов и принимают участие в процессах детоксикации у теплокровных животных (так, фенол выводится из организма в виде сложного эфира глюкуроновой кислоты):

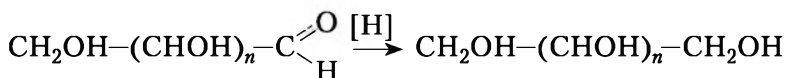


Гликурониды при нагревании легко декарбоксилируются, что приводит к образованию моноз с меньшим числом атомов углерода. Так, можно получить из D-гликуронида пентозу — D-ксилозу.

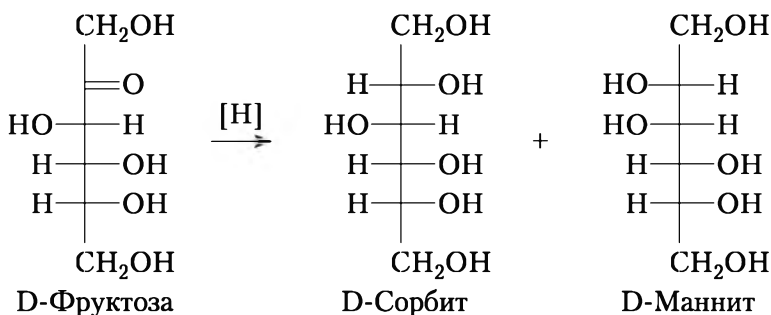
Окисление моноз в щелочной среде сопровождается деструкцией углеродного скелета. Реакции окисления характерны не только для альдоз, но и для кетоз (в отличие от кетонов), что объясняется явлением эпимеризации моноз. Окислению могут подвергаться и некоторые дисахариды, называемые восстанавливающими. Существовая преимущественно в форме полу-

ацеталей, они обладают потенциально свободной альдегидной группой (в оксо-форме).

Моносахариды могут подвергаться химическому либо биологическому восстановлению. Восстановление моносахаридов идет путем их гидрирования по связи C=O карбонильной группы. Восстановление моноз, как и всяких карбонильных соединений, приводит к превращению карбонильных групп в спиртовые; при этом образуются полиолы, называемые сахарными спиртами, или *альдитами*:



Помимо амальгамы натрия в водной (или водно-спиртовой, или спиртовой) среде для восстановления моноз используют водород в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni) и гидриды металлов (особенно NaBH_4). Следует иметь в виду, что при восстановлении альдоз образуется один соответствующий спирт, а при восстановлении кетоз получаются два стереоизомерных полиола:

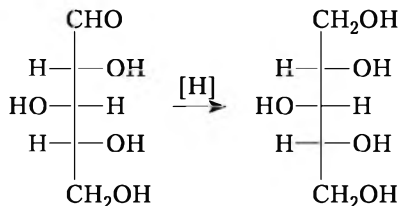


Пример 13.1

Назовем продукт, образующийся при восстановлении D-ксилозы. Приведем схему реакции восстановления и свойства полученного продукта.

Решение. При восстановлении моносахаридов (их альдегидной или кетонной групп) образуются многоатомные спирты (полиолы), называемые альдитами.

При восстановлении D-ксилозы образуется D-ксилит — кристаллическое, легко растворимое в воде вещество, обладающее сладким вкусом и часто применяемое как заменитель сахара при сахарном диабете:

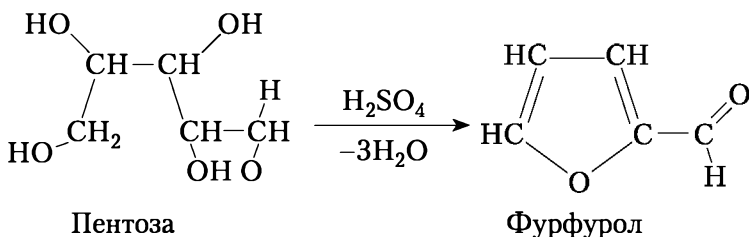


Задание 13.1

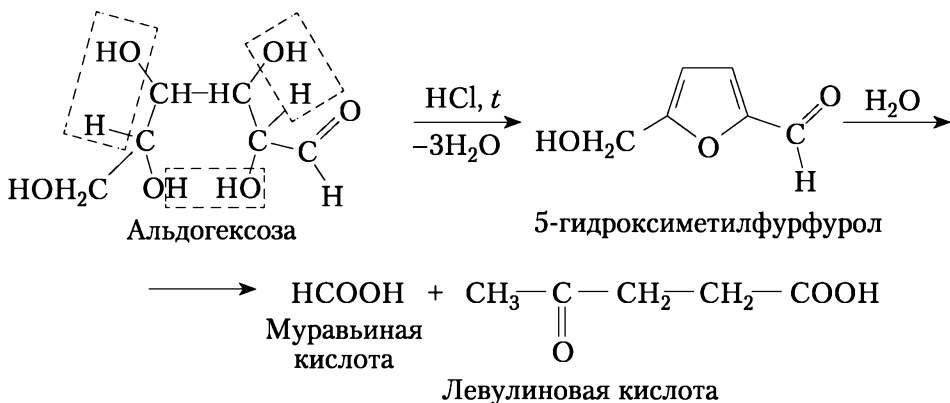
Назовите продукт, получаемый при восстановлении глюкозы, и приведите схему реакции этого вещества с реактивом Фелинга.

13.1.4. Дегидратация моноз

Дегидратация моноз осуществляется при воздействии минеральных кислот и приводит к образованию производных фурана. Реакция дегидратации позволяет различить гексозы и пентозы. Так, дегидратируясь, пентозы теряют три молекулы воды, превращаясь в фурфурол (2-фуран-альдегид):



Гексозы в соответствующих условиях образуют производное фурана — 5-гидроксиметилфурфурол, который, теряя молекулу метановой кислоты, дает левулиновую кислоту (4-оксипентановую):

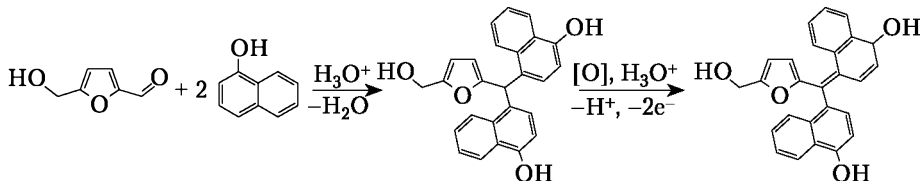


Производные фурана при взаимодействии с флорглюцином, нафтолом, резорцином, ароматическими аминами дают яркое окрашивание. Многие цветные качественные реакции моносахаридов модифицированы для применения в колориметрическом количественном анализе.

Пример 13.2

Приведем реакцию взаимодействия 5-гидроксиметилфурфурола с нафтолом.

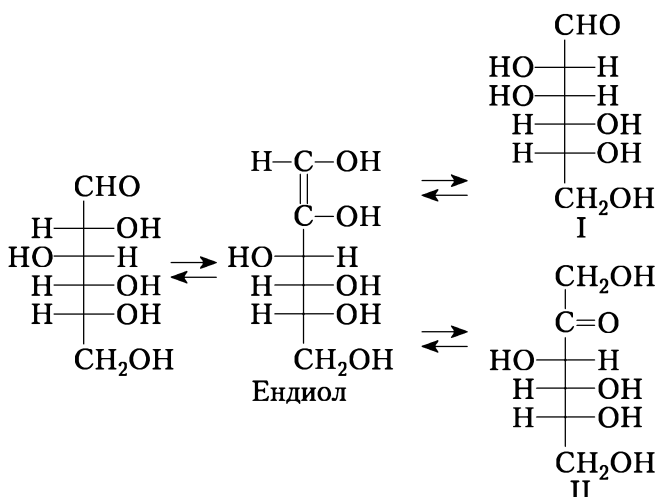
Решение. Реакция имеет вид



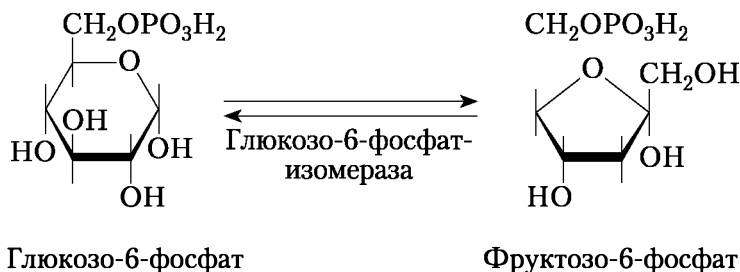
Задание 13.2

Приведите реакцию взаимодействия фурфурола с флорглюцином.

Реакции изомеризации (эпимеризации). Такие реакции происходят по α -CH^{*}-кислотному центру моносахаридов, которым является атом углерода, непосредственно связанный с карбонильной группой. Реакция протекает под действием разбавленных растворов щелочей или ферментативно (в условиях организма) и сопровождается внутримолекулярным окислением-восстановлением (диспропорционированием) атомов углерода C₁ и C₂. В ходе этой перегруппировки вследствие переноса протона, осуществляющегося под влиянием гидроксильного иона, возникает промежуточное соединение — *ендиол*. Превращения ендиола, протекающие с участием гидроксил-аниона или молекулы воды, могут привести к образованию кетозы (вследствие миграции протона от OH⁻ при C₂ к C₁) или двух альдоз (вследствие миграции протона от OH⁻ при C₁ к C₂). Таким образом, в результате реакции образуется равновесная смесь изомеров. Так, в результате эпимеризации D-глюкозы образуется D-манноза — эпимер глюкозы по C₂(I) и D-фруктоза — структурный изомер глюкозы (II):



Пример реакции изомеризации в организме — ферментативное превращение глюкозо-6-фосфата в фруктозо-6-фосфат, осуществляемое в процессе гликолиза:

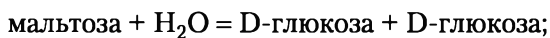


13.1.5. Олигосахариды и полисахариды

Олигосахариды. *Олигосахариды* — углеводы, молекулы которых включают от двух до десяти остатков моносахаридов, соединенных гликозид-

ными связями. В зависимости от числа моносахаридных остатков в полисахариде различают дисахариды, трисахариды, тетрасахариды и т.д.

Дисахариды (биозы) представляют собой продукт конденсации двух одинаковых или разных монозных остатков, связанных О-гликозидной связью. Наряду с полисахаридами биозы являются одним из основных источников углеводов в пище человека и животных. По своему строению биозы являются гликозидами, в которых две молекулы моносахаридов соединены гликозидной связью. С гликозидной природой связана способность дисахаридов гидролизоваться в кислой среде с образованием моносахаров:



Существуют два типа связывания моносахаридных остатков в природных дисахаридах:

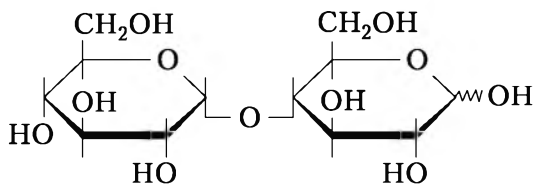
1) за счет взаимодействия полуацетальной (гликозидной) ОН-группы одного и любой спиртовой ОН-группы другого моносахарида (группа восстанавливающих дисахаридов);

2) за счет взаимодействия полуацетальных (гликозидных) ОН-групп обоих моносахаридов (группа невосстанавливающих дисахаридов).

В химическом отношении эти два типа гликозидов сильно отличаются друг от друга. Восстанавливающие биозы обладают свободным полуацетальным гидроксилем и, как следствие, способны к оксо-циклотаутомерии. Получая в ходе процесса мутаротации свободную альдегидную группу, данные вещества способны взаимодействовать с реактивами Толленса и Фелинга в роли восстановителей ионов Ag и Cu . Для невосстанавливающих дисахаридов такие реакции неосуществимы. Дисахариды, как любые гликозиды, способны к гидролитическому расщеплению в кислой среде. Наиболее биологически важными дисахаридами являются сахароза, мальтоза, лактоза и целлобиоза.

Обязательный компонент дисахаридов — α -D-глюкоза.

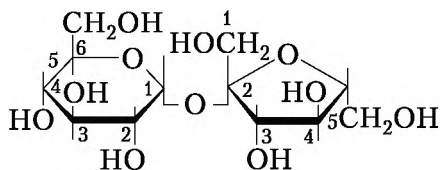
Мальтоза (солодовый сахар) является основным продуктом расщепления крахмала или гликогена в полости рта под действием фермента выделяемого слюнной железой — β -амилазы. Данный фермент обнаружен во многих растениях, а также в солоде (проросших, а затем высушенных и измельченных зернах хлебных злаков). Структуру мальтозы можно представить следующим образом:



Мальтоза

Систематическое название 4-(α -D-глюкопиранозидо)-D-глюкопираноза указывает на наличие гликозидной связи между имеющим α -конфигурацию атомом C₁ одного остатка глюкозы и атомом C₄ другого остатка. Мальтоза образуется в результате конденсации двух молекул α -D-глюкопиранозы с образованием гликозидной связи между атомом C₁ α -аномера глюкозы и атомом C₄ второй молекулы глюкозы. Такая связь называется $\alpha(1\rightarrow4)$ -связью.

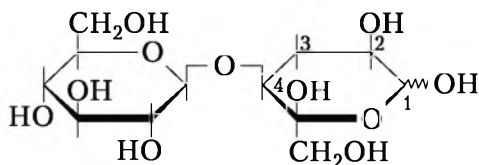
Сахароза (*тростниковый* или *свекловичный сахар*) — один из самых распространенных дисахаридов, присутствующий практически во всех растениях, но максимально накапливающийся в сахарном тростнике и сахарной свекле, из которых сахарозу выделяют в промышленном масштабе; представляет собой пищевой сахар:



При гидролизе сахарозы образуется фруктоза, наличие которой в продуктах гидролиза подтверждают качественной реакцией Селиванова.

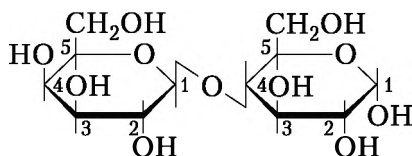
При гидролизе сахарозы происходит изменение угла вращения поляризованного света. Сахароза — правовращающий дисахарид (+66,5°), при гидролизе образуются фруктоза (−92°) и глюкоза (+ 52,5°). Разница между углом вращения поляризованного света сахарозы и ее гидролизата составляет 0°. Это явление называют *инверсией сахара*, а смесь глюкозы и фруктозы — *инвертным сахаром*. Природные инвертные сахара содержатся в меде. Сладость сахарозы принята за 1,0, тогда фруктоза имеет сладость 1,73, глюкоза — 0,74, сорбит — 0,6, маннит — 0,4.

Целлобиоза представляет собой основной структурный элемент целлюлозы; образуется при ее ферментативном гидролизе:



Целлобиоза, как и лактоза, имеет 1,4- β -гликозидную связь и является восстанавливающим дисахаридом, но в отличие от лактозы при полном гидролизе дает только D-глюкозу. Следует отметить, что целлобиоза не расщепляется в организме человека и в качестве пищевого продукта не может использоваться.

Лактоза (*молочный сахар*) содержится в сыворотке коровьего молока в количестве 4—5%; состоит из D-галактозы и D-глюкозы:



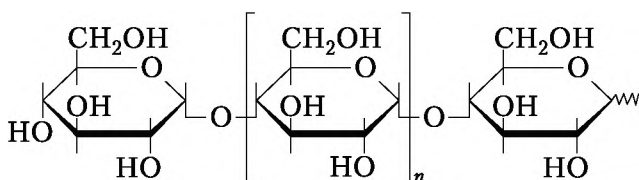
Лактоза находит широкое применение в фармации как вспомогательное средство (наполнитель) при изготовлении твердых лекарственных форм.

Полисахариды. *Полисахариды* — высокомолекулярные углеводы, состоящие из большого числа моносахаридных остатков, соединенных гликозидными связями и образующими линейные или разветвленные молекулы. Моносахариды, входящие в их состав, находятся в пиранозной или фуранозной форме и соединяются друг с другом через любые гидроксильные группы. Различают линейные и разветвленные полисахариды, гомополисахариды (состоят из моносахаридов одного типа) и гетерополисахариды (состоят из моносахаридов двух и более типов). По принципу строения полисахариды не отличаются от восстанавливающих олигосахаридов. Отличие состоит исключительно в числе моносахаридных звеньев в цепи — полисахариды могут включать их сотнями и даже тысячами.

Гомополисахариды. Среди гомополисахаридов наиболее биологически важными являются поли-D-глюкопиранозы: амилоза, амилопектин, гликоген (дисахаридный фрагмент — мальтоза) и целлюлоза (структурный компонент — дисахарид целлобиоза). Гомополисахариды разделяют на структурные и резервные.

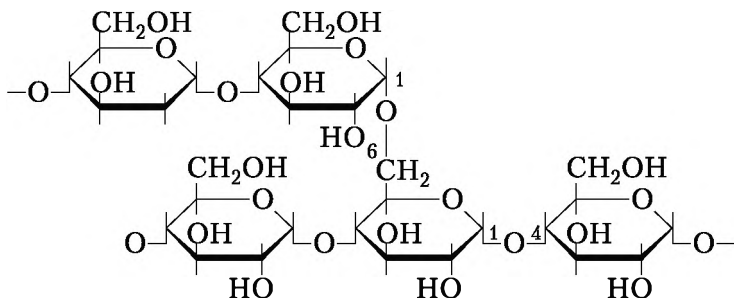
Крахмал — резервный материал растений, максимально содержащийся в зернах, клубнях и корнях и представляющий собой основное питательное вещество растительных организмов и одно из важнейших пищевых веществ для человека и животных. Крахмал — первый видимый продукт фотосинтеза, формирующийся в форме зерен. Крахмальные зерна генетически связаны с хлоропластами (в зеленых частях растения) или с лейкопластами (в тканях, не содержащих хлорофилла). Наиболее богаты крахмалом зерна риса (содержание до 80%), пшеницы (до 70%), кукурузы (68%), клубни картофеля (до 20%). Крахмал представляет собой смесь двух гомополисахаридов — линейного (амилозы) и разветвленного (амилопектина). Молекулярная масса крахмала равна 10^5 – 10^7 , при его частичном гидролизе образуются полисахариды с меньшей молекулярной массой — декстрины, а при полном гидролизе — глюкоза. Мономерами являются остатки D-глюкозы, соединенные в линейных цепях α -(1→4)-связями, а в точках ветвления — α -(1→6)-связями. Полисахариды крахмала представлены двумя веществами — амилозой (17–24%) и амилопектином (76–83%).

Амилоза — полимер неразветвленного строения (линейный полимер) молекулярной массой около 60 000; при нагревании растворяется в воде, образуя лиофильный коллоидный раствор; взаимодействует с иодом с образованием комплексного соединения включения синего цвета. Анализ методом светорассеяния и ультрацентрифугирования показал, что длина цепи молекулы амилозы часто достигает 6000 моносахаридных звеньев:



При ферментативном гидролизе β -амилазой, которая выделяется поджелудочной железой и содержится в слюне, амилоза расщепляется на глюкозу и мальтозу; гидролиз начинается с невосстанавливающего конца амилозы и осуществляется последовательным отщеплением молекул мальтозы.

Амилопектин имеет разветвленную структуру и включает наряду с α -(1 \rightarrow 4)-связями и гликозидные α -(1 \rightarrow 6)-связи. За счет последних и образуются разветвления в структуре:



Молекула амилозы содержит в среднем около 1000 остатков глюкозы. Отдельные участки молекулы амилопектина состоят из 20—30 звеньев. Амилоза и амилопектин не дают истинного водного раствора, а образуют связаннодисперсную систему — гель. При добавлении иода амилопектин окрашивается в красно-фиолетовый цвет.

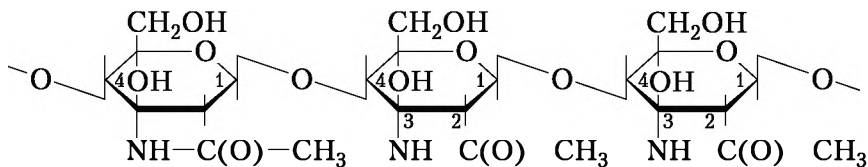
Таким образом, природный крахмал не является индивидуальным веществом: он состоит из двух фракций, отличающихся по строению и вследствие этого обладающих различной растворимостью в теплой воде.

В фармацевтической практике России находят применение следующие виды крахмала: картофельный (*Amylum solani*), пшеничный (*Amylum tritici*), маисовый (*Amylum maydis*), рисовый (*Amylum oryzae*). Используется также продукт гидролиза крахмала — декстрин (*Dextrinum*). Крахмал широко применяется в присыпках и как компонент в некоторых мазях. В качестве обволакивающего средства его назначают для приема внутрь и в клизмах в форме отвара (крахмальный клейстер). Крахмал является важным компонентом в таблеточном производстве (связывающее и опудривающее средство, наполнитель). Его также применяют в микробиологических средах при производстве ферментов, витаминов и других биопрепаратов. Разнообразными видами брожения из крахмала получают этанол, бутанол, ацетон, глицерин, лимонную и молочную кислоты.

Гликоген («животный крахмал») по структуре и свойствам похож на амилопектин, но имеет еще более разветвленную полимерную цепь и является резервным полисахаридом животных, запасаемым преимущественно в печени и мышцах. Гликоген — двойник крахмала в животном мире и играет роль депо питательных веществ и запасного углевода животных тканей. Молекула его состоит из ветвящихся полигликозидных цепей, соединенных α -(1 \rightarrow 4)-связями, а в точках ветвления — α -(1 \rightarrow 6)-связями. Молекулярная масса гликогена составляет 10^5 — 10^8 .

Хитин — основной структурный компонент наружной оболочки беспозвоночных животных (в основном членистоногих), полностью заме-

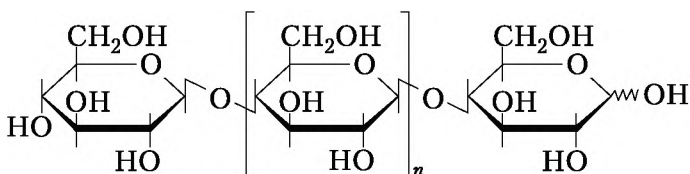
щает целлюлозу в клеточных стенках сапрофитных растений. Мономерами его являются остатки N-ацетил-О-глюкозамина, соединенные β -(1 \rightarrow 4)-гликозидными связями. При нагревании с растворами щелочей хитин подвергается дезацетиливанию с образованием хитозана, который также встречается в природе. Хитин, хитозан и некоторые их производные находят применение в медицине, биохимических исследованиях, пищевой и других отраслях промышленности:



Фрагмент молекулы хитина

Целлюлоза (клетчатка) — один из важнейших полисахаридов. Она образует главную составную часть стенок растительных клеток. Примерами чистой целлюлозы являются хлопок, вата, фильтровальная бумага.

Целлюлоза представляет собой полимер, полностью состоящий из звеньев β -D-глюкопиранозы, которые связаны β -(1 \rightarrow 4)-гликозидными связями. Целлюлоза — линейный полимер, цепи которой могут содержать более 10 тыс. звеньев:



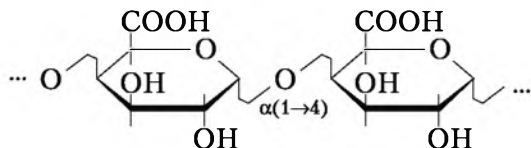
Молекулярная масса целлюлозы составляет порядка 10^6 . При ее частичном гидролизе образуется дисахарид целлобиоза, а при полном — глюкоза. В качестве пищевого продукта целлюлоза не может быть использована, поскольку в организме человека отсутствуют ферменты, расщепляющие целлюлозу до глюкозы. Бактерии, обитающие в пищеварительном тракте жвачных животных, вырабатывают фермент, расщепляющий целлюлозу до глюкозы.

Чистая целлюлоза — белое волокнистое вещество, нерастворимое в воде, эфире или спирте. Такая устойчивость по отношению к растворителям объясняется уникальной структурой целлюлозы. Макромолекулы целлюлозы расположены параллельно друг другу и связаны между собой межмолекулярными водородными связями, образуя волокна, что обуславливает необычайную прочность и упругость целлюлозы, равно как и отсутствие растворимости в большинстве применяемых растворителей. Целлюлоза растворяется в реактиве, приготовленном смешиванием $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с концентрированным водным раствором аммиака (реактиве Швейцера), а также в подкисленном растворе ZnCl_2 при нагревании или в концентрированной серной кислоте, т.е. в тех средах, в которых возможен разрыв водородных связей в молекулах целлюлозы и образование новых связей с растворителем. Благодаря наличию свободных спиртовых гидроксильных групп целлюлоза способна реагировать со спиртами и кислотами с образова-

нием эфиров. Целлюлоза выполняет функции структурного полисахарида, использующегося организмом для построения остова клеточной ткани.

Гетерополисахариды. Вещества, относящиеся к гетерополисахаридам, по химической структуре значительно разнообразнее гомополисахаридов, поскольку их макромолекулы содержат моносахаридные звенья двух или более типов.

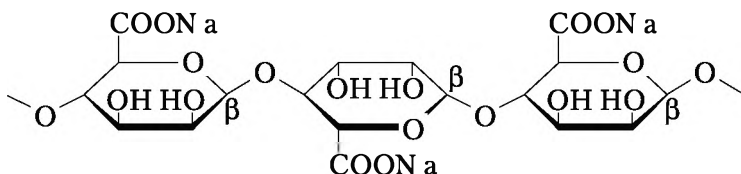
Пектины. Пектиновыми веществами (пектинами) принято называть растительные полисахариды, основным моносахаридным звеном которых служит D-галактурановая кислота. В основе большинства пектинов лежит пектовая кислота, включающая помимо D-галактурановой кислоты иногда значительное количество L-рамнозы:



Также к пектинам относится пектиновая кислота, являющаяся метиловым эфиром пектовой кислоты различной степени этерификации (до 50%). В соке растений содержатся растворимые пектины, в мякоти плодов накапливаются в основном нерастворимые. В промышленных масштабах пектин получают из свеклы (сухая мякоть содержит до 25% пектинов), а также отходов пищевой промышленности — жомов апельсинов и яблок. В основе производства очищенного пектина лежит его способность осаждаться из растворов под действием крепкого этанола.

Очень важным свойством пектинов является их способность образовывать гели вследствие межмолекулярной ассоциации отдельных цепей. Эта желирующая способность пектинов, широко используемая пищевой промышленностью, неодинакова у пектинов, выделяемых из разных видов растительного сырья, что обусловлено молекулярной массой, степенью метоксилирования остатков галактурановой кислоты и количества сопутствующих веществ. В фармации пектин используют как ценное вспомогательное вещество при производстве ряда лекарственных форм.

Альгиновые кислоты. В бурых водорослях содержатся кислые полисахариды, именуемые альгиновыми кислотами. Полисахаридная цепь альгиновых кислот содержит (1—4)-связанные остатки D-маннуроновой и L-гулурановой кислот:

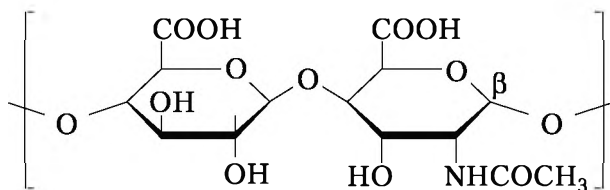


Альгиновые кислоты имеют молекулярные массы от 35 тыс. до 1,5 млн. Они плохо растворимы в холодной воде, но сильно набухают в ней; растворимы в горячей воде и в растворах щелочей. Способность альгиновых кислот к гелеобразованию обуславливает их использование в качестве

загустителей и стабилизаторов суспензий и эмульсий, производимых фармацевтической и косметической промышленностью, а также в пищевом производстве. Особо следует отметить широкое применение альгиновых кислот в качестве основного компонента альгинатных оттисковых материалов, используемых в ортопедической стоматологии для снятия негативного отображения при протезировании.

Агар. Из красных водорослей получают полисахаридный комплекс агар, включающий 50—80% агарозы — полисахарида линейного строения, содержащий чередующиеся остатки D- и L-галактопиранозы. Также структура агара включает компонент, именуемый агаропектином, представляющий собой модифицированную за счет включения кислотных остатков (преимущественно сульфатных) молекулу агарозы. Агар является наиболее используемой субстанцией для приготовления бактериальных сред при культивировании и диагностике микроорганизмов, применяется в качестве сорбента в гель-хроматографии и биохимических анализах. Широкое применение агар находит в пищевом и фармацевтическом производстве.

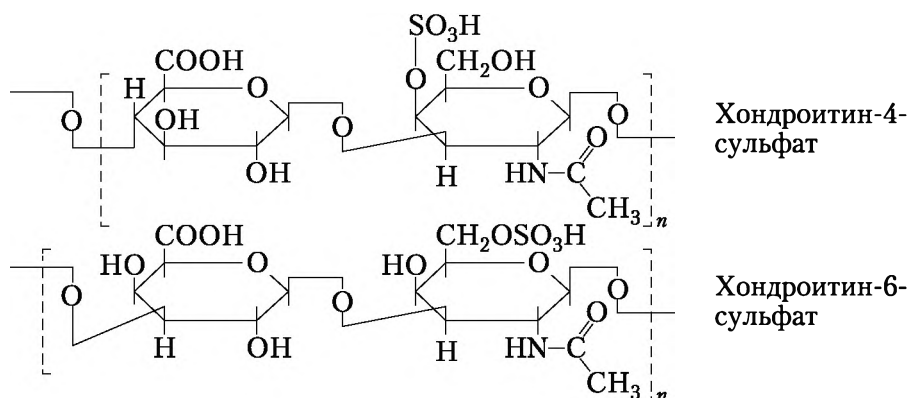
Гиалуриновая кислота. Гиалуриновая кислота представляет собой простейший по строению гликозаминогликан, повторяющиеся дисахаридные фрагменты которого включают остатки D-глюкуроновой кислоты и N-ацетил-D-глюкозамина, соединенных β -(1—3)-связью:



Молекулярная масса гиалуриновой кислоты составляет от 2 до 7 млн, что обуславливает высокую вязкость ее водных растворов. Однако очищенные препараты гиалуриновой кислоты характеризуются относительно невысокими показателями молекулярных масс (от 270 тыс. до 500 тыс.), что доказывает существование гиалуриновой кислоты в живом организме в комплексе с белками. В процессе выделения гиалуриновой кислоты экстракцией с использованием в качестве экстрагентов растворов щелочей, фенола или трихлоруксусной кислоты связи гиалуриновой кислоты с пептидной структурой разрушаются. Полученная таким образом гиалуриновая кислота при дальнейшем гидролизе в качестве продуктов дает глюкозамин, глюкуроновую и уксусную кислоты. При $\text{pH} = 7$ карбоксильные группы гиалуриновой кислоты находятся в полностью ионизированном состоянии, эффективно сольватируются водой с образованием желеобразной субстанции. Гиалуриновая кислота содержится в хрящевой ткани, сухожилиях, суставной жидкости, стекловидном теле глаза, пуповине и является не только смазочной субстанцией и амортизатором в суставах конечностей, но, будучи протеогликаном, благодаря большому размеру молекул и наличию в них заряда может выполнять функции полупроницаемой мембраны для удаления чужеродных веществ из организма.

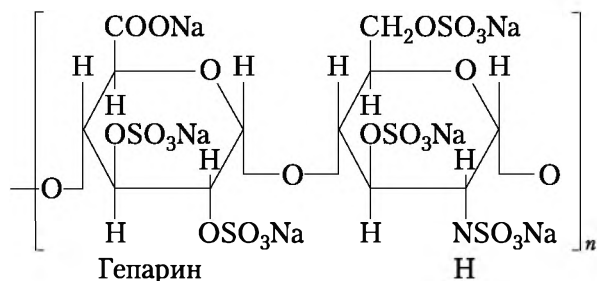
Хондроитинсульфаты представляют собой O-сульфированные в положениях 4 или 6 производные хондроитина, являющегося природным глико-

замигликаном, изомерным гиалуроновой кислоте. Основным фрагментом полисахаридной цепи хондроитинсульфатов является дисахарид хондрозин. Остатки хондрозина связываются в полимерную молекулу за счет формирования β -(1 \rightarrow 4)-гликозидных связей. Хондрозин состоит из остатка D-глюкуроновой кислоты, присоединенного β -(1 \rightarrow 3)-гликозидной связью к остатку 2-ацетиамидо-2-дезоксид-Д-галактозы. В хондроитинсульфатах гидроксильные группы при С4 (хондроитин-4-сульфат или хондроитинсульфат А) или при С6 (хондроитин-6-сульфат или хондроитинсульфат С) этерифицированы серной кислотой:



При этом на каждое биозидное звено приходится только одна сульфатная группа. На сегодняшний день из природного сырья выделен только один максимально сульфатированный хондроитинсульфат D, получаемый из хрящевой ткани акулы, в котором сульфатированы OH -группы и при С4, и при С6. Хондроитинсульфаты входят в состав хрящей, костной ткани и сухожилий в виде комплексов с коллагеном или с липидами.

Гепарин представляет собой гетерополисахарид, препятствующий свертыванию крови человека и животных, т.е. являющийся антикоагулянтом. Молекула гепарина включает два повторяющихся дисахаридных фрагмента. Первый дисахарид содержит O-сульфированную во втором положении L-идуоновую кислоту и 2-дезоксид-2-сульфамидо-Д-глюкозо-6-сульфат, а второй включает Д-глюкуроновую кислоту и 2-дезоксид-2-сульфамидо-Д-глюкозо-6-сульфат. Чередующиеся звенья в молекуле гепарина содержат по 2—3 сульфогруппы. Гепарин выделен в кристаллическом состоянии и широко используется с целью сохранности крови доноров и в тромболитическом лечении:



13.2. Белки и их структурные компоненты

13.2.1. Общая характеристика

Белки (протеины) — высокомолекулярные полимерные органические вещества, определяющие структуру и жизнедеятельность клетки и организма в целом, являющиеся продуктами поликонденсации α -аминокислот.

Белки — основа жизнедеятельности всех известных организмов. Белки составляют около 45% сухой массы тела человека, имеют молекулярную массу 6000—1 000 000.

Белки выполняют разнообразные функции в организме.

- Регуляторная (каталитическая) функция. Регуляция скорости химических реакций в биологических системах осуществляется при участии ферментов — веществ белковой природы.

- Транспортная функция. Доставка кислорода, липидов и других веществ к органам и тканям осуществляется с помощью белков: гемоглобина, альбумина крови, глобулина и др.

- Защитная функция. Данная функция осуществляется белками иммунной и свертывающей системы организма. Иммунная защита организма основана на действии белков — антител, способных распознавать и связывать чужеродные для организма объекты — вирусы, бактерии чужие клетки.

- Двигательная функция. Она выполняется белками мышечной ткани — миозином и актином, участвующими в сокращении мышечных волокон.

- Структурная функция. Структурные белки, такие как коллаген, кератин, эластин и др., принимают участие в образовании клеточных мембран, соединительной ткани и т.д.

- Гормональная функция. Белки, принимающие участие в гормональной регуляции обмена веществ в организме, — это окситоцин, вазопрессин, кортикотропин и др.

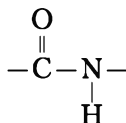
- Резервная функция. К резервным белкам относятся, например, альбумин и казеин.

Наиболее важная функция белков — это способность кодировать биологическую информацию наряду с нуклеиновыми кислотами.

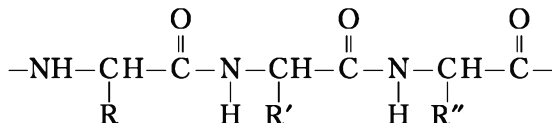
13.2.2. Уровни структурной организации белков

Различают четыре уровня структурной организации белков, каждый последующий из которых детерминирован предыдущим; на каждом последующем уровне происходит «компактизация» белковой молекулы.

Структурными компонентами белковой молекулы являются α -аминокислоты, связанные между собой *пептидными связями*:



Приведем фрагмент полипептидной цепи:



Последовательность аминокислот в полипептидной цепи называют *первичной структурой* белка.

Аминокислотный состав белков. Природные белки построены из 20 α-аминокислот (табл. 13.1), точнее, из 19 α-аминокислот и одной иминокислоты — пролина. Молекулы всех природных аминокислот, кроме глицина, содержат асимметрический атом углерода (центр хиральности) и относятся к стереохимическому L-ряду.

Таблица 13.1

Природные α-аминокислоты

Структурная формула	Название	Обозначение	Изоэлектрическая точка pI
<i>Аминокислоты с гидрофобными радикалами</i>			
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Глицин	Gly	6,0
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Аланин	Ala	6,0
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	Валин*	Val	6,0
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	Лейцин*	Ley	6,0
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	Изолейцин*	lie	6,1
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Фенилаланин*	Phe	5,5
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_8\text{H}_6\text{N} \end{array}$	Триптофан*	Trp	5,9
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3 \end{array}$	Метионин*	Met	5,8
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$	Пролин*	Pro	6,3

Структурная формула	Название	Обозначение	Изоэлектрическая точка pI
<i>Аминокислоты с гидрофильными радикалами</i>			
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	Серин	Ser	5,7
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{OH} \end{array}$	Треонин*	Thr	6,5
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Тирозин	Tyr	5,7
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{SH} \end{array}$	Цистеин	Cys	5,0
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	Аспарагин	Asn	5,4
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	Глутамин	Gln	5,7
<i>Аминокислоты с ионогенными группами в радикале с преобладанием кислотных свойств (дикарбоновые аминокислоты)</i>			
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	Аспарагиновая кислота	Asp	3,0
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	Глутаминовая кислота	Glu	3,2
<i>Аминокислоты с ионогенными группами в радикале с преобладанием основных свойств</i>			
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2 \end{array}$	Лизин*	Lys	9,8
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{NH} \end{array}$	Аргинин	Arg	10,8
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$	Гистидин	His	7,6

* Незаменимые аминокислоты.

Существуют различные принципы, положенные в основу классификации α -аминокислот:

- строение бокового радикала;
- полярность бокового радикала;
- общее число кислотных и основных функциональных групп.

По строению бокового радикала различают алифатические, ароматические и гетероциклические α -аминокислоты.

Алифатические α -аминокислоты представляют собой наиболее обширную группу, содержащую 15 α -аминокислот. Простейшей аминокислотой, включенной в данную группу, является глицин, не содержащий бокового радикала. В эту группу включены аминокислоты, боковой радикал которых содержит либо только алифатическую углеводородную структуру (аланин, валин, лейцин, изолейцин), либо с дополнительной функциональной группой. В α -аминокислотах алифатической группы встречаются следующие дополнительные функциональные группы:

- гидроксигруппа — серин, треонин;
- аминогруппа — лизин;
- карбоксильная группа — аспарагиновая и глутаминовая кислоты;
- амидная группа — аспарагин, глутамин;
- тиольная группа — цистеин;
- метилтиогруппа — метионин;
- гуанидиновая группа — аргинин.

Ароматические и гетероциклические α -аминокислоты. Аминокислоты данной группы содержат боковой радикал ароматической природы — бензольный (фенилаланин, тирозин) или гетероциклической природы (гистидин, триптофан). Важной особенностью построения данных аминокислот является соединение циклического радикала с общим α -аминокислотным фрагментом через метиленовую $-\text{CH}_2$ -группу. Эта метиленовая группа в дальнейшем обеспечивает большую возможность вращения плоских ароматических систем, способствуя их пространственному размещению при формировании структуры белковой макромолекулы.

По полярности бокового радикала природные аминокислоты классифицируют на две группы:

- 1) аминокислоты с неполярными (гидрофобными) радикалами;
- 2) аминокислоты с полярными (гидрофильными) радикалами.

К первой группе относятся аминокислоты, включающие алифатические радикалы — аланин, лейцин и др., бензольные и гетероциклические радикалы — фенилаланин и триптофан, а также пролин. Если такие аминокислоты растворяют в воде, то их неполярные радикалы «отталкивают» воду вследствие своего гидрофобного характера. Межрадикальное гидрофобное взаимодействие является важным фактором формирования пространственной структуры белков и при построении белковых комплексов. Значительный вклад в гидрофобные взаимодействия вносят аминокислоты, содержащие разветвленные углеводородные цепи. Так, вследствие гидрофобных взаимодействий изобутильных радикалов, содержащихся в молекуле лейцина, некоторые полипептидные цепи при образовании

супервторичной структуры связываются через так называемую лейцитиновую застежку-молнию (рис. 13.3).

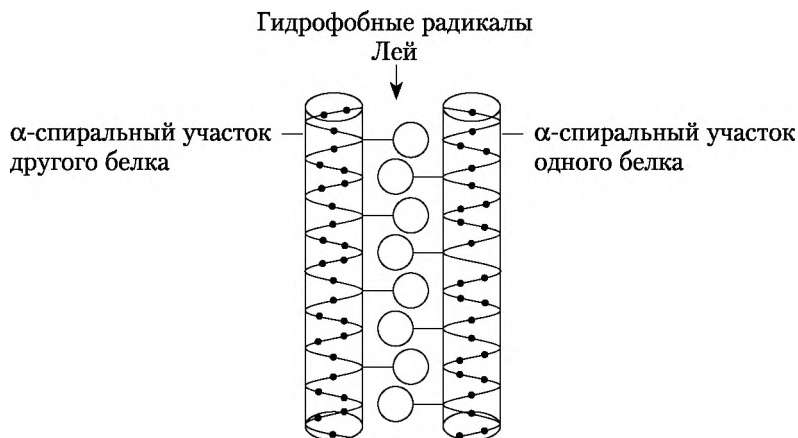
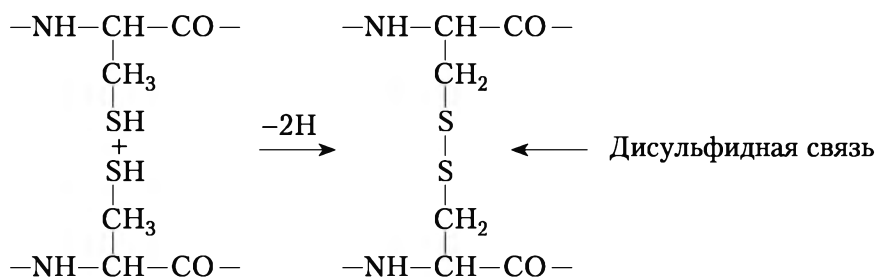


Рис. 13.3. Связывание через лейцитиновую застежку-молнию

Аминокислоты второй группы имеют в боковой цепи полярные функциональные группы, содержащие атомы электроотрицательных элементов (кислорода, серы и азота), обуславливающих различные типы ковалентного связывания: образование сложноэфирных, водородных связей (группа $-\text{OH}$), дисульфидных связей (группа $-\text{SH}$):



По способности к ионизации в условиях организма полярные функциональные группы подразделяются на ионогенные и неионогенные. Так, спиртовой гидроксил, содержащийся в молекуле серина, является неионогенным, а способная к ионизации в щелочной среде гидроксильная группа фенольной природы, содержащаяся в молекуле тирозина, — ионогенной.

Катионо- и анионообразующими соответственно являются аминокислоты, присутствие которых в белковой молекуле предполагает формирование на поверхности протеинов положительного (аминокислоты с дополнительными основными группами, к примеру лизин) или отрицательного (аминокислоты с дополнительными кислотными группами, к примеру глутаминовая кислота) заряда. Кроме того, аминокислоты с ионогенными группами, имеющими основной характер, хорошо связывают ионы металлов, фосфатные группы, могут входить в состав активных центров ферментов.

По числу кислотных и основных функциональных групп α -аминокислоты разделяют:

- на нейтральные аминокислоты (содержат одну амино- и одну карбоксильную группы);
- кислые аминокислоты (содержат одну амино- и две карбоксильные группы);
- основные аминокислоты (содержат две группы основного характера и одну карбоксильную группу).

Пример 13.3

Составим формулу нейропептида головного мозга метионин-энкефалина, имеющего аминокислотную последовательность Tyr — Gly — Gly — Phe — Met. Какие продукты образуются в результате полного гидролиза данного пептида в среде хлороводородной кислоты?

Решение. Метионин-энкефалин представляет собой пентапептид. Учитывая, что при обозначении аминокислотной последовательности N-концевая аминокислота записывается слева, изучаемый пептид будет иметь следующее строение:



При составлении химического названия этого пептида аминокислотные остатки перечисляются начиная с N-конца, с заменой в названии α -аминокислоты окончания на суффикс «-ил». У C-концевой аминокислоты сохраняется ее полное название. Таким образом, остаток тирозина получает название тирозил, глицина — глицил, фенилаланина — фенилаланил, а C-концевой остаток метионина входит в название пептида без изменения: тирозилглицилглицилфенилаланилметионин.

В молекуле метионин-энкефалина содержатся четыре пептидные группы. Поскольку электрофильность атома углерода в составе пептидной группы понижена вследствие p, π -сопряжения, реакция гидролиза протекает в присутствии катализатора. Причем в случае гидролиза пептидной связи кислотный гидролиз предпочтительнее, поскольку в щелочной среде некоторые из аминокислот неустойчивы.

В результате кислотного гидролиза данного пентапептида получают аммонийные соли $[\text{NH}_3^+-\text{CH}(\text{R})-\text{COOH}]\text{Cl}^-$ каждой α -аминокислоты, входящей в состав метионин-энкефалина.

Пример 13.4

Приведем формулы всех трипептидов, которые могут быть получены при взаимодействии аминокислот валина, фенилаланина и гистидина.

Решение. Составим буквенные формулы трипептидов, образующихся из указанных в задании аминокислот, учитывая, что слева располагается концевая амидергруппа, а справа концевая карбоксильная группа:

Val-Phe-His — валилфенилаланилгистидин;

His-Phe-Val — гистидилфенилаланилвалин;

Val-His-Phe — валилгистидилфенилаланин;
Phe-His-Val — фенилаланилгистидилвалин;
Phe-Val-His — фенилаланилвалилгистидин;
His-Val-Phe — гистидилвалалфенилаланин.

Задание 13.3

Составьте формулу тетрапептида, имеющего следующий состав: Thr-Lys-Pro-Arg. Какие продукты образуются в результате полного гидролиза данного пептида в среде хлороводородной кислоты.

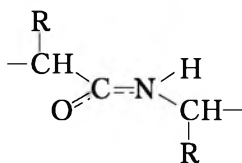
Задание 13.4

Предположите, какие соединения могут образоваться в результате ферментативного гидролиза тетрапептида Val-Lys-Asp-Thr при воздействии трипсина, способного, как известно, расщеплять пептидные связи, образованные исключительно карбоксильной группой аминокислот лизин и аргинин.

Структурная организация белков. *Первичной структуре* белка при-
сущи следующие особенности.

- Первичная структура белка генетически определена и уникальна. Замена аминокислоты в полипептидной цепи приводит к изменению структуры и функций белка.
- Первичная структура стабильна; сохраняется при денатурации белка. Первичная структура стабилизирована пептидными связями и в меньшей степени дисульфидными связями.
- Первичная структура белка детерминирует вторичную, третичную и четвертичную структуры.

Пептидная группа представляет собой трехцентровую ρ, π -сопряженную систему (обозначена пунктиром), что обуславливает частично двойной характер связи C–N. Положение заместителей у атомов углерода и азота пептидной группы соответствует транс-конфигурации:



В результате сопряжения происходит некоторое выравнивание длин связей. Двойная связь C=O удлинняется до 0,124 нм против обычной длины 0,121 нм, а связь C–N, напротив, укорачивается — 0,132 нм по сравнению с 0,147 нм в стандартном случае. Присутствие плоской сопряженной системы в пептидной группе является причиной затруднения вращения вокруг связи C–N (энергетический барьер вращения составляет 63–84 кДж/моль). Следовательно, электронное строение предопределяет достаточно жесткую плоскую структуру пептидной связи.

Вторичной структурой белковой молекулы называют конформацию, которую образует полипептидная цепь. Она определяется первичной структурой белка и может фиксироваться в пространстве вследствие формирования прежде всего водородных связей, образующихся между пептидными фрагментами одной цепи. С помощью рентгеноструктурных исследований

Л. Полинг (1952) показал, что стабилизация при этом осуществляется за счет формирования спиральной структуры. Наиболее часто встречающейся формой является α -спираль, содержащая 3,7 α -аминокислотных остатка на один виток спирали; расстояние между отдельными витками составляет 0,544 нм (рис. 13.4, а).

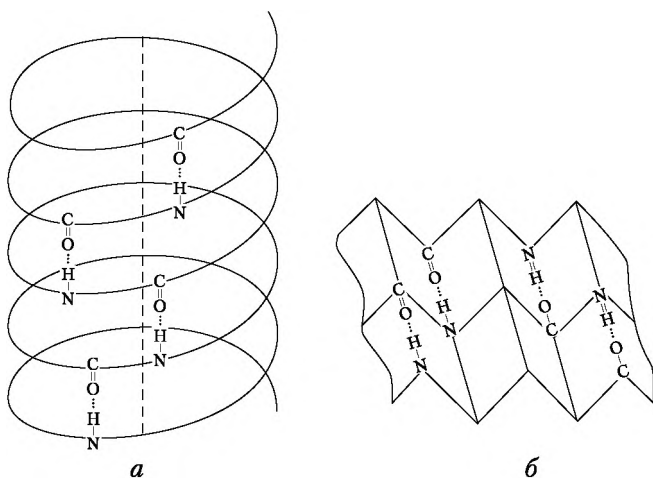


Рис. 13.4. Конформации вторичной структуры белка:

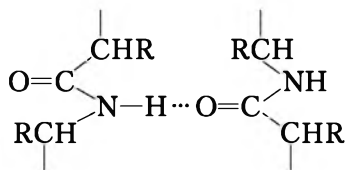
а — α -спираль; б — β -структура складчатого листа

В белках, содержащих преимущественно α -аминокислоты с короткими боковыми цепями, водородные связи возникают между различными полипептидными цепями и стабилизируют так называемую структуру складчатого листа (β -конформация, рис. 13.4, б).

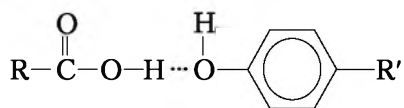
Встречаются белки, вторичная структура которых не является ни α -, ни β -конформацией, например коллаген. Причина возникновения той или иной устойчивой конформации макромолекулы — образование водородных связей (в меньшей мере — пептидных и дисульфидных связей) между различными участками одной цепи.

Водородная связь (обозначена точками) может образоваться:

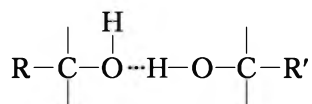
- между двумя пептидными группами:



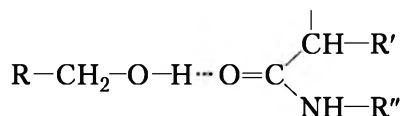
- между карбоксильной группой боковой цепи и фенольной гидроксильной группой в структуре аминокислоты тирозина:



- между двумя гидроксильными группами боковых цепей:



- между гидроксильной группой аминокислоты серина и пептидной группой:



Третичной структурой белковой молекулы называется пространственная ориентация полипептидной спирали, в результате которой образуется термодинамически устойчивая конформация макромолекулы в целом. В образовании третичной структуры преобладающую роль играют различные виды нековалентного связывания между частями макромолекулы, такие как электростатическое взаимодействие ионогенных групп, гидрофильно-гидрофобные взаимодействия, силы Ван-дер-Ваальса, в меньшей степени — образование водородных связей, возникающих между функциональными группами боковых радикалов, а также между ними и пептидными группами. Гидрофобные, ионные и водородные связи принято относить к числу так называемых слабых связей, поскольку их энергия незначительно превышает энергетический показатель теплового движения молекул при комнатной температуре.

Наконец, несколько полипептидных цепей, взаимно ориентированных в пространстве, образуют *четвертичную структуру* белка. Четвертичная структура стабилизируется нековалентным связыванием, осуществляемым между полипептидными цепями, и обуславливает биологическую активность белка в целом. Большинство белков состоит из двух или четырех полипептидных цепей, называемых *субъединицами*.

Рассмотрим *химические свойства белков*.

1. Процесс разрушения вторичной и третичной структур белка при сохранении первичной носит название *денатурация*. Денатурация может происходить под действием различных внешних воздействий, основные из которых приведены в табл. 13.2.

Таблица 13.2

Реагенты и условия, воздействие которых приводит к денатурации белковой молекулы

Реагенты и условия, вызывающие денатурацию	Особенности их воздействия на белок
Нагревание при температуре выше 60°C	Разрушение слабых связей в белковой молекуле
Воздействие кислот и щелочей	Изменение ионизации ионогенных групп, разрушение ионных и водородных связей в белковой молекуле

Реагенты и условия, вызывающие денатурацию	Особенности их воздействия на белок
Воздействие этанолом, фенолом, хлорамином и др.	Разрушение водородных и гидрофобных связей
Воздействие солями тяжелых металлов — свинца, ртути и др.	Образование нерастворимых солей
Воздействие мочевины	Разрыв внутримолекулярных водородных связей вследствие формирования водородных связей с мочевиной

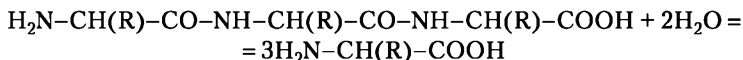
2. Гидролиз белков — процесс необратимого разрушения первичной структуры в растворе с кислой или щелочной средой с образованием исходных аминокислот. Анализ продуктов гидролиза белковой молекулы позволяет установить качественный и количественный состав белков.

3. Для анализа белков наибольшее значение имеют несколько качественных реакций: прежде всего биуретовая реакция, характерная для всех соединений, содержащих пептидную связь, наличие которой подтверждается образованием фиолетового окрашивания при взаимодействии с солями меди(II) в щелочном растворе; белки, в состав которых входят остатки ароматических аминокислот, дают положительную ксантопротеиновую пробу (желтое окрашивание при действии концентрированной азотной кислоты).

Пример 13.5

Установим строение трипептида, если известно, что при гидролизе 37,8 г данного трипептида образуется только одна аминокислота массой 45 г.

Решение. Составим уравнение гидролиза в общем виде:



Рассчитаем массу и количество вещества воды, участвующей в реакции:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 45 - 37,8 = 7,2 \text{ г};$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O}) = 7,2/18 = 0,4 \text{ моля};$$

$$n(\text{AK}) = 3/2n(\text{H}_2\text{O}) = 0,6 \text{ моля};$$

$$M(\text{AK}) = m(\text{AK})/n(\text{AK}) = 45/0,6 = 75 \text{ г/моль}.$$

Рассчитаем молярную массу неизвестного радикала:

$$M(\text{R}\cdot) = 75 - M(-\text{NH}_2) - M(-\text{CH}) - M(-\text{COOH}) = 1.$$

Следовательно, этот радикал — H.

Таким образом, аминокислота, участвующая в образовании трипептида-глицин (аминоуксусная кислота) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, а трипептид представляет собой глицилглицилглицин.

Задание 13.5

Установите строение дипептида, при щелочном гидролизе которого массой 48 г получено только одно вещество — натриевая соль одной из аминокислот массой 66,6 г.

В основу белков классификации могут быть положены различные признаки. Например, по выполняемым в организме функциям выделяют 12 основных классов белков: каталитически активные (ферменты), белки — регуляторы активности генома, защитные белки, транспортные белки, мембранные белки и т.д.

По пространственной структуре и величине аксиального отношения (отношение длины молекулы к ширине) белки подразделяются на два больших класса — глобулярные (аксиальное отношение меньше 10) и фибриллярные (аксиальное отношение больше 10):

- для глобулярных белков более характерна α -спиральная структура, а цепи их изогнуты в пространстве так, что макромолекула приобретает форму сферы;

- для фибриллярных белков более характерна β -структура. Обычно они имеют волокнистое строение.

Существует классификация белков по растворимости:

- альбумины хорошо растворимы в воде и солевых растворах;
- глобулины плохо растворимы в воде, однако хорошо растворяются в солевых растворах;
- проламины растворяются в 70—80%-ных растворах этилового спирта, но не растворяются в абсолютном этаноле и воде;
- гистоны (белки, содержащие значительное количество аминокислоты аргинин) растворяются в солевых растворах;
- склеропотеины нерастворимы в воде и солевых растворах.

По химическому составу белки подразделяют на две группы:

- 1) простые белки, или *протеины*, включающие только аминокислоты;
- 2) сложные белки, или *протеиды*, состоящие из простого белка и небелкового компонента — простетической группы.

К простым белкам относятся альбумины, глобулины, протамины, гистоны и др. Сложные белки в зависимости от природы простетической группы (указана в скобках) подразделяют на следующие виды:

- нуклеопотеины (аминокислоты + нуклеотиды);
- металлопротеины (аминокислоты + ионы металлов);
- липопотеины (аминокислоты + липиды);
- гликопротеины (аминокислоты + гетероолигосахарид);
- протеогликаны (мукополисахарид);
- фосфопотеины (аминокислоты + остаток фосфорной кислоты);
- хромопротеины (порфин, порфирин, изоаллоказин и их производные — металлопорфирины, флавинадениндинуклеотиды и др.); среди хромопротеинов выделяют гемопотеины, магний-порфирины, флавопротеины и т.д.

13.2.3. Ферменты (энзимы)

Ферменты — класс высокоспециализированных веществ белковой природы, катализирующих большое число химических реакций. Ферменты обеспечивают реализацию генетической информации, обмен веществ и энергии (см. параграф 3.6).

Фермент, выполняя функцию катализатора химической реакции, подчиняется общим законам катализа и обладает всеми свойствами, характерными для небиологических катализаторов, однако имеет и отличительные свойства, связанные с особенностями строения ферментов. Сходство ферментов с небиологическими катализаторами заключается в том, что:

- ферменты катализируют энергетически возможные реакции;
- энергия химической системы остается постоянной;
- в ходе катализа направление реакции не изменяется;
- ферменты не расходуются в процессе реакции.

Отличия ферментов от небиологических катализаторов заключаются в том, что:

- скорость ферментативных реакций выше, чем реакций, катализируемых небелковыми катализаторами;
- ферменты обладают высокой специфичностью;
- ферментативная реакция протекает в клетке, т.е. при температуре 37°C, постоянном атмосферном давлении и физиологическом значении pH;
- скорость ферментативной реакции может регулироваться.

Активность ферментов в клетках контролируется на генетическом уровне, а также посредством концентраций субстрата и продуктов реакций, катализируемых ими. Ферменты амфотерны (могут существовать в растворе в виде анионов, катионов и амфолитов), характеризуются электрофоретической подвижностью вследствие присутствия в их структуре положительных и отрицательных зарядов, неспособны к диализу через полупроницаемые мембраны, легко осаждаются из водных растворов методами высаливания. Молекулярная масса ферментов колеблется от десятков тысяч до нескольких миллионов.

Ферменты подразделяют на простые и сложные. Простые ферменты представлены аминокислотными цепями и при гидролизе распадаются только на аминокислоты. К ним относятся гидролитические ферменты — пепсин, трипсин, папаин, уреазы, лизоцим, рибонуклеаза, фосфатаза и др.

Большая часть природных ферментов — сложные белки и помимо полипептидных цепей содержит небелковый компонент (кофактор), являющийся абсолютно необходимым для белковой активности. Им могут быть любые небелковые органические молекулы или ионы металлов. Кофактором может быть простетическая группа фермента, если она не вовлечена в акт катализа, но является функционально существенной для фермента.

Кофакторы имеют различную химическую природу и различаются по прочности связи с полипептидной цепью. Если при выделении и очистке кофактор не отделяется от полипептидной цепи, то такой фермент называют *холоферментом* (*холоэнзимом*), а кофактор — *простетической группой*. Полипептидная часть фермента называется *апоферментом*. Простетическая группа может быть связана с апоферментом ковалентными и нековалентными связями. *Кофермент* — дополнительная группа, легко отделяющаяся от апофермента при диссоциации. Химическая природа коферментов, их функции в ферментативных реакциях чрезвычайно разнообразны.

К коферментам относят следующие группы соединений:

- производные витаминов;
- геммы, входящие в состав цитохромов, каталазы, пероксидазы, гуанилатциклазы, NO-синтазы и являющиеся простетической группой ферментов;
- нуклеотиды — доноры и акцепторы остатка фосфорной кислоты;
- убихинон, или кофермент Q, участвующий в переносе электронов и протонов в цепи переноса электронов;
- фосфоаденозилфосфосульфат, участвующий в переносе сульфата;
- S-аденозилметионин — донор метильной группы;
- глутатион, участвующий в РОВ.

Следует помнить, что апофермент всегда синтезируется в организме, а кофакторы должны поступать с пищей.

Молекулы субстратов, участвующих в химических реакциях, значительно меньше молекул ферментов. При образовании комплекса субстрат — фермент во взаимодействие с субстратом вовлекается ограниченная часть молекулы фермента.

Активный центр фермента — уникальная комбинация аминокислотных остатков в молекуле фермента (обычно от 5 до 10 аминокислотных остатков), которая обеспечивает непосредственное связывание с субстратом и участвует в акте катализа. Для сложных ферментов характерно включение в состав активного центра простетических групп. В активном центре фермента существуют каталитический центр (участок молекулы, непосредственно вступающий в химическое взаимодействие с субстратом) и связывающий центр, или контактная площадка (участок, обеспечивающий специфическое сродство к субстрату и образование его комплекса с ферментом). В молекуле субстрата также есть функционально различные участки — участок, избирательно связываемый ферментом, и участок, атакуемый ферментом.

Формирование активного центра фермента начинается на ранних этапах его синтеза, когда линейная полипептидная цепь превращается в трехмерное тело определенной конфигурации. Белок со сформированной третичной структурой приобретает функциональную (в частности, каталитическую) информацию. Любые воздействия, приводящие к денатурации фермента (нарушению его третичной структуры), нарушают структуру активного центра и ведут к потере ферментом каталитических свойств. При восстановлении нативной трехмерной структуры белка-фермента (ренатурации) восстанавливается и его каталитическая активность.

Наряду с активным центром в молекуле фермента может присутствовать *аллостерический центр* (от греч. *alios* — иной, *steros* — пространственный, структурный) — участок молекулы фермента для связывания определенных, обычно низкомолекулярных веществ — эффекторов или модификаторов, структура которых отличается от структуры субстратов. Эффектор при соединении с аллостерическим центром фермента изменяет третичную или даже четвертичную структуру фермента и структуру активного центра фермента, что ведет к изменению каталитической активности фермента. Ферменты, активный центр которых способен изменять свою структуру

и активность под действием аллостерических эффекторов, связывающихся с аллостерическим центром, называют *аллостерическими*.

Выделяют шесть основных классов ферментов (табл. 13.3), каждый из которых делят на подклассы.

Таблица 13.3

Классификация ферментов

Класс ферментов	Тип катализируемой реакции	Принцип систематического наименования ферментов
Оксидоредуктазы	Окислительно-восстановительные реакции, лежащие в основе биологического окисления	Название их составляется по форме: «донор: акцептор-оксидоредуктаза», например лактат: НАД ⁺ -оксидоредуктаза
Трансферазы	Реакции внутри- и межмолекулярного переноса различных атомов, групп атомов и радикалов	Наименование их составляется по форме: «донор — транспортируемая группа — трансфераза». Различают трансферазы, катализирующие перенос одноуглеродных остатков, ацильных, гликозильных, азотистых групп и др.
Гидролазы	Реакции расщепления внутримолекулярных связей органических веществ при участии молекулы воды	Обозначаются термином «субстрат — гидролаза». К ним относят эстеразы — ферменты, катализирующие реакции гидролиза и синтеза сложных эфиров, гликозидазы, ускоряющие разрыв гликозидных связей, фосфатазы, катализирующие гидролиз фосфоангидрильных связей, и др.
Лиазы	Обратимые реакции отщепления различных групп от субстратов не гидролитическим путем, сопровождающиеся образованием двойной связи или присоединением групп к месту двойной связи	Обозначаются термином «субстрат — лиаза». Например, фумарат-гидратаза катализирует обратимое отщепление воды от яблочной кислоты с образованием фумаровой
Изомеразы	Различные типы реакций изомеризации (геометрическое и оптическое)	Систематическое название их составляется с учетом типа реакции по следующему образцу: «субстрат-цис(транс)-изомераза». Если изомеризация включает внутримолекулярный перенос группы, фермент получает название мутазы. К классу изомераз относятся рацемазы, эпимеразы и другие группы ферментов
Лигаза (синтазы)	Синтез органических веществ из двух исходных молекул с использованием энергии распада АТФ	Систематическое название лигаз составляется по форме «Х-У-ЛИГАЗА», где через Х и У обозначаются исходные вещества. Например, глутамат-аммиак-лигаза, при участии которой из глутаминовой кислоты и аммиака в присутствии АТФ синтезируется глутамин

В рамках этих основных групп по характеру субстрата или по специфически катализируемой реакции осуществляют подразделение на подгруппы. При нумерации по десятичной классификации для каждого фермента устанавливается собственный кодовый номер, состоящий из четырех частей, так называемый *EC-номер* (от англ. *enzyme classification*). Таким образом, помимо тривиального названия и систематического названия возникает дополнительная возможность для обозначения фермента. Например: лактатдегидрогеназа (тривиальное название), L-лактат-NAD-оксиредуктаза (систематическое название), E.C.1.1.1.27 (*EC-квалификационный номер*).

Скорость ферментативной реакции зависит от наличия в среде активаторов и ингибиторов.

Активаторы — вещества органической и неорганической природы, повышающие скорость реакции. Соляная кислота повышает активность пепсина желудочного сока, желчные кислоты активируют липазу панкреатического сока и т.д. Наиболее часто активаторами являются ионы металлов. Они могут играть роль простетических групп ферментов, выступать в качестве акцепторов или доноров протонов, электрофилов или нуклеофилов. Ионы металлов способствуют присоединению субстрата к активному центру и образованию фермент-субстратного комплекса. Металл при соединении с субстратом может образовывать истинный субстрат, с которым реагирует фермент. Ионы металлов могут участвовать в формировании и стабилизации активного центра фермента, а также выступать в роли аллостерических модуляторов.

Ингибиторы — вещества, вызывающие частичное или полное торможение ферментативных реакций. В результате их воздействия осуществляется ингибирование ферментативных реакций, которое подразделяется на обратимое и необратимое (параграф 3.7). Антиферменты — белки, действующие как ингибиторы ферментов. Неспецифическое ингибирование ферментов происходит под действием любых денатурирующих агентов. Специфическое ингибирование происходит в отношении одного фермента или группы ферментов.



Рис. 13.5. Обратимое и необратимое ингибирование

Конкурентное ингибирование вызывается веществами, структура которых сходна со структурой субстрата, но несколько отличается от нее. Такое ингибирование основано на связывании ингибитора с активным центром.

Субстрат (S) и ингибитор (I) конкурируют за связывание с активным центром фермента (F); степень торможения химической реакции определяется соотношением концентраций фермента и ингибитора.

Неконкурентное ингибирование вызывается веществами, структура которых отлична от структуры субстрата, ингибиторы связываются как в активном центре, так и в другом фрагменте молекулы фермента путем образования ковалентной связи. Степень ингибирования часто определяется продолжительностью действия ингибитора на фермент.

Действие многих лекарственных препаратов, ядов и ряда боевых отравляющих веществ основано на торможении действия ферментов.

В химической промышленности, а также в производстве лекарственных веществ и продуктов питания постоянно возрастает роль ферментов, применяемых в качестве катализаторов. Учитывая вышеизложенное, следует помнить, что по сравнению с традиционными катализаторами ферменты могут использоваться только в строго ограниченном интервале температур и кислотности среды. Особое значение приобретают иммобилизованные ферменты, фиксированные на твердых носителях.

13.3. Нуклеиновые кислоты

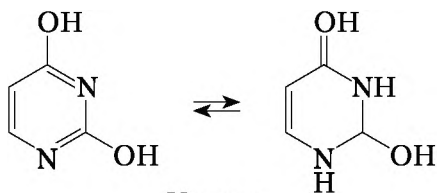
13.3.1. Общая характеристика

Нуклеиновые кислоты (полинуклеотиды) — это водорастворимые биополимеры, содержащиеся в ядрах клеток, а также в клеточной плазме и рибосомах, структурными единицами которых являются нуклеотиды — сложные органические молекулы, состоящие из остатка пентозы — рибозы или дезоксирибозы, этерифицированного по одной из гидроксигрупп остатком фосфорной кислоты и связанного N-гликозидной связью с азотсодержащим гетероциклом.

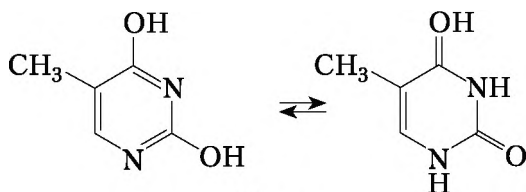
Основная биологическая функция нуклеиновых кислот — хранение и передача наследственной информации. Нуклеиновые кислоты служат материальными носителями генетического кода, который определяет аминокислотную последовательность в белках. Данная генетическая информация программирует структуру и метаболическую активность живых организмов. Нуклеиновые кислоты присутствуют во всех живых организмах и выполняют исключительно важную функцию в биосинтезе белков. Структурные компоненты также выполняют функции кофакторов, аллостерических эффекторов; входят в состав коферментов.

В организме нуклеиновые кислоты находятся в основном в составе смешанных биополимеров — нуклеопротеинов. Как следует из названия, структурными компонентами таких образований являются нуклеиновые кислоты и протеины (белки).

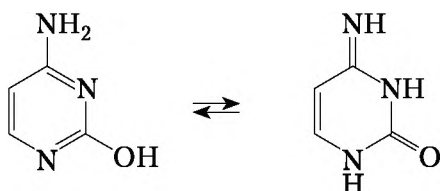
Нуклеиновые основания являются производными азотсодержащих гетероциклических соединений — пиримидина или пурина. В состав полинуклеотидных цепей ДНК входят пиримидиновые основания тимин (Т) и цитозин (Ц); в случае РНК — урацил (У) и цитозин. Данные соединения обнаруживают способность к лактим-лактанной таутомерии:



Урацил
(2,4-Диоксипиримидин)

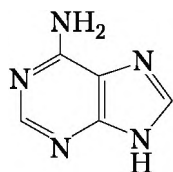


Тимин
(2,4-Диокси-5-метилпиримидин)

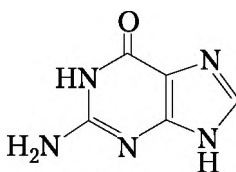


Цитозин
(4-амино-2-оксипиримидин)

Аденин (А) и гуанин (Г) являются производными пурина и называются пуриновыми нуклеиновыми основаниями:



Аденин
(6-аминопурин)



Гуанин
(4-амино-6-оксопурин)

Стоит подчеркнуть, что пиримидиновые основания входят в состав полинуклеотидов в лактамной форме вследствие возможности формирования водородных связей между остатками оснований в цепях нуклеиновых кислот: аденин — тимин и гуанин — цитозин в ДНК; аденин — урацил и гуанин — цитозин в РНК (рис. 13.6).

Рассмотрим закономерности состава и количественного содержания азотистых оснований в нуклеиновых кислотах (ДНК):

- мольная доля пуриновых оснований (аденина и гуанина) равна мольной доле пиримидиновых оснований (цитозина и тимина);
- общее количество вещества аденина и цитозина равно общему количеству вещества гуанина и тимина;
- количества вещества комплементарных друг другу оснований (аденина и тимина, гуанина и цитозина) равны;

- коэффициент специфичности для животных, равный отношению суммы количества вещества гуанина и цитозина к сумме количества вещества аденина и тимина, меньше единицы.

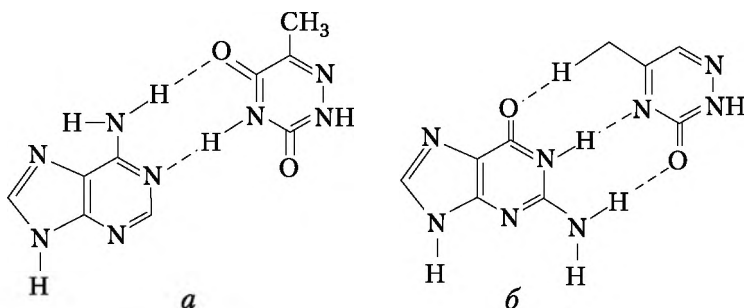


Рис. 13.6. Водородные связи в паре оснований аденин — тимин (а) и гуанин — цитозин (б)

Урацил, тимин, цитозин, аденин и гуанин в нуклеиновых кислотах присутствуют в виде N-гликозидов. N-гликозиды, в которых агликонами являются азотистые основания, а углеводный компонент — рибозой или 2-дезоксирибозой, называют *нуклеозидами*. Нуклеозиды, входящие в состав рибонуклеиновой кислоты, являются N-рибозидами, а в состав дезоксирибонуклеиновой кислоты — N-дезоксирибозидами. Нуклеозиды по положению С5 углеводного остатка этерифицированы фосфорной кислотой. В зависимости от числа остатков фосфорной кислоты выделяют нуклеозидмонофосфаты, нуклеозиддифосфаты и нуклеозидтрифосфаты, объединяемые под общим названием нуклеотиды, входящие в состав нуклеиновых кислот. Некоторые из них находят применение в медицине как индивидуальные лекарственные препараты, например АТФ (рис. 13.7).

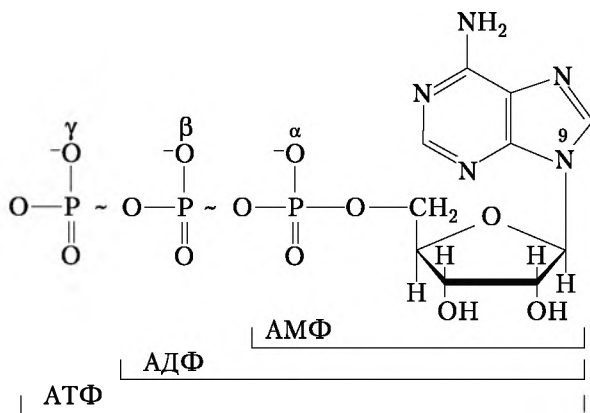


Рис. 13.7. Строение молекулы аденозинтрифосфата

13.3.2. Уровни структурной организации нуклеиновых кислот

Последовательность моонуклеотидов в полинуклеотидной цепи называют *первичной структурой*. Нуклеотиды связаны между собой посред-

ством 3',5'-фосфодиэфирных связей. Как правило, молекулы рибонуклеиновых кислот (РНК) состоят из одной полинуклеотидной цепи (рис. 13.8), тогда как большинство молекул ДНК двухцепочечные.

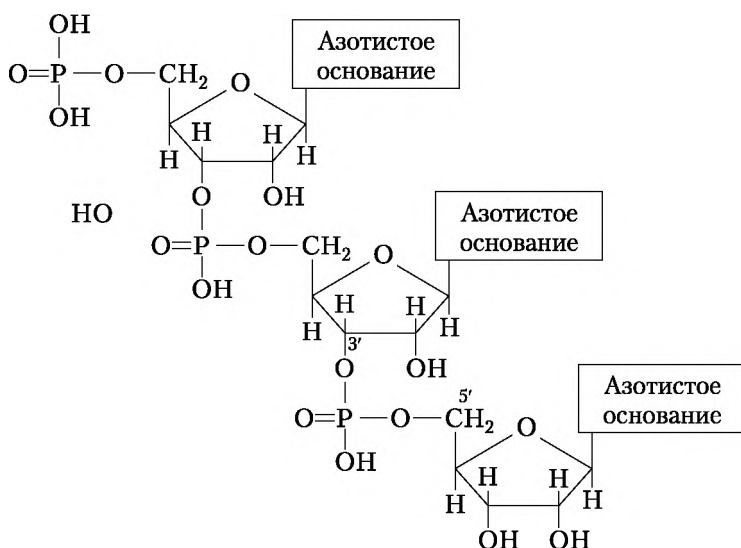


Рис. 13.8. Фрагмент молекулы РНК

Две цепи ДНК, связанные водородными связями между парами комплементарных оснований, формируют правовращающую спираль. Так создается *вторичная структура*. На следующем этапе компактизации полинуклеотидной цепи на некоторых участках двойной спирали ДНК могут образоваться суперспирали или кольцевые формы за счет сил Ван-дер-Ваальса — возникает *третичная структура* ДНК.

В составе молекулы ДНК выделено значительно большее число нуклеотидных остатков, чем в молекуле РНК; ДНК имеет молекулярную массу порядка 10^7 и в условиях клетки нерастворима.

Существует несколько разновидностей РНК, среди которых наиболее активными в биосинтезе белка являются:

- транспортная РНК молекулярной массой 25 000;
- информационная, или матричная, РНК молекулярной массой 10^5 — 10^6 .

Длина молекул ДНК человека составляет порядка 3—5 мм, молекула РНК значительно короче — до 0,1 мм.

Макромолекулы ДНК связаны между собой попарно при помощи водородных связей в виде двойной спирали постоянного диаметра (рис. 13.9). Остатки нуклеиновых оснований направлены внутрь спирали, диаметр которой равен примерно 2 нм. На один виток спирали приходится 10 пар оснований. Для обеспечения наибольшей устойчивости этой структуры необходимо, чтобы число водородных связей было максимально возможным. Это достигается определенным соответствием в расположении остатков оснований одной спирали по отношению к остаткам другой: тиминовые группы располагаются напротив адениновых, цитозиновые — напротив

гуаниновых и т.д. Кроме того, только при выполнении этого условия обеспечиваются экспериментально доказанное постоянство суммарных размеров боковых групп и неизменность диаметра двойной спирали на всем ее протяжении. В этой взаимной обусловленности порядка чередования звеньев в обеих цепях заключается *принцип комплементарности*.

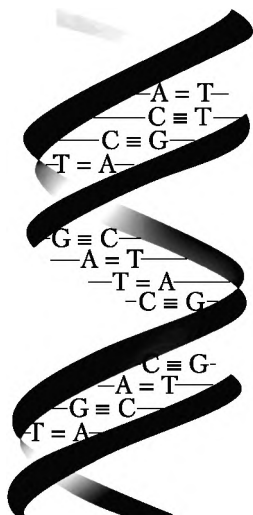


Рис. 13.9. Двойная спираль ДНК

Спирализация приводит к возникновению вторичной структуры ДНК. Экспериментально было установлено, что чем больше в молекуле ДНК остатков аденозина и тимина, тем при более низкой температуре происходит разрушение вторичной структуры, т.е. раскручивание спирали. Это объясняется тем, что суммарный эффект связывания аденин — тимин (две водородные связи) менее выражен, чем аналогичный эффект для пары гуанин — цитозин (три водородные связи).

Как было сказано, вторичная структура и ДНК, и РНК в значительной степени определяется водородными связями между парами комплементарных азотистых оснований, поэтому любые воздействия, способные разрушать водородные связи, могут менять пространственную организацию нуклеиновых кислот. Полное или частичное разрушение водородных связей, обеспечивающее раскручивание полинуклеотидных цепей нуклеиновой кислоты и их последующее разделение, называют *денатурацией*.

Пример 13.6

Какое основание проявляет комплементарность по отношению к цитозину? Объясним, за счет каких связей осуществляется комплементарное взаимодействие между нуклеиновыми основаниями.

Решение. Комплементарное взаимодействие двух нуклеиновых оснований осуществляется посредством образования водородных связей:

- между атомом водорода, входящего в состав аминогруппы одного нуклеинового основания, и неподеленной парой электронов на атоме кислорода в составе карбонила другого основания;

- между неподеленной парой электронов пиридинового атома азота одного из оснований и атомом водорода, входящего в амидную группу другого основания.
- Пиримидиновое основание цитозин комплементарно основанию пуринового ряда — гуанину. Между ними формируются три водородные связи:



Задание 13.6

Какое основание комплементарно аденину? Приведите строение данной комплементарной пары и обозначьте водородные связи в ней.

13.4. Липиды

13.4.1. Общая характеристика

Липидами называют неоднородные в химическом отношении вещества, общим свойством которых является хорошая растворимость в неполярных органических растворителях: диэтиловом эфире, трихлорметане (хлороформе), тетрахлорметане (четырёххлористом углероде), бензоле и т.п. Липиды подразделяют на простые (бикомпонентные), образующие при гидролизе спирты и карбоновые кислоты, и сложные (многокомпонентные), образующие при гидролизе помимо указанных веществ и другие продукты, к примеру фосфорную кислоту, углеводы и др. (рис. 13.10).

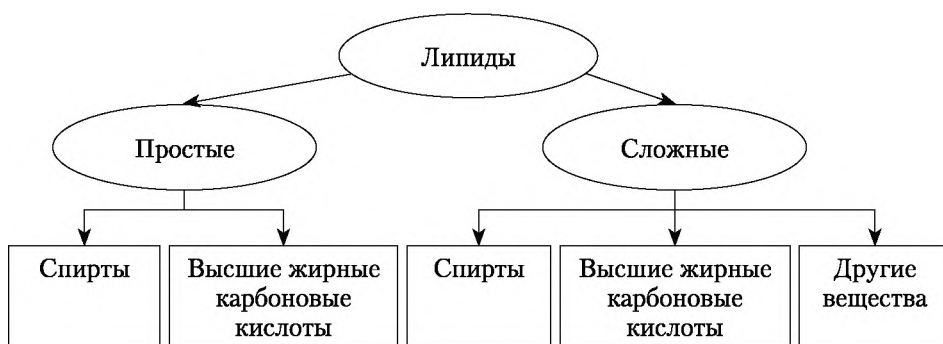


Рис. 13.10. Классификация липидов

Липиды могут быть классифицированы следующим образом:

- нейтральные жиры и свободные жирные кислоты;
- фосфолипиды;

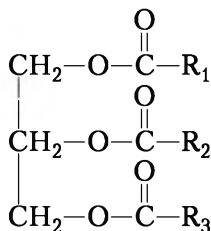
- гликолипиды;
- стероиды;
- воски;
- терпены.

Липиды выполняют различные функции в организме. Прежде всего липиды в виде комплекса с белками являются структурными элементами мембран клеток и клеточных органелл. В связи с этим они определяют транспорт веществ к клеткам и участвуют в ряде других процессов, связанных с функционированием мембран. Липиды служат также энергетическим материалом для организма. При окислении 1 г жира выделяется 39 кДж энергии, что в два раза больше, чем при расщеплении 1 г углеводов. Липиды являются запасными веществами, в форме которых депонируется метаболическое топливо. В связи с хорошо выраженными термоизоляционными свойствами липиды сохраняют тепло в организме, выполняя тем самым защитную функцию; в виде жировой прокладки предохраняют тело и органы от механического повреждения, а также служат жировой смазкой. Некоторые из липидов имеют отношение к иммунитету (гликолипиды). Регуляторной активностью обладают простагландины.

Свойства и структура мембранных липидов во многом определяют активность мембраносвязанных ферментов, особенности протекания процессов окислительного фосфорилирования. Существует предположение, что одна из наиболее важных функций липидов в мембранах как раз заключается в их способности служить «кофактором твердого состояния», обеспечивая высокоупорядоченное, ориентированное, гидрофобное окружение для определенных ферментативных реакций. Будучи важнейшим компонентом нервных тканей, гликолипиды оказывают существенное влияние на функционирование нервной системы.

13.4.2. Нейтральные жиры (триацилглицерины) и жирные кислоты

Триацилглицерины — это сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших жирных кислот; их общая формула



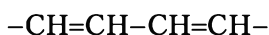
где R_1 , R_2 , R_3 — остатки высших жирных кислот.

В молекуле глицерина могут быть этерифицированы как все три гидроксильные группы, так и две, и даже одна. Триацилглицерины — наиболее распространенная форма нейтральных жиров, хотя моно- и диацилглицерины также встречаются в природе и играют важную роль в метаболизме липидов. Номенклатура нейтральных жиров основывается на названиях жирных кислот, входящих в их состав (например, триолеин, олеодистеарин).

Жиры служат питательным резервом для различных организмов и имеют большое значение как концентрированный высококалорийный продукт для питания человека; как запасные вещества триацилглицерины обладают особыми преимуществами перед другими соединениями — углеводами и белками. Они не растворяются в воде и клеточном соке, не смешиваются с водой, поэтому не меняют существенно физико-химические свойства цитоплазмы; до омыления ни в какие реакции в водной среде не вступают.

В составе природных триацилглицеринов найдено несколько десятков различных жирных кислот. Все они отличаются друг от друга длиной углеводородной цепи, степенью ненасыщенности, числом и положением двойных связей, структурной конформацией, наличием различных группировок (гидрокси-, кето-, эпокси-, циклопропановых, циклопентановых и др.).

Жирные кислоты, выделенные из липидов высших растений и животных, характеризуется рядом общих свойств. Почти все они содержат четное число атомов углерода от 4 до 24, но чаще всего встречаются жирные кислоты с 16 и 18 атомами углерода, с разной степенью насыщенности. Содержание ненасыщенных жирных кислот выше, чем насыщенных. Ненасыщенные жирные кислоты преобладают в растительных жирах (олеиновая, линолевая), называемых *маслами*. В жирных кислотах растительного происхождения, содержащих более одной двойной связи, обнаружены сопряженные двойные связи:



в то время как двойные связи в ненасыщенных жирных кислотах животных липидов обычно входят в дивинилметановую группировку:



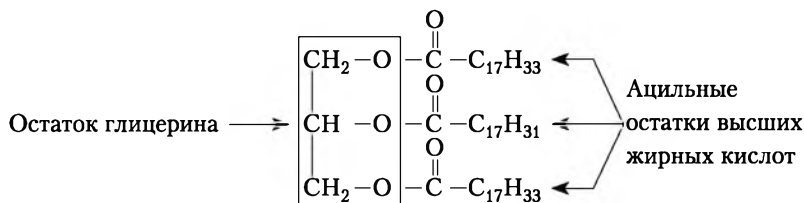
Присутствие в жирах большого количества ненасыщенных жирных кислот придает им жидкую консистенцию (растительные масла), а содержание преимущественно насыщенных жирных кислот — твердую консистенцию (животные жиры). Важный промышленный процесс — каталитическое гидрирование (гидрогенизация) ненасыщенных растительных масел. При этом водород насыщает двойные связи, и жидкие масла превращаются в твердые жиры. Процесс гидрогенизации протекает при температуре 160–200°C, давлении 2–15 атм в присутствии никелевых или платиновых катализаторов. Важнейшие регуляторы метаболизма — простагландины — образуются в ходе метаболизма в основном из арахидоновой кислоты, являющейся полиненасыщенной жирной кислотой.

Триацилглицерины могут быть простыми или смешанными. В природных жирах, представляющих собой смесь разнообразных триацилглицеринов, доля простых ацилглицеринов мала, в то время как процентное содержание смешанных триацилглицеринов очень высоко. Например, жир коровьего молока является олеопальмитобутирином.

Пример 13.7

Приведем строение 1-олеоил-2-линолеоил-3-стеароилглицерина. Укажем сложнoэфирные группы.

Решение.



Данный жир представляет собой триацилглицерин, в котором остаток глицерина этерифицирован тремя остатками высших жирных кислот: олеиновой — $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, линолевой — $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и стеариновой — $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$. В составе молекулы присутствуют три сложнэфирные группы.

Задание 13.7

Приведите строение цетилпальмитата. Укажите сложнэфирную группу и приведите реакцию гидролиза в присутствии минеральной кислоты.

Свойства жиров определяются качественным составом жирных кислот, их количественным соотношением, процентным содержанием свободных жирных кислот. Для характеристики свойств служат константы, или жировые числа, — кислотное число, иодное число, эфирное число, число омыления и др.

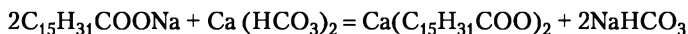
При гидролизе нейтральных жиров образуются жирные кислоты и глицерин. В живых организмах эта реакция катализируется ферментами — липазами. *In vitro* гидролиз жира происходит при нагревании в воде до 100°C , но очень медленно; гидролиз жира значительно ускоряется в присутствии кислоты или щелочи. Гидролиз нейтральных жиров щелочами называют *омылением*. В результате этой реакции образуются глицерин и соли высших жирных кислот — *мыла*.

Натриевые соли составляют основу твердых мыл, а калиевые — жидких. В жесткой воде, содержащей ионы кальция и магния, происходит значительное снижение моющей способности мыла вследствие образования нерастворимых кальциевых и магниевых солей.

Пример 13.8

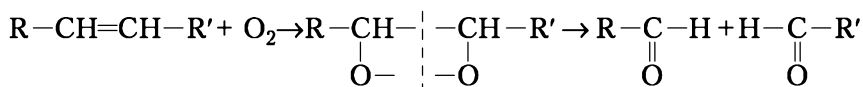
Объясним, почему при вливании раствора пальмитата натрия в раствор гидрокарбоната кальция происходит образование осадка. Приведем схему реакции.

Решение. Схема реакции



Осадок формируется вследствие образования кальциевого мыла, плохо растворимого в воде.

При хранении жиры под действием света, кислорода и влаги приобретают неприятный вкус и запах. Этот процесс, заключающийся в окислении и гидролизе жиров, называют *прогорканием*. Легче всего окисляются непредельные жирные кислоты, входящие в состав жира. При этом кислород присоединяется по месту двойных связей и образуются пероксиды:



Далее происходит разрыв углеродной цепи по месту бывшей двойной связи и образуются альдегиды и кислоты с короткими цепями типа масляной кислоты, с неприятным запахом и вкусом. В процессе прогоркания жиров участвуют также некоторые окислительные ферменты, в частности липоксигеназа. Для предотвращения окислительного прогоркания жиров или содержащих жиры продуктов к ним прибавляют антиоксиданты, которые задерживают окисление. Наиболее активными антиоксидантами являются витамины группы Е, называемые также токоферолами, представляющими собой производные хромана (см. гл. 12). Среди витаминов этой группы наиболее важным является α -токоферол.

13.4.3. Воски

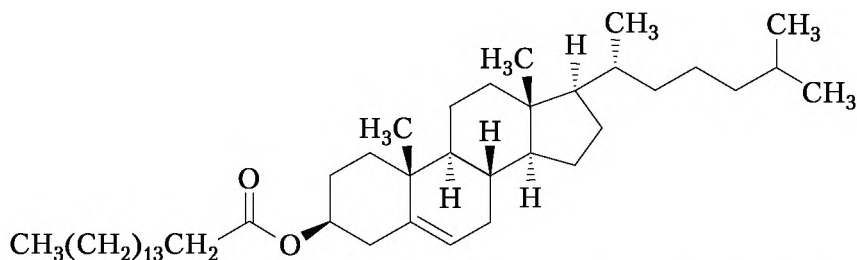
Воски — природные соединения, представляющие собой сложные эфиры высших жирных кислот и высших одноатомных спиртов. Наиболее распространены в составе восков насыщенные высшие жирные кислоты (чаще других встречается пальмитиновая — $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$) и насыщенные спирты алифатического ряда: цетиловый ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$), мелиссильный ($\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$), церильный ($\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{OH}$) и др. Воск обычно содержит некоторое количество свободных жирных кислот и высокомолекулярных спиртов. В качестве составных частей воска могут присутствовать некоторые количества углеводов: предельных — пентакозан $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$, наонакозан $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$ и др.; непредельных — церотен $\text{C}_{26}\text{H}_{52}$, спинацен $\text{C}_{29}\text{H}_{48}$ и др.

Воски могут быть растительного и животного происхождения. Растительные воски, как правило, представляют собой отложения на поверхности наружных тканей (листья, стебли, плоды). Животные воски могут быть как отложениями (воск пчелиный), выделениями (овечий жиропот), так и продуктами, образующимися совместно с триглицеридами (спермацет).

Пчелиный воск — продукт обмена веществ, выделяемый рабочими медоносными пчелами на поверхность кожи нижней стороны брюшных колец в виде мелких прозрачных листочков. Он более чем на 70% состоит из сложных эфиров высших жирных кислот, основным из которых является мелиссильпальмитат ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{30}\text{H}_{61}$).

Спермацет — воскоподобная масса, выделяемая из жира кашалота и некоторых других китообразных. Доминантным компонентом спермацета является цетиловый эфир пальмитиновой кислоты (цетилпальмитат $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}$). Кроме того, важное значение при определении доброкачественности спермацета имеют свободные спирты цетиловый, октадециловый и эйкозиловый.

Ланолин (шерстный, или шерстяной, воск) — овечий жиропот, извлекаемый из промывных вод при первичной обработке овечьей шерсти на шерстомойных фабриках. Ланолин отличается от других восков значительным содержанием стерина, как свободных, так и связанных в виде сложных эфиров с высшими жирными кислотами — пальмитиновой, миристиновой, стеариновой:



Холестериловый эфир пальмитиновой кислоты (холестерилпальмитат)

Из растительных восков наиболее распространены карнаубский и пальмовый воски, выделяемые из бразильской и восковой пальм соответственно. В составе этих восков встречаются сложные эфиры триаконтилового спирта и тетракозановой (C24) и гексакозановой (C26) жирных кислот.

Воски широко применяются в фармацевтической и парфюмерно-косметической промышленности при изготовлении мазей и кремов, а также в стоматологической практике как моделировочные материалы.

13.4.4. Фосфолипиды

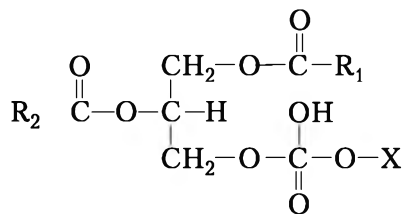
Молекулы фосфолипидов образованы остатками глицерина (или заменяющего его спирта сфингозина), жирных кислот, фосфорной кислоты, соединенной сложноэфирной связью с какой-либо полярной группировкой (чаще азотсодержащей).

Фосфолипиды широко распространены в растительных и животных тканях, в микроорганизмах они являются преобладающей формой липидов. Они содержатся во всех тканях и клетках организма, особенно много их содержится в клетках нервной ткани. В отличие от нейтральных жиров фосфолипиды содержатся только в клеточных мембранах.

Фосфолипиды легко образуют комплексы с белками, чем и объясняется преимущественное участие их в формировании клеточных оболочек и внутриклеточных мембран (составляют до 50% всех липидов биологических мембран). Благодаря особенностям химического строения (полярности молекулы) фосфолипиды обеспечивают одностороннюю проницаемость мембран.

Фосфолипиды подразделяют на глицерофосфолипиды и сфингофосфолипиды.

Глицерофосфолипиды. Общее строение L-глицерофосфолипидов следующее:



где X — полярная группа; R₁, R₂ — радикалы жирных кислот.

В основе молекулы глицерофосфолипидов лежит фосфатидная кислота (X — атом водорода), представляющая собой глицерин, у которого две спиртовые группы этерифицированы жирными кислотами, а одна — фосфорной кислотой. В свободном виде фосфатидная кислота в клетках содержится в очень малых количествах и преимущественно в растительных тканях. В то же время фосфатидная кислота — важное промежуточное соединение при биосинтезе фосфолипидов. Находящийся в составе фосфатидной кислоты остаток фосфорной кислоты может образовывать сложноэфирную связь с разными полярными группировками. Различные глицерофосфолипиды отличаются друг от друга природой этих групп.

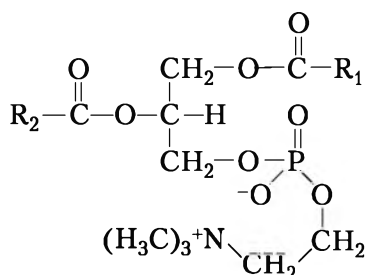
Наличие в молекулах глицерофосфолипидов радикалов высших жирных кислот (неполярных углеводородных «хвостов») и полярных групп придает им свойства поверхностно-активных веществ. Этим объясняются особые дифильные свойства глицерофосфолипидов и их участие в построении клеточных мембран. С одной стороны, глицерофосфолипиды, как и нейтральные жиры, хорошо растворимы в неполярных растворителях, с другой — могут давать с водой стойкие эмульсии или образовывать коллоидные растворы. По этой же причине глицерофосфолипиды обладают свойствами детергентов.

В зависимости от строения полярной группы глицерофосфолипиды классифицируют следующим образом.

1. Фосфатидилхолины; в качестве полярной группы содержат аминокиспирт *холин*:

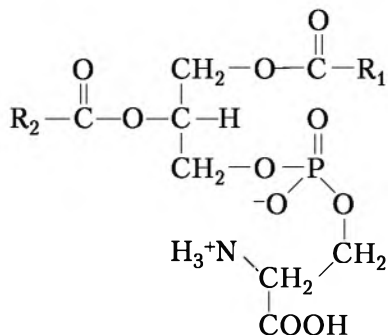


который является сильным основанием и полностью диссоциирует в воде с образованием катиона холина и гидроксил-аниона, с сильными кислотами образует нейтральные соли:

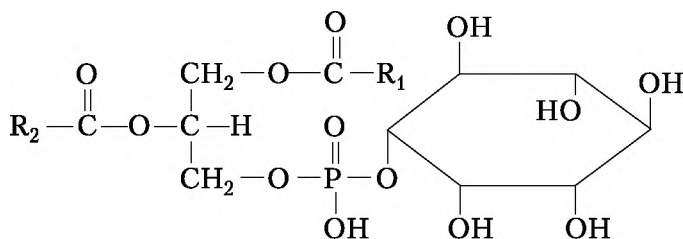


2. Фосфатидилэтанолamines (устаревшее название — коламинкефалины) — фосфатиды, в которых фосфатидные кислоты этерифицированы по фосфатному гидроксилу этанолamiном. Встречаются в животных и растительных тканях несколько реже фосфатидилхолинов, но являются одним из основных компонентов большинства бактериальных клеток.

3. Фосфатидилсерины (устаревшее название — серинкефалины) — фосфатиды, в которых фосфатидные кислоты этерифицированы по фосфатному гидроксилу серином. В значительных количествах накапливаются в мозге млекопитающих и в тканях других органов (сердце, печень, почки):

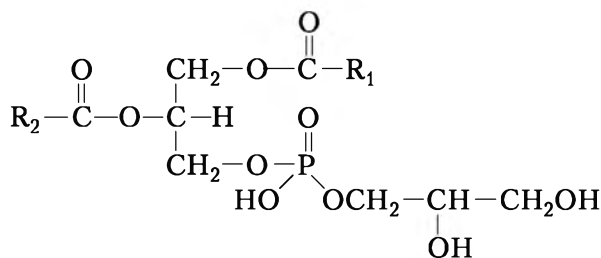


4. Фосфатидилинозиты:



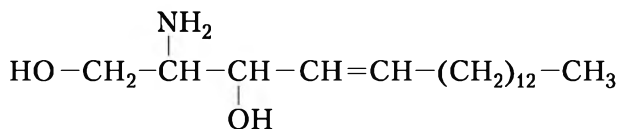
5. Фосфатидилсахара.

6. Фосфатидилглицерины:



7. Плазмалогены — альдегидогенные липиды, при гидролизе которых в кислой среде образуются высшие альдегиды жирного ряда (плазмали). Характерны для тканей и органов всех живых организмов вне зависимости от уровня их организации.

Сфинголипиды. Это структурные аналоги фосфолипидов, содержащие вместо глицерина ненасыщенный двухатомный спирт — сфингозин:



К сфинголипидам относятся N-ацильные производные сфингозина — *церамиды* и производные церамидов, содержащие фосфорилхолиновую группу, — *сфингомиелины*:

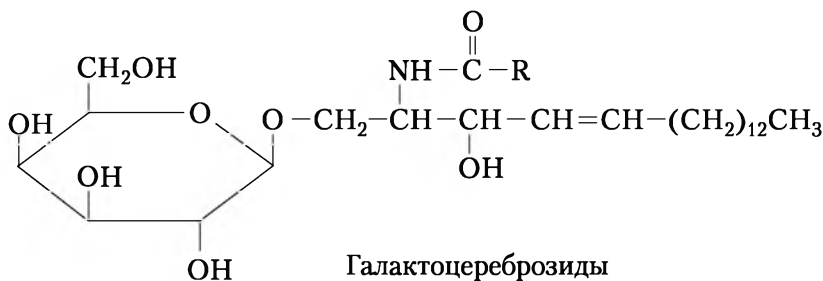


Сфинголипиды более устойчивы к действию окислителей, чем фосфолипиды, и также являются компонентами клеточных мембран.

13.4.5. Гликолипиды

Молекулы гликолипидов содержат остатки глюкозы, галактозы или олигосахаридов и спирт сфингозин, что позволяет в некоторых классификациях рассматривать данные соединения как сфинголипиды.

Если связь образуется между остатком углевода и гидроксильной группой атома углерода C1 церамидов, образуются *цереброзиды*, например:



Гликолипиды входят в состав миелиновой оболочки нервных волокон, регулируют рост клеток, являются маркерами трансформации нормальных клеток в раковые и выполняют ряд других важных функций в организме.

Как следует из вышеизложенного, характерной особенностью сложных липидов является их дифильность, обусловленная наличием неполярных гидрофобных радикалов (неполярных «хвостов») и полярных гидрофильных групп, представленных сложноэфирными, фосфатными и спиртовыми группами.

Особенности строения отличают фосфолипиды от жиров, в составе которых нет гидрофильной части, поэтому они не могут являться дифильными соединениями и, соответственно, не могут проявлять эмульгирующие свойства.

Обладая дифильным строением, фосфолипиды способны образовывать мицеллы, в которых гидрофобные концы ориентированы к центру

мицеллы, а гидрофильные группы находятся снаружи мицеллы (ориентированы к воде). Наружная часть мицеллы представляет собой сферическую поверхность, обладающую зарядом (рис. 13.11). Вследствие подобного строения и наличия взаимного отталкивания одноименных зарядов мицеллы образуют в растворах устойчивую эмульсию. Этим обуславливается способность фосфолипидов эмульгировать поступающие с пищей жиры.

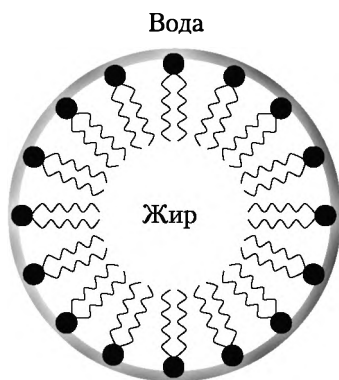


Рис. 13.11. Упаковка молекул фосфолипида в мицелле

В жидкостно-мозаичной модели мембрана клетки рассматривается как жидкий липидный бислой, в который встроены мембранные белки (рис. 13.12).

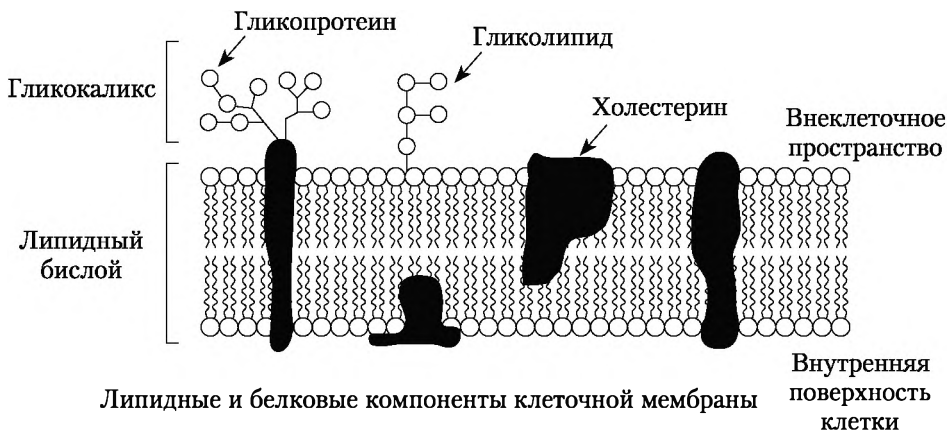


Рис. 13.12. Строение модели мембраны клетки

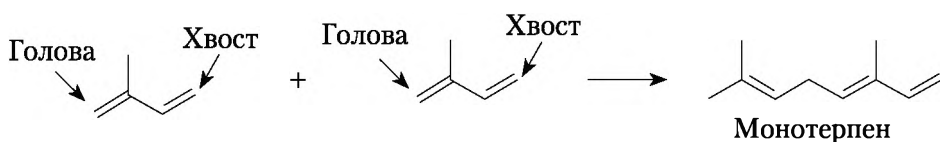
В липидном бислое неполярные «хвосты» липидов удерживаются в вытянутом состоянии во внутренней полости за счет гидрофобных взаимодействий, образуя двойной углеводородный слой. Гидрофобные участки молекул белков также погружены во внутреннюю полость мембраны. Полярные группы липидов и ионизированные остатки аминокислот белков расположены на внешней поверхности бислоя.

13.4.6. Терпены

Терпены — природные углеводороды и их кислородсодержащие производные — спирты, альдегиды, кетоны, углеродный скелет которых кратен C_5H_8 (изопрену). По числу изопреновых звеньев терпены подразделяют следующим образом:

- монотерпены $C_{10}H_{16}$;
- сесквитерпены $C_{15}H_{24}$;
- дитерпены $C_{20}H_{32}$;
- тритерпены $C_{30}H_{48}$;
- тетратерпены $C_{40}H_{64}$;
- политерпены $(C_{10}H_{16})_n$.

Сами углеводороды принято называть терпенами, а их кислородсодержащие производные — терпеноидами. В большинстве терпенов изопреновые звенья соединены друг с другом по *изопреновому правилу*, сформулированному швейцарским ученым Л. Ружичкой, — по принципу «голова к хвосту»:

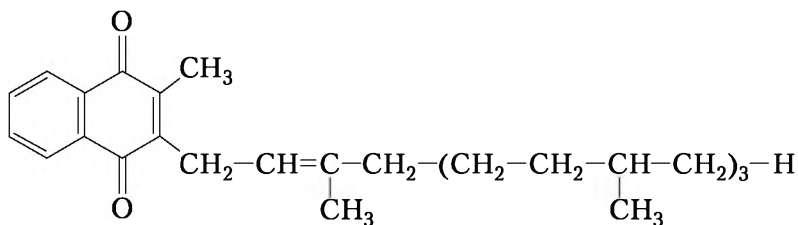


Монотерпены и сесквитерпены входят в состав эфирных масел и содержатся во многих растениях. На примере важнейших ациклических монотерпенов рассмотрим структуры терпенов и их кислородсодержащих производных:

Углеводороды	Спирты	Альдегиды
<p>Мирцен Оцимен</p>	<p>Цитронеллол Гераниол</p>	<p>Нераль Гераниаль</p>

Эфирными маслами называют летучие жидкие смеси органических веществ, вырабатываемыми растениями и вызывающими их запах. Эфирные масла в отличие от жирных полностью испаряются и не оставляют на бумаге жирных пятен. Применение эфирных масел в медицине весьма разнообразно. Они входят в состав различных лекарственных средств, применяемых внутрь в качестве противовоспалительных, бактерицидных, спазмолитических, седативных и других лекарственных препаратов. Наружно их используют как средства болеутоляющие, раздражающие, инсектицидные и др. Эфирные масла широко используют в производстве парфюмерных и косметических товаров, в пищевой и консервной промышленности.

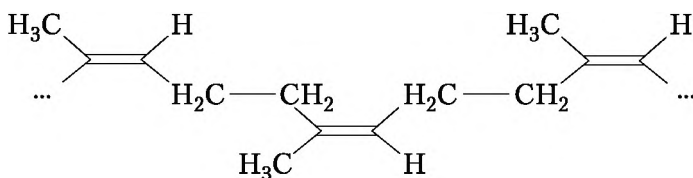
Дитерпены выделены из смол, а также являются составной частью других, более сложных природных веществ — хлорофилла, витамина К и др.:



Филлохинон (витамин K1)

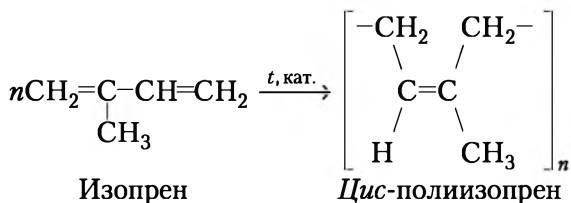
Из тритерпенов состоит большой класс растительных стероидов и гликозидов с тритерпеновыми агликонами (например, сапонины). Тетратерпены входят в состав каротиноидов и витамина А.

Политерпеновые цепи входят в состав каучука и гуттаперчи. Природный (натуральный) каучук

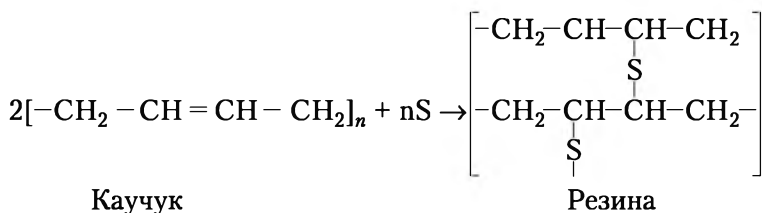


получают в основном из латекса (млечного сока) бразильской гевеи (*Hevea brasiliensis*). Для получения латекса на растущих в тропических лесах деревьях делают надрез и собирают вытекающий сок. Одно дерево дает в год от 500 до 2000 кг латекса, представляющего собой эмульсию, содержащую около 20–60% каучука. Добавлением муравьиной или уксусной кислоты осуществляют коагуляцию природной эмульсии, после чего промыванием водов получают сырой каучук. Натуральный каучук представляет собой *цис*-1,4-полиизопрен со средней молекулярной массой порядка 350 000.

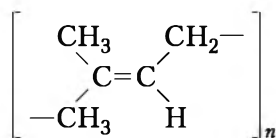
Реакция полимеризации изопрена:



Перед переработкой натуральный каучук смешивают с наполнителями и затем вулканизируют нагреванием с серой. При этом линейные макромолекулы соединяются сульфидными мостиками. Полученный продукт называют резиной:



Гуттаперча содержится в латексе растения *Palcaquium gutte*. Ее эластичность ниже, чем эластичность природного каучука. Гуттаперча представляет собой *транс*-1,4-полиизопрен:



Гуттаперча

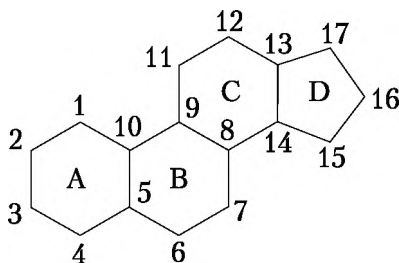
В течение многих лет гуттаперчевые штифты были основным материалом для пломбирования корневых каналов в стоматологической практике.

Задание 13.8

Определите среднюю степень полимеризации в образце природного каучука, средняя молярная масса которого составляет 200 тыс. г/моль. Изобразите структуру мономерного звена.

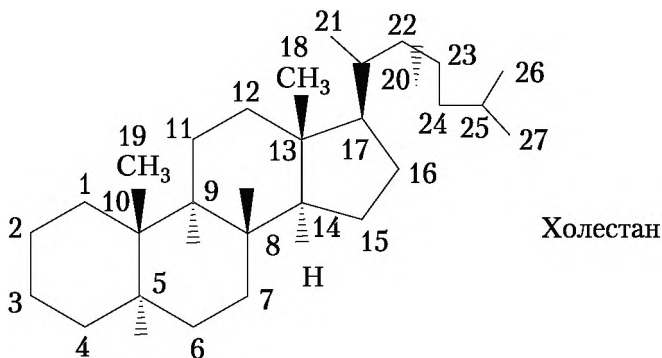
13.4.7. Стероиды

В основе *стероидов* лежит структура стерана (гонана, циклопентанпергидрофенантрена), состоящего из трех нелинейно конденсированных циклогексановых колец (А, В и С) и циклопентанового кольца (D):

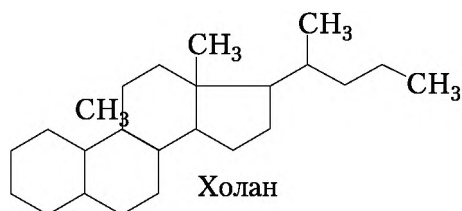


К данному классу природных веществ принадлежат стерины, желчные кислоты, стероидные гормоны, а также некоторые животные и растительные яды. В соответствии с рекомендациями ИЮПАК основные скелеты стероидов обозначают следующими тривиальными названиями.

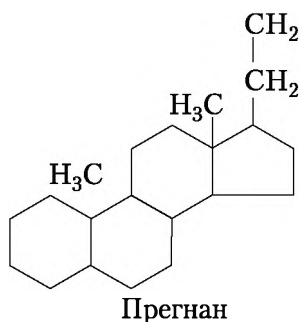
Холестан — корневое название скелета стерина:



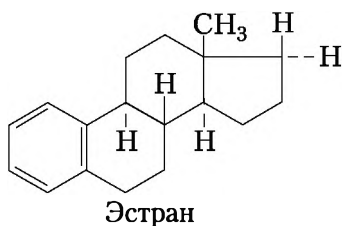
Холан — название скелета желчных кислот:



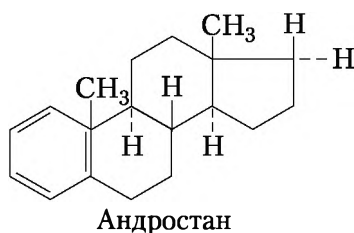
Прегнан — название скелета гестагенов и гормонов коры надпочечников:



Эстран — название скелета эстрогенов:

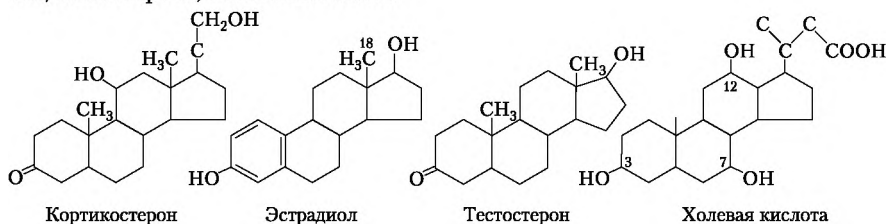


Андростан — название скелета мужских половых гормонов:



Задание 13.9

Определите углеводород, лежащий в основе стероидов: кортикостерона, эстрадиола, тестостерона, холевой кислоты:



13.5. Растворы высокомолекулярных соединений

13.5.1. Особенности растворения высокомолекулярных соединений

Соизмеримость размеров макромолекул высокомолекулярных соединений (ВМС) с размерами коллоидных частиц обуславливает общность ряда свойств, присущих как коллоидным растворам, так и растворам ВМС.

К таким свойствам могут быть отнесены малая скорость диффузии растворенных частиц, отсутствие проникающей способности через диализационные мембраны, наличие эффекта Фарадея — Тиндаля и др. При этом растворы ВМС являются истинными, так как удовлетворяют основным критериям истинных растворов, среди которых следует выделить самопроизвольность образования раствора, гомогенность, термодинамическую устойчивость. Важной характерной особенностью растворов ВМС является достаточно узкий интервал температур растворимости. Эта особенность объясняется тем, что энтропия смешения макромолекул ВМС и малых молекул значительно ниже, чем энтропия смешения низкомолекулярных веществ.

Равновесие в растворах ВМС устанавливается медленнее, чем в истинных растворах, и растворению, зачастую, предшествует набухание. *Набуханием* называют самопроизвольный процесс односторонней диффузии низкомолекулярного растворителя в полимер, сопровождающийся возрастанием объема и массы полимера.

Различают неограниченное и ограниченное набухание. В первом случае полимер поглощает жидкость, а потом при той же температуре постепенно переходит в раствор. Пример неограниченного набухания — растворение желатина или крахмала в горячей воде или натурального каучука в бензоле (кривая 1 на рис. 13.13). В случае ограниченного набухания процесс практически останавливается на стадии образования гетерогенной системы, состоящей из двух фаз: набухший полимер и низкомолекулярный растворитель. В этом случае равновесной системой является гель. Пример ограниченного набухания — набухание желатина или крахмала в холодной воде, набухание резины в бензоле (кривая 2 на рис. 13.13). Тип набухания зависит от гибкости полимерной цепи: возрастание гибкости полимерной цепи способствует большей степени набухания и повышает вероятность образования раствора. Степень набухания жестких полимеров с большим числом поперечных химических связей (сшивок) между макромолекулами, как правило, является низкой. Например, эбониты — сильновулканизированные резины — практически не набухают в бензоле (кривая 3 на рис. 13.13).

Количественно способность полимера набухать в тех или иных растворителях характеризуют *степенью набухания* α — величиной, измеряемой отношением объема (массы) набухшего полимера к его исходному объему (массе):

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0}, \text{ или } \alpha = \frac{m - m_0}{m_0},$$

где V_0 , V — объем образца полимера соответственно до и после набухания; m_0 , m — масса образца полимера соответственно до и после набухания.

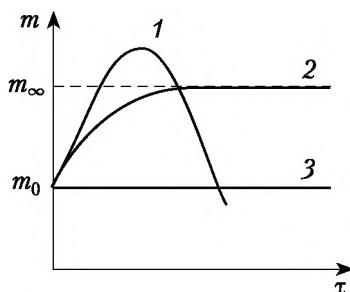


Рис. 13.13. Кинетика набухания высокомолекулярных соединений:

- 1 — набухание с последующим полным растворением полимера (желатин в горячей воде и натуральный каучук в бензоле);
 2 — ограниченное набухание (резина в бензине и желатин в холодной воде);
 3 — отсутствие набухания (эбонит в бензоле)

Процесс набухания играет важную роль в жизни животных и растительных организмов. Так, пища, попадая в желудок, сначала набухает в желудочном соке. Сокращение мышечной ткани, эластичность стеблей растений объясняются набуханием (тургор). Набухание высокомолекулярных соединений широко используется в технологии производства многих лекарственных средств. Так, полисахарид крахмал вводят в порошки лекарственных веществ при их прессовании. В желудочном соке крахмал набухает, что приводит к распаду таблетки на микродисперсные частицы, обеспечивая биодоступность лекарственного вещества (рис. 13.14).

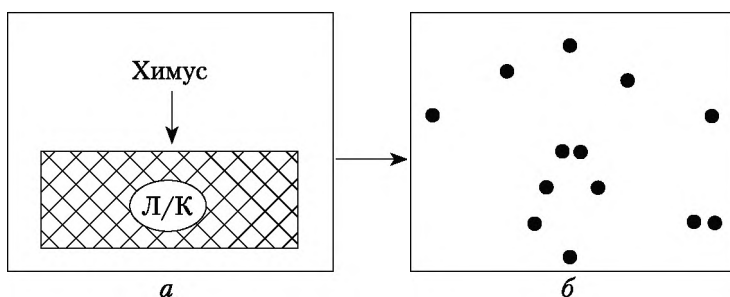


Рис. 13.14. Механизм распада лекарственной таблетки в желудочном соке (химусе):

- а — диффузия химуса в таблетку и набухание крахмала;
 б — микродисперсные частицы лекарственного вещества в химусе;
 Л — лекарственное вещество; К — крахмал

13.5.2. Влияние различных факторов на степень набухания полимеров

На степень набухания полимера влияют его химическая природа и природа используемого растворителя. Полимер набухает лучше в растворителе, молекулярное взаимодействие которого с макромолекулами велико.

На практике для оценки способности растворителя растворять или вызывать набухание того или иного полимера обычно руководствуются эмпирическим правилом: подобное растворяется в подобном (неполярные

полимеры лучше растворяются и набухают в неполярных растворителях, а полярные полимеры — в полярных растворителях).

Кроме природы растворителя на набухание ВМС влияют также наличие электролитов, значения рН среды, температуры.

Для амфотерных полиэлектролитов набухание зависит от рН среды. Такое состояние макромолекул, при котором число ионизированных кислотных групп соответствует числу ионизированных основных групп и, следовательно, средний суммарный заряд макромолекул равен нулю, называют *изоэлектрическим состоянием*. Значение рН раствора, при котором молекулы полиамфолита находятся в изоэлектрическом состоянии, называют *изоэлектрической точкой* (ИЭТ, или pI). Изоэлектрическая точка является важнейшей характеристикой белка, определяющей его свойства в той или иной среде. В ИЭТ молекулы ВМС электронейтральны и вещества набухают незначительно.

Пример 13.9

Экспериментально установленное значение изоэлектрической точки миозина мышц составляет 5. Определим, при каком значении рН: 2, 4, 5 или 7 — показатель электрофоретической подвижности белка окажется максимальным.

Решение. При $pH = 2$ и $pH = 4$ осуществляется ионизация групп $-NH_2$, причем при $pH = 2$ ионизация происходит в большей степени. Значение $pH = 5$ соответствует ИЭТ белка, следовательно, ионизация отсутствует, а электрофоретическая подвижность не обнаруживается. При $pH = 7$ ионизация макромолекул вновь восстанавливается. Максимальная электрофоретическая подвижность белка будет проявляться при $pH = 2$, что объясняется разницей между значениями ИЭТ и данного значения рН. В данном случае количество сониизированных групп максимально, частица белка приобретает максимальный положительный заряд.

Задание 13.10

Приведите схематическую формулу макромолекулы белка, находящегося в изоэлектрическом состоянии.

Задание 13.11

Установлено, что направление движения макроионов белка при электрофорезе в растворах с рН 5,4 и 6,9 отличается. Определите диапазон значений рН, в котором может находиться pI данного белка, и направление движения макроионов в обоих случаях.

Зависимость степени набухания белка от рН среды выражается кривой с двумя максимумами и одним минимумом, положение которого соответствует изоэлектрической точке pI (рис. 13.15).

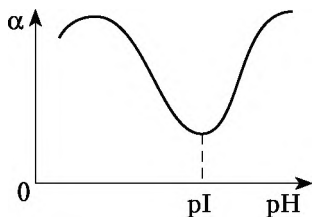
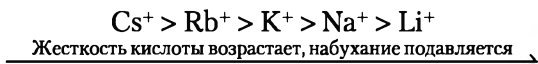


Рис. 13.15. Влияние рН на степень набухания

Степень набухания уменьшается с увеличением жесткости кислот-катионов в ряду



и оснований-анионов в ряду



Такие последовательности ионов называют *лиотропными рядами Гофмейстера*.

Действие ионов на набухание ВМС связано с дегидратацией молекул ВМС. Жесткие основания (например, ионы F^-) и кислоты (например, ионы Li^+) гидратируются в значительно большей степени, чем мягкие основания (например, I^-) и кислоты (например, Cs^+). Набуханию благоприятствуют также адсорбционные свойства ионов. В ряду анионов те из них, которые находятся правее воды, подавляют набухание, мешая образованию гидратной оболочки молекул ВМС. Те анионы, которые находятся левее воды, слабо гидратируются. Однако такие анионы, проявляя свойства ПАВ, способствуют ослаблению межмолекулярных связей ВМС, а следовательно, облегчают набухание с последующим растворением.

13.5.3. Нарушение устойчивости растворов высокомолекулярных соединений

Застудневание. В результате ограниченного набухания ВМС или частичного испарения растворителя из раствора ВМС образуются *студни*, занимающие промежуточное положение между растворами и твердыми телами. Таким образом, студень можно рассматривать как ограниченно набухший полимер или концентрированный раствор полимера. Образование студня (застудневание, желатинизация) может происходить при взаимодействии молекул полимера с растворителем, при полимеризации в растворе, в процессе охлаждения полимера. Механическое разрушение студней необратимо, поскольку они в отличие от гелей не обладают тиксотропией — способностью к самопроизвольному восстановлению своей структуры во времени. Механическая прочность студня значительно вырастает при возрастании концентрации ВМС.

Студни представляют собой гомогенные системы. Однако со временем гомогенность студней нарушается, что связано с явлением синерезиса. Синерезис — самопроизвольное уменьшение объема студней, сопровождающееся выделением раствора, происходящее в результате уплотнения пространственной структурной сетки. Явление синерезиса ограничивает использование в качестве оттисковых материалов в стоматологии альгинатных материалов вследствие достаточно быстрого изменения объема получаемого оттиска.

Высаливание. Лиотропный ряд ионов, приведенный выше и характеризующий влияние ионов на набухание ВМС, имеет обратную последовательность по своему высаливающему действию.

Высаливанием ВМС называют выделение соединения из раствора при введении ионов или неэлектролитов.

Наименьший высаливающий эффект будут проявлять мягкие основания-анионы, слабо гидратирующиеся и хорошо адсорбирующиеся на молекулах ВМС.

Снижение устойчивости раствора ВМС наблюдается при уменьшении лиофильности полимера. Лيوфильность может быть понижена не только добавлением хорошо гидратируемых ионов, но и добавлением к водному раствору ВМС растворителя, в котором полимер хуже растворим, чем в воде. Например, этанол оказывает высаливающий эффект на желатин, растворенный в воде. Высаливание находит широкое применение во многих биотехнологических процессах для выделения белковых фракций из биомассы.

Коацервация. При нарушении устойчивости раствора ВМС возможно образование *коацервата* — новой жидкой фазы, обогащенной полимером. Коацерват может находиться в исходном растворе в виде капель или образовывать сплошной слой (расслаивание).

Коацервация осуществляется при изменении температурного режима или состава раствора и обусловлена уменьшением взаимной растворимости компонентов, образующих раствор. Наиболее изучена коацервация белков и полисахаридов в водных растворах. Коацервацию используют при микрокапсулировании лекарственных веществ и биологически активных добавок. Для этого лекарственное вещество диспергируют в растворе полимера, а затем, изменяя температуру или рН среды, испаряя часть растворителя или вводя высаливатель, выделяют из раствора фазу, обогащенную полимером. Мелкие капли этой фазы оседают на поверхности капсулируемых частиц, образуя сплошную оболочку. Микрокапсулирование лекарств обеспечивает их устойчивость, пролонгирует действие, маскирует неприятный вкус лекарств. Также микрокапсулирование представляет новые возможности при использовании ряда лекарственных веществ, которые невозможно реализовать в традиционных лекарственных формах. Так, нитроглицерин, выпускаемый в виде подъязычных таблеток или капель, характеризуется кратковременным периодом действия. Микрокапсулированный нитроглицерин сохраняет способность к длительному высвобождению в организме.

Вопросы и задания для самостоятельной работы

- 13.1. Какие соединения называют углеводами? Перечислите функции углеводов.
- 13.2. На какие группы разделяют углеводы? Приведите классификацию углеводов.
- 13.3. Изобразите цикло-оксо-таутомерию моносахаридов на примере глюкозы.
- 13.4. Приведите реакции, характеризующие химические свойства моносахаридов (образование О-гликозидов, N-гликозидов, реакции по спиртовым гидроксильным группам и по карбонильной группе).
- 13.5. Напишите схему метанолиза лактозы и назовите продукты реакции.

- 13.6. Приведите реакцию образования β -D-глюколактона из глюконовой кислоты.
- 13.7. Приведите примеры реакций восстановления альдоз и кетоз.
- 13.8. Приведите реакцию изомеризации глюкозы.
- 13.9. Приведите структурные формулы дисахаридов: сахарозы, целлобиозы, лактозы, мальтозы.
- 13.10. Напишите схему реакции кислотного гидролиза пектиновой кислоты. Укажите, какие связи в этом веществе способны гидролизаться в кислой среде.
- 13.11. Приведите качественную реакцию Селиванова на фруктозу.
- 13.12. Изобразите строение амилозы и амилопектина, хитина.
- 13.13. Предложите химический способ превращения хитина в хитозан.
- 13.14. Сахарозу подвергли кислотному гидролизу, полученные продукты гидролиза восстановили водородом в присутствии катализатора. Приведите схемы указанных реакций и назовите конечные продукты.
- 13.15. Объясните процессы переваривания и всасывания углеводов.
- 13.16. Перечислите функции белков в организме.
- 13.17. Напишите структурные формулы аминокислот, входящих в состав природных белков.
- 13.18. Напишите ксантопротеиновую реакцию на примере тирозина. Почему при добавлении раствора аммиака происходит углубление окраски?
- 13.19. К нейропептидам головного мозга относится пептид дельта-сна, проявляющий антистрессовый эффект, имеющий следующую аминокислотную последовательность: $\text{Trp} - \text{Ala} - \text{Gly} - \text{Gly} - \text{Asp} - \text{Ala} - \text{Ser} - \text{Gly} - \text{Gly}$. Приведите его строение и название. Составьте схему полного кислотного гидролиза данного пептида.
- 13.20. Как образуются первичная, вторичная, третичная и четвертичная структуры белков?
- 13.21. В чем отличие глобулярных и фибриллярных белков?
- 13.22. Какие вещества называют ферментами? Дайте определения понятий «кофактор», «апофермент», «кофермент».
- 13.23. Охарактеризуйте понятия «активный центр фермента» и «аллостерический центр фермента».
- 13.24. Приведите классификацию ферментов.
- 13.25. Какие соединения называют нуклеиновыми кислотами? Какие пиримидиновые основания входят в состав ДНК и РНК?
- 13.26. Какое основание комплементарно по отношению к тимину? Приведите строение данной комплементарной пары и отметьте водородные связи.
- 13.27. Возможно ли комплементарное взаимодействие между 5-метилцитозином и гуанином, N-метиладенином и тиминами? Если комплементарное взаимодействие возможно, обозначьте соответствующие водородные связи.

13.28. Приведите структурную формулу АТФ.

13.29. Какие соединения называют липидами? Проведите их классификацию. Охарактеризуйте физические и химические свойства. Перечислите функции липидов в организме.

13.30. Опишите свойства растворов ВМС. Охарактеризуйте влияние различных факторов на набухание ВМС. По какой формуле рассчитывают осмотическое давление растворов ВМС?

13.31. Составьте структурную формулу фосфатидилхолина, в состав которого входят остатки пальмитиновой и олеиновой кислот, и приведите схему его гидролиза при $\text{pH} > 7$ и $\text{pH} < 7$.

13.32. Составьте структурную формулу соединения, учитывая, что при гидролизе в кислой среде были получены глицерин, холин, линолевая, пальмитиновая и фосфорная кислоты.

13.33. Приведите строение 1-олеоил-2-линолеоил-3-стеароилглицерина. Отметьте сложноэфирные группы. Присуща ли данному веществу эмульгирующая способность?

13.34. Приведите схемы реакций пероксидного окисления олеиновой, линолевой и линоленовой кислот.

13.35. Приведите примеры нарушения устойчивости растворов ВМС.

Рекомендуемая литература

1. *Глинка, Н. Л.* Общая химия. В 2 ч. : учебник для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 19-е изд., перераб и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
2. Органическая химия. Книга 1. Основной курс / В. Л. Белобородов [и др.] ; под ред. Н. А. Тюкавкиной. — М. : Дрофа, 2003.
3. *Попков, В. А.* Общая химия : учебник / В. А. Попков, С. А. Пузаков. — М. : ГЭОТАР-Медиа, 2007.
4. *Хаускрофт, К.* Современный курс общей химии. В 2 т. : учебник / К. Хаускрофт, Э. Констэбл. — М. : Мир, 2009.
5. *Шрайвер, Д.* Неорганическая химия. В 2 т. Том 1 : учебник / Д. Шрайвер, П. Эткинс. — М. : Мир, 2009.

Новые издания по дисциплине «Химия» и смежным дисциплинам

1. *Бекман, И. Н.* Неорганическая химия. Радиоактивные элементы : учебник для бакалавриата и магистратуры / И. Н. Бекман. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
2. *Глинка, Н. Л.* Задачи и упражнения по общей химии : учебно-практическое пособие / Н. Л. Глинка, В. А. Попков, А. В. Бабков ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 14-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
3. *Ершов, Ю. А.* Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. В 2 кн. : учебник для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд ; под ред. Ю. А. Ершова. — 10-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
4. *Зайцев, О. С.* Химия : учебник для академического бакалавриата / О. С. Зайцев. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
5. *Зайцев, О. С.* Химия. Лабораторный практикум и сборник задач : учеб. пособие для академического бакалавриата / О. С. Зайцев. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
6. *Мартынова, Т. В.* Химия : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Т. В. Мартынова, И. В. Артамонова, Е. Б. Годунов ; под ред. Т. В. Мартыновой. — М. : Издательство Юрайт, 2015.
7. *Никольский, А. Б.* Химия : учебник и практикум для академического бакалавриата / А. Б. Никольский, А. В. Суворов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
8. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : учеб. пособие для вузов / И. Б. Аликина [и др.]. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
9. *Петровская, Т. С.* Английский язык для инженеров-химиков : учеб. пособие для академического бакалавриата / Т. С. Петровская, И. Е. Рыманова, А. В. Макаровских. — 2-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

10. Практикум по общей химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка [и др.] ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова, О. В. Нестеровой. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

11. Пузаков, С. А. Сборник задач и упражнений по общей химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. — 5-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

12. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. В 3 т. Том 1. Общая химия : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

13. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. В 3 т. Том 2. Химия *s*-, *d*- и *f*-элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

14. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. В 3 т. Том 3. Химия *p*-элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

15. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. Современный курс : учеб. пособие для бакалавров / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

16. Росин, И. В. Химия : учебник и задачник для прикладного бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина, С. Н. Соловьев. — М. : Издательство Юрайт, 2015.

17. Стась, Н. Ф. Справочник по общей и неорганической химии : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / Н. Ф. Стась. — 4-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

18. Суворов, А. В. Общая и неорганическая химия. В 2 т. : учебник для академического бакалавриата / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 6-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

19. Хаханина, Т. И. Неорганическая химия : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / Т. И. Хаханина, Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

20. Химия : учебник для академического бакалавриата / Ю. А. Лебедев, Г. Н. Фадеев, А. М. Голубев, В. Н. Шаповал. — М. : Издательство Юрайт, 2015.

21. Химия. Задачник : учеб. пособие для академического бакалавриата / Ю. А. Лебедев [и др.] ; под общ. ред. Г. Н. Фадеева. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

Основные понятия курса химии средней школы

Абсорбция — поглощение вещества в объеме жидкости.

Адсорбция — удержание вещества на твердой поверхности, а также изменение концентрации вещества в поверхностном слое жидкости.

Агрегатные состояния — состояния одного и того же вещества, переходы между которыми сопровождаются скачкообразным изменением физических свойств (плотность, энтропия, электропроводность и др.):

— *газообразное* — одно из основных агрегатных состояний, характеризующееся большими расстояниями между свободно движущимися молекулами или атомами;

— *жидкое* — конденсированное агрегатное состояние, характеризующееся постоянным объемом и изменчивостью формы;

— *твердое* (кристаллическое) — конденсированное агрегатное состояние, характеризующееся постоянством формы вследствие упорядоченного внутреннего строения.

Аллотропия — явление образования химическим элементом двух и более простых веществ.

Амфотерность — сочетание противоположных свойств у одного вещества. Например, аминокислота является также и основанием.

Атмосфера — 1) газовая оболочка Земли, плавно переходящая в космическое пространство; 2) внесистемная единица измерения давления: $1 \text{ атм} = 101,3 \text{ кПа} = 760 \text{ мм рт. ст. (Торр)}$.

Атом — микрочастица вещества, состоящая из ядра и электронов. Атомы сохраняются при всех химических превращениях вещества. На этом основано написание уравнений химических реакций.

Атомная масса — масса атома, выраженная в дальтонах (Да).

Атомное ядро — центральная частица атома, состоящая из протонов и нейтронов. Только ядра атомов водорода являются одиночными протонами. На долю ядра приходится почти вся масса атома. Устойчивостью атомного ядра определяется устойчивость химического элемента.

Атомный номер элемента — число протонов p^+ в ядре атома данного элемента (положительный заряд ядра). Совпадает с порядковым номером в таблице Менделеева.

Биосфера — все сферы Земли (атмосфера, гидросфера, почва), в которых обитают живые существа.

Валентность — 1) способность атома соединяться с другими атомами; 2) число связей, образуемых некоторым атомом в молекуле.

Валентный угол — угол, образуемый линиями, проведенными от двух атомов к третьему, с которым они связаны. Валентный угол совпадает с направленностью химических связей.

Вещество химическое — твердое, жидкое или газообразное тело с постоянным составом и свойствами, являющееся материалом изделия или не имеющее определенной формы (мелкие кристаллы, порошок, слиток, жидкость, газ):

— *простое* — вещество, состоящее из атомов одного химического элемента;

— *сложное* — то же, что химическое соединение;

— *чистое* — вещество с низким уровнем содержания примесей. Получить абсолютно чистое (без примесей) вещество невозможно.

Взаимодействие (притяжение) межмолекулярное — силы, которыми обусловлено притяжение молекул, в десятки раз более слабые, чем химическая связь.

Водородный показатель pH — десятичный логарифм концентрации или активности ионов водорода, помноженный на -1 : $\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+)$.

Галогены — элементы группы VIIA таблицы Менделеева.

Гибридизация орбиталей — преобразование атомных орбиталей, в результате которого из нескольких орбиталей разных подуровней получается такое же число одинаковых орбиталей промежуточного типа.

Гидриды — бинарные водородные соединения металлов.

Гидрирование — присоединение к молекулам вещества молекул водорода; дегидрирование — отнятие молекул водорода.

Гидролиз — разложение вещества водой.

Гомологи — в узком смысле слова ряд веществ, в котором каждое следующее вещество отличается от предыдущего добавлением группы CH_2 .

Гомологические ряды — ряды веществ, различающиеся некоторыми характерными признаками и состоящие из гомологов.

Дальтон, Да — атомная единица массы, равная $1/12$ массы атома углерода $^{12}_6\text{C}$.

Диполь — в химии это молекула, имеющая положительный и отрицательный полюса.

Диссоциация — распад молекулы на две частицы или более.

Диссоциация электролитическая — распад молекулы на заряженные частицы.

Доля — отношение части к целому:

— *массовая* — отношение массы данного вещества к массе раствора или неоднородной смеси;

— *молярная* — отношение количества вещества (в моль) данного вещества к суммарному количеству вещества смеси;

— *объемная* — отношение объема компонента к объему смеси. В случае газов объемная доля совпадает с молярной долей.

Закон периодический Менделеева — свойства химических элементов и образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от атомных масс элементов (формулировка Д. И. Менделеева).

Закон постоянства состава — чистое вещество имеет постоянный элементный состав (строго справедлив для веществ с молекулярной структурой).

Закон сохранения массы — масса веществ при химических реакциях сохраняется (с учетом эквивалентности массы-энергии изменения массы происходят, но далеко за пределами доступной точности взвешивания).

Изомерия — явление существования изомеров:

— *пространственная* — разное расположение атомов в пространстве при одинаковых связях между ними;

— *структурная* — разный порядок соединения атомов и расположения кратных связей.

Изомеры — вещества одинакового состава, но с разным строением молекул.

Изоморфизм — явление образования разными веществами кристаллических структур, близких по параметрам. Изоморфные вещества могут образовывать смешанные кристаллы.

Изотопы — нуклиды одного химического элемента.

Ингибитор — вещество, защищающее некоторый продукт от нежелательных химических изменений.

Индивидуальное вещество — объект, состоящий из структурных единиц одного вида.

Ионизация — образование свободных ионов в растворах или в газовой среде.

Ионы — частицы, имеющие электрический заряд и состоящие из одного или нескольких атомов:

— *катионы* — ионы с положительным зарядом (с недостатком электронов);

— *анионы* — ионы с отрицательным зарядом (с избытком электронов).

Катализ — увеличение скоростей реакций при участии веществ (катализаторов), оказывающихся не измененными после окончания реакции.

Квантовые числа — четыре числа (главное n , орбитальное l , магнитное m_l и спиновое s), характеризующие состояние электрона в атоме.

Классы сложных веществ:

— *кислоты* — вещества с молекулярной структурой, образующие в растворе ионы водорода, обменивающие H^+ на другие ионы и способные заменять свой водород на другие атомы;

— *оксиды* — бинарные соединения кислорода, в которых нет связей $O-O$;

— *основания* — различные по составу вещества, способные связывать ионы водорода кислот;

— *соли* — вещества с ионной структурой, состоящие из анионов кислот и катионов металлов, а также катионных производных азота и некоторых других элементов.

Количество вещества — мера числа структурных единиц, определяемая формулой $n = N/N_A$, где N — число структурных единиц в некоторой порции вещества; N_A — постоянная Авогадро.

Концентрация — относительное содержание вещества в растворе:

— *массовая* — отношение массы вещества к объему раствора; обычная единица измерения — г/л;

— *молярная* — отношение количества вещества к объему раствора; обычная единица измерения — моль/л.

Коррозия — разрушение материала с поверхности под действием факторов окружающей среды.

Кристаллическая решетка — математическое понятие, подразумевающее систему точек, по определенному правилу переносимых в пространстве.

Кристаллическая структура — закономерное распределение структурных единиц вещества в пространстве согласно некоторой кристаллической решетке:

- *молекулярная* — образованная молекулами вещества;
- *ионная* — образованная чередующимися ионами;
- *каркасная* (атомная) — образованная ковалентно связанными атомами;
- *металлическая* — образованная атомами металлов с делокализованными валентными электронами.

Массовое число — суммарное число протонов и нейтронов в ядре атома.

Металлургия — получение металлов из руд:

- *алюминотермия* — восстановление разных металлов порошком алюминия;
- *гидрометаллургия* — восстановление металлов в водной среде;
- *пирометаллургия* — восстановление металлов при высокой температуре.

Металлы — 1) вещества и сплавы с металлическими свойствами; 2) химические элементы, простые вещества которых являются металлами:

- *переходные* — металлы *d*-блока;
- *щелочноземельные* — металлы группы IIA от кальция до радия;
- *щелочные* — металлы группы IA.

Молекула — микрочастица вещества, состоящая из атомов, связанных химическими связями. Множество одинаковых молекул образует вещество с молекулярной структурой.

Молекулярная масса — масса молекулы или другой структурной единицы, выраженная в дальтонах (Да).

Моль — единица количества вещества. 1 моль любого вещества содержит N_A структурных единиц.

Молярная масса, г/моль — масса, численно равная массе 1 моля вещества, а также численно совпадающая с молекулярной массой.

Молярный объем газа V_M — отношение объема газа при определенных условиях к количеству вещества. При нормальных условиях $V_{M,0} = 22,414$ л/моль для идеального газа.

Натуральный — имеющийся в живой природе.

Неметаллы — химические элементы, образующие простые вещества, не являющиеся металлами.

Номенклатура химическая — система названий химических соединений. По систематическому названию вещества можно понять и написать его химическую формулу.

Нуклеофил — частица, имеющая свободную валентную электронную пару, которая может быть передана на свободную орбиталь электрофила.

Нуклид — вид атомов с одинаковым зарядом ядра и массой.

— **Радионуклид** — неустойчивый нуклид, самопроизвольно превращающийся в какой-либо другой нуклид с выделением энергии и вылетом (иногда захватом) электрона (β^-), позитрона (β^+), α -частицы (He^{2+}).

Орбиталь атомная — орбиталь в свободном атоме:

— **молекулярная** — орбиталь, охватывающая два атомных ядра в молекуле;

— **связывающая** — молекулярная орбиталь, на которой электроны имеют пониженную энергию относительно свободных атомов;

— **разрыхляющая** — молекулярная орбиталь, на которой электроны имеют повышенную энергию относительно свободных атомов.

Органическая химия — химия соединений углерода, в которых имеются связи между атомами углерода, и (или) связи углерода с водородом.

Пестициды — ядохимикаты разного назначения (инсектициды, дефолианты, гербициды и т.д.).

Поликонденсация — реакция образования полимера с одновременным выделением низкомолекулярного вещества.

Полимеризация — реакция соединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) в цепочку полимера.

Полимеры — высокомолекулярные вещества. Молекулярная масса полимеров превышает 10 000 Да.

Правило Хунда — в основном состоянии атома электронами заселяется максимальное число (при имеющемся числе электронов) энергетически равноценных орбиталей.

Принцип Паули — все электроны в атоме характеризуются разными наборами четырех квантовых чисел. Исходная формулировка: в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми квантовыми числами.

Принцип наименьшей энергии — в основном состоянии атома суммарная энергия электронов минимальна.

Радикал — характерная часть молекулы, которая может быть и в составе других молекул.

Радикал свободный — активная частица, состоящая из одного или нескольких атомов, имеющая неспаренный электрон.

Радиоактивность — самопроизвольный распад ядер неустойчивых нуклидов.

Растворимость — способность вещества растворяться (распределяться в массе) в том или ином веществе, выступающем как растворитель (среда). Количественной мерой растворимости является концентрация насыщенного раствора.

Реагент — 1) исходное вещество в химической реакции; 2) неорганическое вещество в реакции с органическим веществом; 3) вещество для открытия определенного компонента смеси.

Синтетическое вещество — вещество, полученное путем химического синтеза.

Скорость реакции — изменение концентрации в единицу времени, моль \cdot л $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$.

Смесь — система, состоящая из нескольких веществ.

Соединение (химическое соединение) — вещество, структурные единицы которого состоят из атомов двух или нескольких химических элементов.

Соединение бинарное — соединение, состоящее из двух элементов.

Степень окисления СО — число, характеризующее состояние атома в сложном веществе и показывающее, сколько электронов частично или полностью переданы данному атому (СО со знаком «-») или отдано им (СО со знаком «+»).

Стехиометрические коэффициенты ν — числа перед формулами веществ в уравнении химической реакции, показывающие количественные соотношения веществ в реакции.

Субатомные частицы — частицы, составляющие атом:

- *электрон* — частица с зарядом -1 и массой $5,4858 \cdot 10^{-4}$ Да, наименьшей из масс трех субатомных частиц ($1/1836,1$ от массы протона);
- *нейтрон* — незаряженная ядерная частица с массой 1,008665 Да;
- *протон* — ядерная частица с зарядом $+1$ и массой 1,007262 Да.

Субстанция — 1) нечто, существующее само по себе, не зависящее от чего-то другого; 2) вещество, являющееся действующим началом лекарственного средства.

Субстрат — органическое вещество, участвующее в химической реакции.

Углеводороды — бинарные химические соединения углерода с водородом.

Удобрения — вещества и смеси, восполняющие недостаток в почве необходимых для растений химических элементов.

Универсальная газовая постоянная R — константа, имеющаяся в ряде уравнений и равная $8,314 \text{ л} \cdot \text{кПа} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, или $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Условия, в которых находится система:

- *нормальные*: $p = 101,3 \text{ кПа}$, $T = 0^\circ\text{C}$ (273,15 К);
- *стандартные*: $p = 101,3 \text{ кПа}$, $T = 25^\circ\text{C}$ (298,15 К).

Фазовые переходы:

- *плавление* — переход из твердого состояния в жидкое;
- *затвердевание* — переход из жидкого состояния в твердое;
- *испарение* — переход из жидкого состояния в газообразное;
- *возгонка* (сублимация) — переход из твердого состояния в газообразное;

— *кипение* — переход из жидкого состояния в газообразное при давлении пара жидкости, равном внешнему давлению. Сопровождается образованием пузырьков пара в объеме жидкости.

Функциональная группа — группа атомов в молекуле, определяющая свойства органического вещества и принадлежность его к некоторому классу веществ.

Халькогены — химические элементы группы VIA.

Химикат — продукт химического производства.

Химическая реакция — превращение веществ, состоящее в перестройке их структурных единиц. В реакции различают реагенты и продукты реакции.

— *Уравнение реакции* — запись реакции, использующая формулы реагентов (слева от знака равенства) и продуктов (справа от знака равенства), и стехиометрические коэффициенты, необходимые для уравнивания числа атомов каждого элемента слева и справа.

Химические реакции, разновидности:

— *взаимодействия* — разговорное понятие, не имеющее отношения к классификации реакций;

— *гетерофазные* — реакции, протекающие на поверхности раздела фаз;

— *гомофазные* — реакции, протекающие в объеме жидкости или газа;

— *горения* — реакции, протекающие с возникновением пламени и сильным повышением температуры;

— *замещения* — реакции, протекающие с заменой атома или группы атомов на другую аналогичную частицу;

— *каталитические* — реакции, идущие при участии катализатора;

— *нейтрализации* — реакции между кислотой и щелочью;

— *обмена* — реакции, идущие между двумя веществами с обменом частями их структурных единиц;

— *необратимые* — реакции, идущие до полного исчезновения исходных веществ или одного из них, взятого в недостатке;

— *нуклеофильные* — реакции, в которых реагент является нуклеофилом;

— *обратимые* — реакции, идущие до установления состояния равновесия;

— *окисления-восстановления* — реакции, идущие с передачей электронов от одного вещества (восстановителя) к другому (окислителю);

— *поликонденсации* — реакции, продуктами которых являются полимер и небольшие молекулы (часто H_2O), выделяющиеся при образовании связей между молекулами мономера;

— *полимеризации* — реакции, идущие как соединение большого числа малых молекул (мономеров) в большую молекулу (полимер);

— *радикальные* — реакции, идущие при участии и с промежуточным образованием свободных радикалов;

— *разложения* — реакции, в которых из одного реагента образуется несколько продуктов;

— *соединения* — реакции, в которых несколько реагентов превращаются в один продукт;

— *фотохимические* — реакции, идущие при поглощении энергии электромагнитного излучения;

— *цепные* — реакции, характеризующиеся повторяющимися и чередующимися элементарными превращениями, в которых и участвуют, и образуются активные частицы, поддерживающие ход реакции;

— *экзотермические* — реакции, идущие с повышением температуры и выделением теплоты;

— *электрофильные* — реакции, в которых реагент является электрофилом;

— *электрохимические* — реакции, идущие под действием электричества в виде электролиза, или в гальваническом элементе, создавая электрический ток;

— *эндотермические* — реакции, идущие с понижением температуры и поглощением теплоты.

Химическая связь:

— *водородная* — непрочная дополнительная связь, образуемая атомом водорода, связанным с фтором, кислородом, азотом, с еще одним из этих трех атомов;

— *ионная* — электростатическое притяжение разноименно заряженных ионов;

— *ковалентная* — связь, образованная электронной парой, принадлежащей обоим связанным атомам;

— *ковалентная полярная* — ковалентная связь между атомами с различной электроотрицательностью;

— *металлическая* — связь между атомами металлов в самих металлах и их сплавах;

— *π -связь* — ковалентная связь с электронным облаком, сконцентрированным по сторонам от линии, мысленно проведенной между атомами;

— *σ -связь* — ковалентная связь с электронным облаком, сконцентрированным между атомами.

Химическая промышленность — отрасль промышленности, производящая химические продукты (химикаты) и реактивы определенной степени чистоты.

Химическая формула — изображает состав вещества с помощью символов элементов и числовых индексов, показывающих число атомов каждого элемента в структурной единице.

Химический элемент — вид атомов с определенным зарядом ядра:

— *d-элементы*, верхний (по энергии) заполняемый электронами *d*-подуровень с главным квантовым числом, на единицу меньшим номера периода; имеются в периодах начиная с 4-го;

— *f-элементы*, верхний (по энергии) заполняемый электронами *f*-подуровень с главным квантовым числом, на два меньшим номера периода; имеются в периодах начиная с 6-го;

— *p-элементы*, верхний (по энергии) заполняемый электронами *p*-подуровень;

— *s-элементы*, верхний (по энергии) заполняемый электронами *s*-подуровень.

Химия — это наука о веществах, их свойствах и превращениях.

Электронное облако — область пространства вблизи атомного ядра, определяемая квантовыми числами *n*, *l* и *m_l*, в которой происходит волновое движение электрона.

Электронные эффекты:

— *индуктивный* — смещение электронов в цепочке σ -связей —C—C— под действием атома в повышенной или пониженной электроотрицательностью относительно атома углерода;

— *мезомерный* — смещение π -электронов в цепочке сопряженных двойных связей между атомами углерода.

Электролитическая диссоциация — распад молекулы на заряженные частицы (ионы), а также образование свободных ионов при растворении ионного вещества.

Электронная формула — набор символов, показывающий распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням в атоме.

Электроотрицательность χ — условное число, характеризующее способность атома приобретать частичный отрицательный заряд в сложном веществе; изменяется от 0,7 (Cs) до 4 (F). Из двух связанных между собой атомов атом с большей электроотрицательностью приобретает частичный отрицательный заряд.

Электрофил — частица, имеющая свободную валентную орбиталь, на которую может быть принята электронная пара нуклеофила.

Энергетический уровень — то же, что электронная оболочка атома с одним из возможных значений квантового числа n .

Энергетический подуровень — то же, что электронная подоболочка атома, характеризующаяся значениями квантовых чисел n и l .

Энергия ионизации — минимальная энергия, при поглощении которой от атома отрывается электрон.

Энергия сродства к электрону — энергия, выделяющаяся при присоединении к атому еще одного электрона. Сродство к электрону проявляют не все атомы.

Ядерный синтез, нуклеосинтез — образование тяжелых атомных ядер из более легких в центральных областях звезд. Ядра несуществующих в природе элементов 7-го периода тоже получают нуклеосинтезом в ускорителях заряженных частиц.

Ответы

Глава 1

- 1.9. а) $-1166 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $-534 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; б) $-1531,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $-583,6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.
- 1.10. а) $-252,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $-335,7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; б) $-991,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $190,6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.
- 1.11. $2375,4 \text{ кДж}$.
- 1.13. а) $\Delta H^\circ = -725,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta U^\circ = -732,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; б) $\Delta H^\circ = -196,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta U^\circ = -193,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 1.14. $-144,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 1.15. $-94,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 1.16. а) ΔH способствует, ΔS препятствует; б) ΔH способствует, ΔS препятствует.
- 1.17. а) $-6,97 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $-23,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; б) $-253,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $-253,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Глава 2

- 2.8. 10,1.
- 2.9. $12,9 \text{ кПа}$
- 2.10. $-65, 4; 5,7 \cdot 10^9$.
- 2.11. Влево.
- 2.12. $1,8 \cdot 10^9$.
- 2.17. 3,83.

Глава 3

- 3.14. Первый.
- 3.15. Второй.
- 3.16. $2,94 \cdot 10^4$; первый.
- 3.17. $2,95 \cdot 10^{-5}$ и $5,5 \cdot 10^{-5}$; 1,9.
- 3.18. $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; уменьшится в 4 раза.
- 3.19. 8770 с (2,44 ч); $0,118 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.
- 3.20. $9 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
- 3.21. $316,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 3.22. 29,1 сут.
- 3.23. $9,35 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
- 3.24. 0,4 с.

Глава 4

- 4.4. $19,780 \text{ кПа}$.
- 4.5. $1,58 \text{ К}$; $t_{\text{зам}} = 3,49^\circ\text{С}$.

- 4.6. 1,84 г; 6,58 г.
 4.7. 60.
 4.9. $n = 4$.
 4.10. 88,45 кПа.
 4.11. 0,0409 моль \cdot л $^{-1}$.
 4.12. 0,291 моль \cdot л $^{-1}$.
 4.13. $p_{\text{осм}} = 336$ кПа, гемолиз.
 4.21. 1%.
 4.22. В 10 раз.
 4.23. 0,022 моль \cdot л $^{-1}$.
 4.24. 0,05 и 0,45.
 4.25. 0,4.
 4.26. $I = 1$; $a(\text{K}^+) = 0,11$; $a(\text{Ca}^{2+}) = 0,0525$; $a(\text{Br}^-) = 0,33$.
 4.27. $a = 0,16$ моль \cdot л $^{-1}$.
 4.28. $-2,44^\circ\text{C}$.
 4.31. $i = 1,587$.

Глава 5

- 5.7. 0,3 моль \cdot л $^{-1}$.
 5.8. 5,4%.
 5.9. 0,136 моль \cdot л $^{-1}$.
 5.10. 0,0068 моль \cdot л $^{-1}$; pH = 11,8.
 5.11. 3,4 (без учета коэффициента активности).
 5.12. 2,3 (без учета коэффициента активности).
 5.13. $c(\text{H}^+) = 0,01$ моль \cdot л $^{-1}$; $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$.
 5.14. а) $4,4 \cdot 10^2$; б) $2,78 \cdot 10^{-2}$.
 5.15. $6,16 \cdot 10^5$.
 5.16. $K_o = 7,41 \cdot 10^{-10}$; $pK_o = 9,13$.
 5.17. $4,72 \cdot 10^4$ и $1,11 \cdot 10^5$; различаются в 2,35 раза.
 5.18. Пойдет в направлении увеличения концентрации HCOOH.
 5.20. Растворы б) и в).
 5.21. 8,95.
 5.22. 500 мл «а» + 500 мл «б» и 666,7 мл «а» + 333,3 мл «б».
 5.24. pH = 4,275; $\beta = 0,154$ моль \cdot л $^{-1}$.
 5.25. pH повысится от 6,78 до 7,81.
 5.26. pH 6,78 и 7,22.
 5.27. $c(\text{HCOOH}) = 0,024$; $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,076$; $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,076$;
 $c(\text{HCOO}^-) = 0,024$ моль \cdot л $^{-1}$.
 5.28. pH = 6,46; без учета коэффициентов активности pH = 6,91.

Глава 6

- 6.10. а) $K = 5,2 \cdot 10^5$; вправо; б) $K = 3,6 \cdot 10^5$; вправо.
 6.14. $4,2 \cdot 10^{-10}$ моль \cdot л $^{-1}$.
 6.15. $4,8 \cdot 10^{-7}$ г.

Глава 7

- 7.13. 6,35 г.
 7.14. 0,0798 В.

- 7.15. $-0,177$ В.
 7.16. $11,4$ г.
 7.17. Уменьшится на $0,018$ мВ.
 7.18. $0,5773$ В.
 7.19. а) $-86,35$ кДж \cdot моль $^{-1}$; б) $119,64$ кДж \cdot моль $^{-1}$.
 7.20. $1,685 \cdot 10^7$.
 7.21. а) $P_c < K$, вправо; б) $P_c > K$, влево.
 7.22. $K = 7,3 \cdot 10^{96}$; $P_c = 1 \cdot 10^{36}$; реакция пойдет.
 7.23. $pH = 7,62$.
 7.24. $pH = 7,85$.
 7.25. 1789 Кл.
 7.26. $0,1$ и $0,2$ моль \cdot л $^{-1}$.
 7.27. $c(H_3AsO_4) = 0,131$ моль \cdot л $^{-1}$; $c(HAsO_2) = 0,033$ моль \cdot л $^{-1}$.

Глава 8

- 8.8. $1,33 \cdot 10^{-5}$ и $6,54 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$; $s(Ag_2CrO_4)$ в 5 раз больше, чем $s(AgCl)$.
 8.9. $5,8$ мг \cdot л $^{-1}$.
 8.10. $7,62$ г.
 8.11. $6,68 \cdot 10^{-6}$ и $5,87 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$.
 8.12. $8,85 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot л $^{-1}$.
 8.14. $3,3 \cdot 10^2$.
 8.15. а) $P_c = 1 \cdot 10^{-4}$, будет осадок; б) $P_c = 1 \cdot 10^{-6}$, не будет осадка.
 8.16. $4,86$ г.
 8.17. $6,8 \cdot 10^{-6}$.

Глава 9

- 9.12. $g = 57,51$ (пропионовая кислота) и $172,52$ (масляная кислота), отношение 3.
 9.13. $6,25 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot г $^{-1}$.
 9.23. Частицы заряжены отрицательно.
 9.24. Частицы заряжены отрицательно.
 9.25. 3125 моль \cdot л $^{-1}$; 49 моль \cdot л $^{-1}$; отношение 1 : 64.
 9.26. $c_{пор} = 0,076$ моль \cdot л $^{-1}$.

Глава 10

- 10.7. а) $\Delta_r G^\circ = +871$ кДж \cdot моль $^{-1}$, не идет; б) $\Delta_r G^\circ = -107,4$ кДж \cdot моль $^{-1}$, идет.
 10.13. $5,43\%$ Na_2CO_3 ; $6,96\%$ $NaHCO_3$.
 10.14. $10,33$.
 10.16. $73,36$ л; $pH = 11,75$.
 10.27. $1,98$ л.
 10.28. $6,24$ мг \cdot м $^{-3}$, превышает норму.
 10.29. $1,66$ моль \cdot кг $^{-1}$; $9,58\%$.
 10.31. $\Delta\phi^\circ = 0,3635$ В > 0 , реакция идет.
 10.33. $50,65\%$; $49,35\%$.
 10.37. а) $1,04 \cdot 10^{-51}$; б) $1,45 \cdot 10^9$.
 10.38. $0,635$ г.
 10.42. 23% на начало 2016 г.

Периодическая система химических

Группы периоды	IA IB	IIA IIB	IIIA IIIB	IVA IVB
1 1s	1 H 1,00794 водород 1			
2 2s-2p	3 Li 6,941 литий 1-0	4 Be 9,0122 бериллий 2-0	5 B 10,811 бор 2-1	6 C 12,0107 углерод 2-2
3 3s-3p	11 Na 22,9898 натрий 1-0	12 Mg 24,305 магний 2-0	13 Al 26,9815 алюминий 2-1	14 Si 28,0855 кремний 2-2
4 4s-3d-4p	19 K 39,098 калий 1-0-0	20 Ca 40,078 кальций 2-0-0	44,9559 скандий 2-1-0	21 Sc 47,867 22 Ti титан 2-2-0
4 3d-4s-4p	63,546 медь 10-1-0	29 Cu 65,409 30 Zn цинк 10-2-0	31 Ga 69,723 галлий 10-2-1	32 Ge 72,64 германий 10-2-2
5 5s-4d-5p	37 Rb 85,468 рубидий 1-0-0	38 Sr 87,62 стронций 2-0-0	88,906 иттрий 2-1-0	39 Y 91,224 40 Zr цирконий 2-2-0
5 4d-5s-5p	107,868 47 Ag серебро 10-1-0	112,411 48 Cd кадмий 10-2-0	49 In 114,818 индий 10-2-1	50 Sn 118,710 олово 10-2-2
6 4f-6s-5d-6p	55 Cs 132,905 цезий 0-1-0-0	56 Ba 137,327 барий 0-2-0-0	* Ln	174,967 лютеций 14-2-1-0
6 4f-5d-6s-6p	196,9665 79 Au золото 14-10-1-0	200,59 80 Hg ртуть 14-10-2-0	81 Tl 204,383 таллий 14-10-2-1	82 Pb 207,2 свинец 14-10-2-2
7 5f-7s-6d-7p	87 Fr 223 франций 0-1-0-0	88 Ra 226 радий 0-2-0-0	** An	262 лоуренсий 14-2-1-0
7 5f-6d-7s-7p	285 111 Rg рентгений (14-10-1-0)	272 112 Cn коперниций (14-10-2-0)	113 Nh 286 нихоний (14-10-2-1)	114 Fl 289 флеровий (14-10-2-2)

* f-элементы лантаноиды (Ln)

6 4f-5d-6s	57 La 138,906 лантан 0-1-2	58 Ce 140,116 церий 1-1-2	59 Pr 140,908 празеодим 3-0-2	60 Nd 144,24 неодим 4-0-2	61 Pm 145 прометий 5-0-2	62 Sm 150,36 самарий 6-0-2	63 Eu 151,964 европий 7-0-2
6 4f-5d-6s	64 Gd 157,25 гадолиний 7-1-2	65 Tb 158,925 тербий 9-0-2	66 Dy 162,500 диспрозий 10-0-2	67 Ho 164,930 гольмий 11-0-2	68 Er 167,259 эрбий 12-0-2	69 Tm 168,934 туллий 13-0-2	70 Yb 173,04 иттербий 14-0-2

Для элементов, не имеющих устойчивых нуклидов, дано массовое число самого

элементов Д.И. Менделеева (короткопериодная)

VA		VIA		VIIA		VIIIA		VIIIB	
VB		VIB		VIIB					
						2 He гелий 2	4,0026	<div><div>Атомный номер</div><div>Символ</div><div>Атомная масса</div><div>6 C 12,0107</div><div>углерод</div><div>2-2</div><div>Заселенность внешних подуровней</div></div>	
7 N азот 2-3	14,0067	8 O кислород 2-4	15,9994	9 F фтор 2-5	18,9984	10 Ne неон 2-6	20,1797		
15 P фосфор 2-3	30,97376	16 S сера 2-4	32,065	17 Cl хлор 2-5	35,453	18 Ar аргон 2-6	39,948		
50,941	23 V ванадий 2-3-0	51,996	24 Cr хром 1-5-0	54,9380	25 Mn марганец 2-5-0	55,845	26 Fe железо 2-6-0	58,9332	27 Co кобальт 2-7-0
58,693	28 Ni никель 2-8-0								
33 As мышьяк 10-2-3	74,9216	34 Se селен 10-2-4	78,96	35 Br бром 10-2-5	79,904	36 Kr криптон 10-2-6	83,798		
92,906	41 Nb ниобий 1-4-0	95,94	42 Mo молибден 1-5-0	98	43 Tc технеций 1-6-0	101,07	44 Ru рутений 1-7-0	102,9055	45 Rh родий 1-8-0
106,42	46 Pd палладий 0-10-0								
51 Sb сурьма 10-2-3	121,760	52 Te теллур 10-2-4	127,60	53 I иод 10-2-5	126,90447	54 Xe ксенон 10-2-6	131,293		
180,948	73 Ta тантал 14-2-3-0	183,84	74 W вольфрам 14-2-4-0	186,207	75 Re рений 14-2-5-0	190,23	76 Os осмий 14-2-6-0	192,217	77 Ir иридий 14-2-7-0
195,078	78 Pt платина 14-2-8-0								
83 Bi висмут 14-10-2-3	208,98038	84 Po полоний 14-10-2-4	209	85 At астат 14-10-2-5	210	86 Rn радон 14-10-2-6	222		
262	105 Db дубний 14-2-3-0	266	106 Sg сиборгий 14-2-4-0	267	107 Bh борий 14-2-5-0	277	108 Hs хассий 14-2-6-0	268	109 Mt мейтнерий 14-2-7-0
281	110 Ds дармштадтий (14-2-8-0)								
115 Mc московский (14-10-2-5)	289	116 Lv ливерморий (14-10-2-4)	293	117 Ts теннессин (14-10-2-5)	290	118 Og оганессон (14-10-2-6)	294		

** f-элементы актиноиды (An)

7	89 Ac 227 актиний 5f-6d-7s	90 Th 232 торий 0-1-2	91 Pa 231 протактиний 2-1-2	92 U 238 уран 3-1-2	93 Np 237 нептуний 4-1-2	94 Pu 244 плутоний 6-0-2	95 Am 243 америций 7-0-2
7	96 Cm 247 кюрий 5f-6d-7s	97 Bk 247 берклий 7-1-2	98 Cf 251 калифорний 9-0-2	99 Es 252 эйнштейний 10-0-2	100 Fm 257 фермий 11-0-2	101 Md 258 менделевий 12-0-2	102 No 259 нобелий 13-0-2

долгоживущего нуклида.

Периодическая система химических

Номера групп по IUPAC										
	1	2		3	4	5	6	7	8	9
Обозначения групп традиционные										
	IA	IIA		IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB	
	s-блок		f-блок	d-блок						
1	1 H	(He)								
2	3 Li	4 Be								
3	11 Na	12 Mg								
4	19 K	20 Ca		21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co
5	37 Rb	38 Sr		39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh
6	55 Cs	56 Ba	* Ln	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir
7	87 Fr	88 Ra	** An	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt

f-блок элементов – лантаноиды (Ln) и актиноиды (An)

* Ln	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu
** An	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am

Заливкой фона выделено 20 твердо установленных биогенных элементов.

элементов Д.И. Менделеева (блоковый вариант)

10	11	12	13	14	15	16	17	18
	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
			<i>p</i> -блок					
								2 He
			5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
			13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No