

V. Związki kompleksowe

Wstęp

Chemia koordynacyjna, czyli chemia związków kompleksowych, zajmująca się ich strukturą, właściwościami i wykorzystaniem, to ogromny dział wiedzy, który bardzo ściśle współpracuje z wszystkimi innymi działami chemii, ale także z fizyką, biologią i farmacją. W Polsce rozwój tej dyscypliny jest mocno związany z pracami prof. Bogusławy Jeżowskiej-Trzebiatowskiej, która utworzyła Wrocławską Szkołę Chemii Koordynacyjnej, co spowodowało, że największy ośrodek chemii koordynacyjnej w Polsce znajduje się we Wrocławiu. Do dziś wychował wielu wybitnych naukowców zajmujących się związkami koordynacyjnymi, szczególnie tymi mającymi znaczenie biologiczne i medyczne.

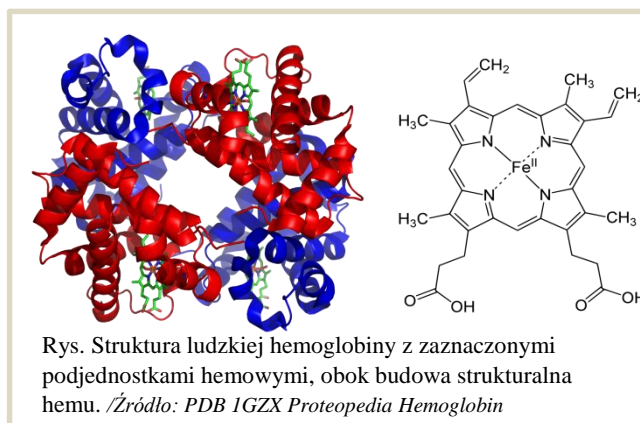
W ogromnym uproszczeniu związki kompleksowe można opisać jednym zdaniem: to związki, które zawierają jon centralny (akceptor pary elektronowej) połączony wiązaniem koordynacyjnym z ligandem (donor pary elektronowej). Ilość ligandów określa LK – liczba koordynacyjna. Metal może także opłacać jeden ligand mający wiele donorów i takie związki kompleksowe są dużo bardziej stabilne termodynamicznie (mają wyższe *stałe trwałości*) niż ich wielo-ligandowe analogi. Zamiana wielu ligandów jednodonorowych na jeden wielodonorowy wiąże się z zyskiem energetycznym i odpowiada za wyższą trwałość termodynamiczną tego związku. Efekt podwyższenia stabilności nazywa się *efektem chelatowym*.

Reakcje tworzenia kompleksów w roztworach podlegają prawu działania mas, zatem reakcja przyłączenia liganda do metalu z utworzeniem kompleksu, czyli: $M+L \rightarrow ML$, może być opisana *stałą trwałości* tego kompleksu wyrażoną jako:

$$\beta = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

Stałe trwałości kompleksów są dla nich wartościami charakterystycznymi w danych warunkach reakcji i są stabelaryzowane. Ponieważ są to liczby wyrażone potęgami liczby 10, dla wygody podaje się stałe trwałości w postaci logarytmów ($\log\beta$).

Szczególnym przykładem związków kompleksowych są kompleksy z ligandami, których budowa makrocykliczna pozwala zamykać skoordynowany metal wewnątrz struktury liganda. Wiele z nich ma istotne znaczenie biologiczne. Do tej grupy związków należą m.in. hem znajdujący się w hemoglobinie, który koordynuje Fe^{2+} , bezpośrednio odpowiedzialny za transport tlenu, czy kobalamina (wit. B₁₂), w której z kolei Co^{2+} pełni rolę metalu centralnego.



W kontekście farmakologicznym ligandy chelatujące/czynniki chelatujące znajdują zastosowanie przykładowo w stanach patologicznego, toksycznego nagromadzenia metali w organizmie. Może się to dziać w przypadku zatrucia metalami, np. w ekspozycji zawodowej lub

w stanach chorobowych związanych z nieprawidłowym metabolizmem. Przykładami schorzeń mogą tu być choroba Wilsona czy beta-talasemia. W zatruciach, kiedy metal ciężki, np. uran, pluton, arsen, rtęć czy ołów należy szybko usunąć z organizmu, stosuje się drastyczne rozwiązania i podaje ekstremalnie silnie działające czynniki chelatujące, np. EDTA (kwas wersenowy). Dlaczego są one rozwiązaniem drastycznym? Ze względu na swoją niską selektywność, usuwają oprócz metalu toksycznego także wszystkie inne mikro i makroelementy z organizmu. Natomiast w stanach chorobowych podaje się bardziej selektywne czynniki chelatujące, np. deferoksaminę (chelatowanie żelaza u chorych na beta-talasemię) czy penicylaminę (chelatowanie miedzi u chorych na chorobę Wilsona).

Ćwiczenia należy wykonywać w parach.

1. Strącanie osadu w obecności czynnika kompleksującego.

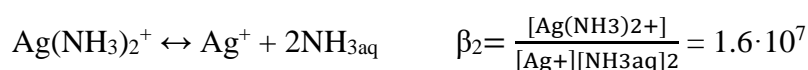
Do dyspozycji są dwa amoniakalne roztwory jonów srebra:

Roztwór 1: 0.01M $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ w H_2O

Roztwór 2: 0.01M $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ w 0.1 M $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Należy pobrać 20 cm^3 każdego roztworu do osobnych zlewki i dodawać stopniowo po 1 kropli NaCl o stężeniu $7.5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ (1 kropla ma objętość ok. 0.03ml). Następnie, jeśli po dodaniu 5 kropli nie wytrąci się osad dodawać jeszcze po 0.5 cm^3 $7.5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ NaCl aż do wytrącenia. Zanotować objętość po której nastąpiło wytrącenie osadu w każdej z próbek.

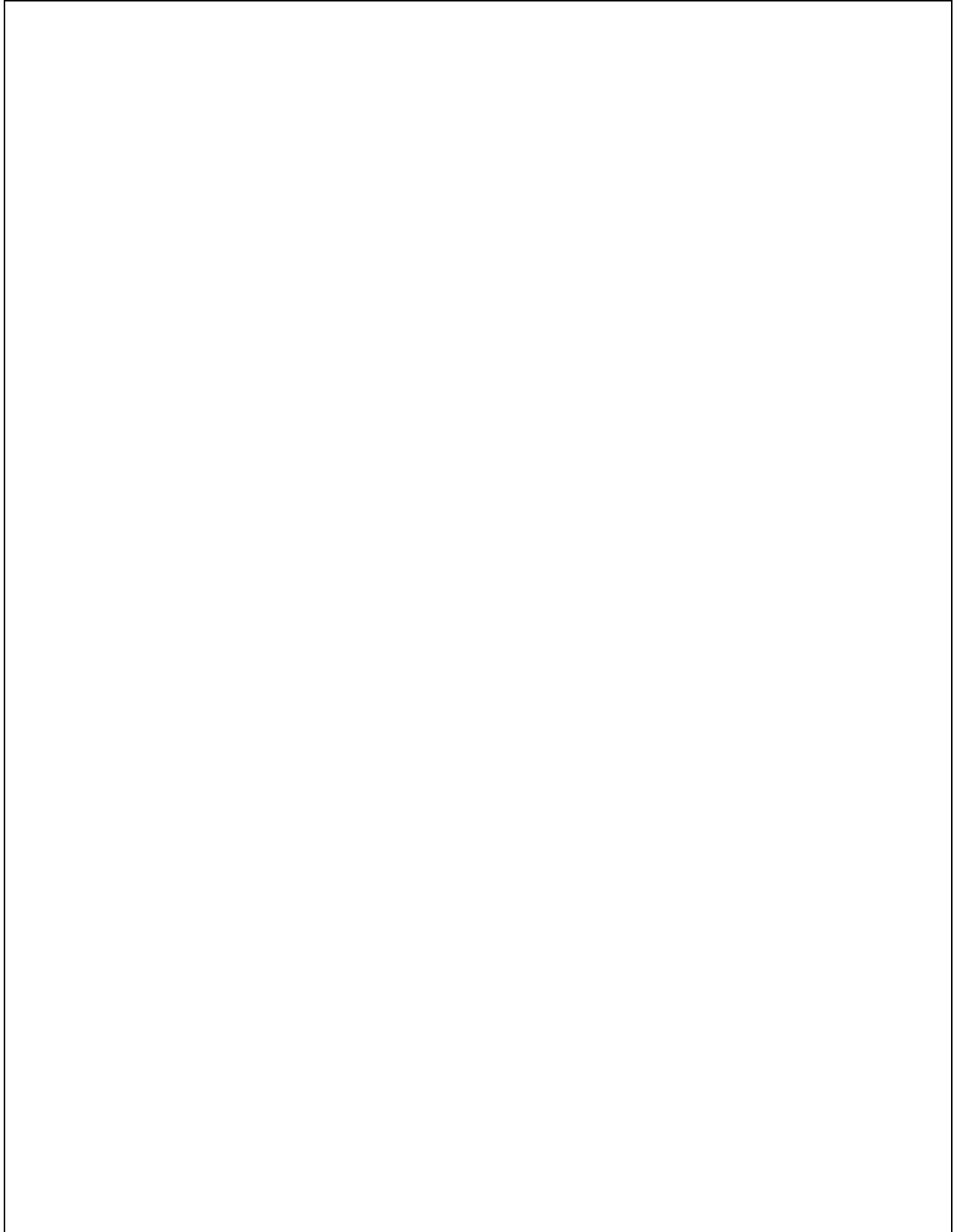
Następnie należy przeprowadzić obliczenie stężenia jonów srebrowych w roztworach oraz policzyć jakie jest minimalne teoretyczne stężenie jonów chlorkowych niezbędne do tego, aby wytrącił się z nich osad AgCl.



$$K_{\text{so AgCl}} = 1.6 \cdot 10^{10}$$

	Roztwór 1	Roztwór 2
$V_{7.5 \cdot 10^{-3}\text{M NaCl}} [\text{cm}^3]$		
$[\text{Ag}^+]$		
$[\text{Cl}^-]_{\text{teoretyczne, minimalne aby przekroczyć } K_{\text{so}}}$		

Obliczenia:



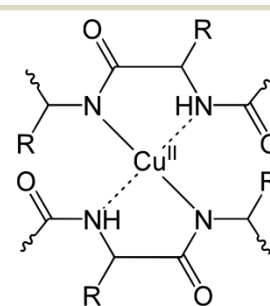
Jak obecność czynnika kompleksującego wpływa na wytrącanie osadu?

Odpowiedź:

2. Przygotowanie roztworu odczynnika biuretowego o zadanym stężeniu. Wykorzystanie reakcji biuretowej* do identyfikacji wiązań peptydowych na przykładzie pojedynczego aminokwasu, tripeptydu, wielopeptydu i białka.

**Reakcja biuretowa to reakcja umożliwiająca wykrywanie wiązań peptydowych. Warunkiem próby pozytywnej jest obecność co najmniej dwóch wiązań peptydowych (położonych obok siebie) w badanym związku (peptyd, białko), które tworzą barwny związek kompleksowy z jonami Cu(II) . Test ten jest powszechnie stosowany do sprawdzania obecności wolnego białka we krwi i innych płynach ustrojowych człowieka i zwierząt. Występowanie dużych ilości takiego białka wskazuje zwykle na uszkodzenia organów*

wewnętrznych, np: na marskość wątroby. Nazwa testu pochodzi od najprostszego związku, który ulega tej reakcji: biuretu, czyli dimeru mocznika. Test nie działa poprawnie w przypadku występowaniu w środowisku reakcji znacznego stężenia jonów potasu.



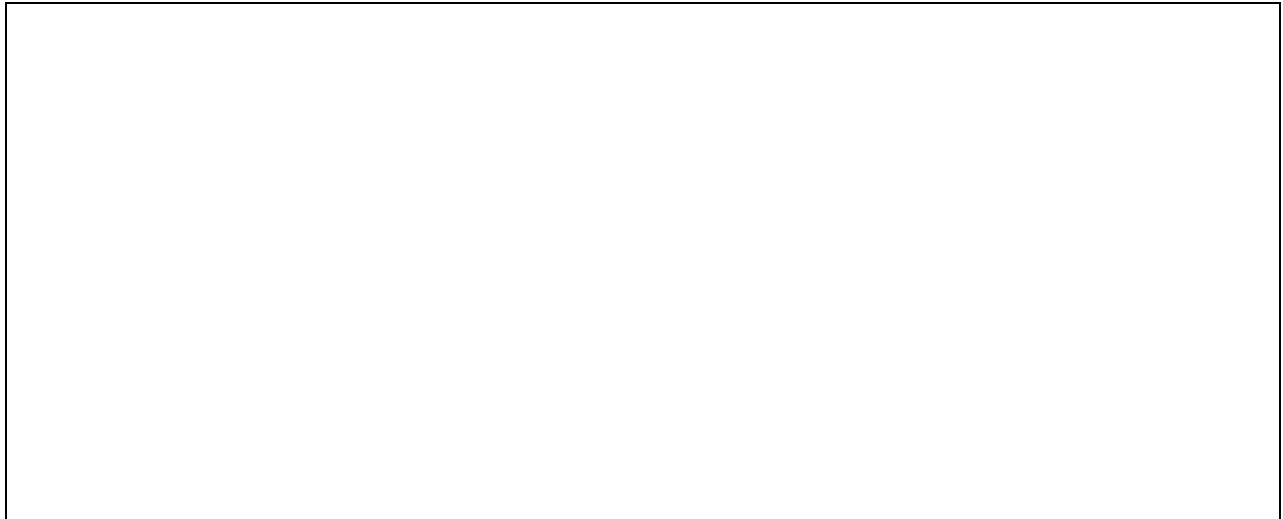
Rys. Związek kompleksowy, w którym jon Cu^{2+} jest kompleksowany przez cztery grupy peptydowe

Przygotuj 25 cm³ odczynnika biuretowego, który będzie finalnie zawierać: zasadę sodową oraz siarczan miedzi, i winian sodowo-potasowy w następujących stężeniach: 0.027M CuSO_4 , i 0.090M $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Do dyspozycji w laboratorium są:

1. 0.45M CuSO_4

2. 0.5M NaKC₄H₄O₆
 3. 50% NaOH (do uzupełnienia zawartości kolby do objętości 25cm³)
- kolby i pipety miarowe.

Obliczenia:



Po przygotowaniu odczynnika biuretowego umieść w czterech kolejnych probówkach po 4cm³ przygotowanych przez technika roztworów:

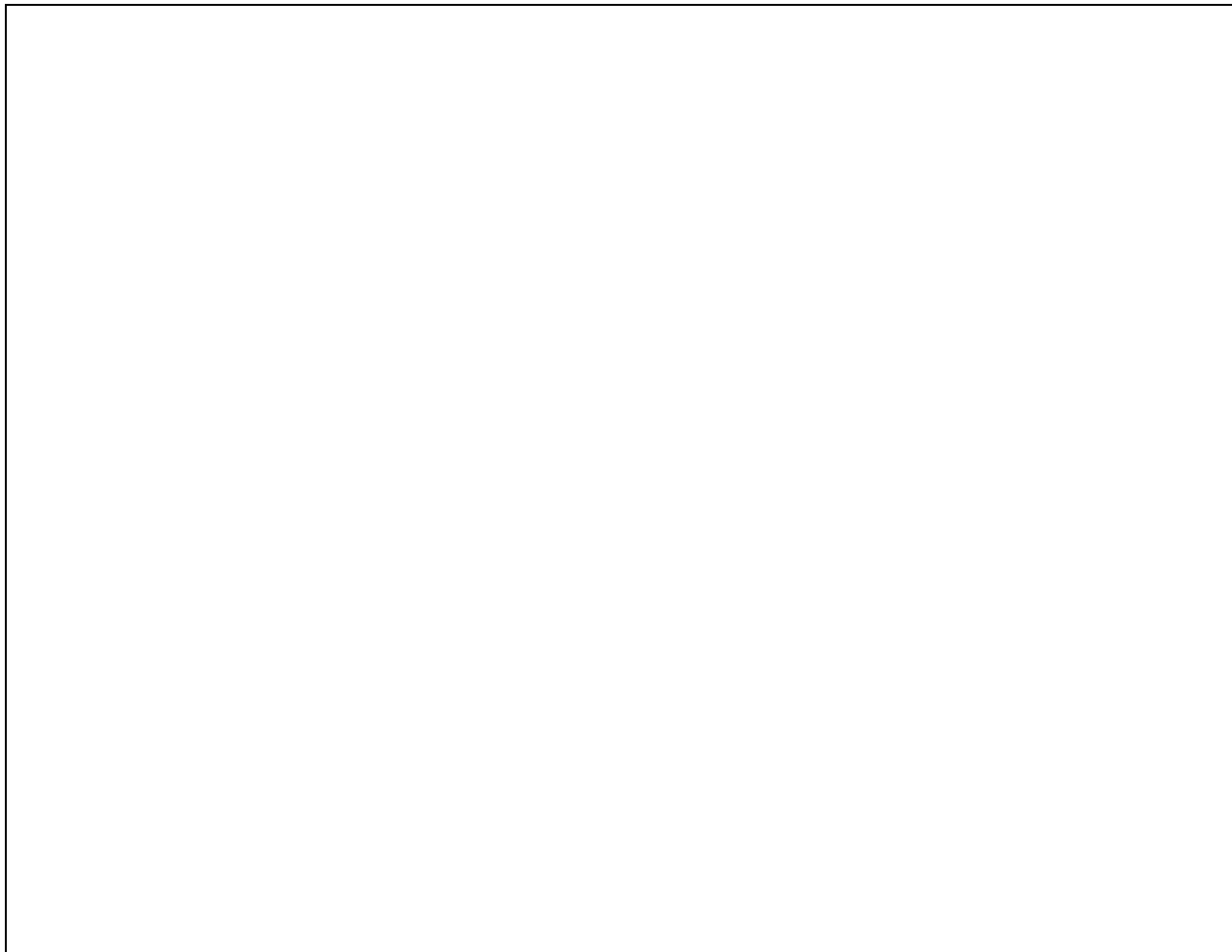
- aminokwasu (**Roztwór 1**)
- tripeptydu (**Roztwór 2**)
- wielopeptydu (**Roztwór 3**)
- białka (**Roztwór 4**)

i wykonaj na tych roztworach próbę biuretową poprzez dodanie takiej samej ilości odczynnika biuretowego. Dowiedz się od prowadzącego, jakie związki badasz.

			Obserwacja
Probówka 1	Roztwór 1 (4 cm ³) Badany związek:	+ 4 cm ³ odczynnika biuretowego	
Probówka 2	Roztwór 2 (4 cm ³) Badany związek:	+ 4 cm ³ odczynnika biuretowego	
Probówka 3	Roztwór 3 (4 cm ³) Badany związek:	+ 4 cm ³ odczynnika biuretowego	
Probówka 4	Roztwór 4 (4 cm ³) Badany związek:	+ 4 cm ³ odczynnika biuretowego	

Jak ilość obecnych wiązań peptydowych wpływa na wynik doświadczenia? Omów jak wykorzystać można tę zależność do stworzenia krzywej wzorcowej i jak z niej skorzystać przy badaniu nieznanymi związków.


Odpowiedź:



Wytłumacz zmianę barwy stosując teorię pola ligandów.

Odpowiedź:





Wyłumacz, jaka jest rola winianu w tym doświadczeniu?

Odpowiedź:

