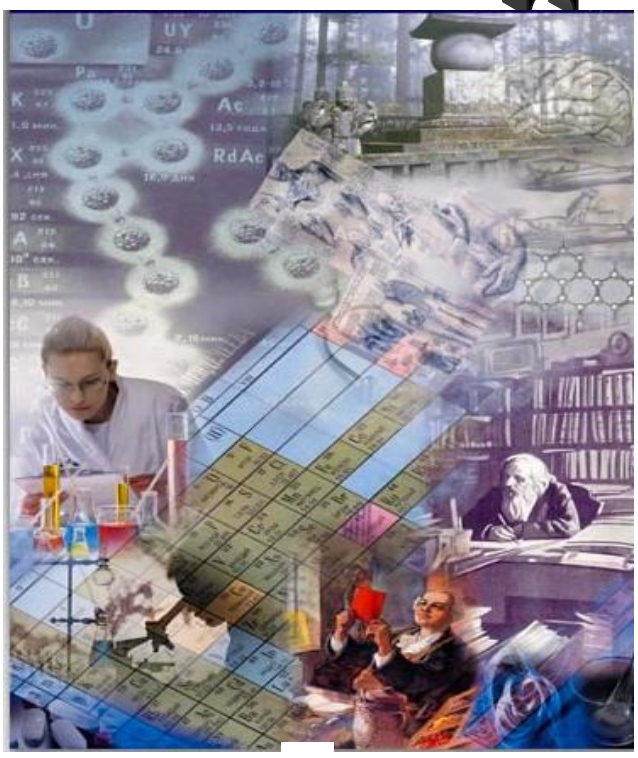
Биогенные элементы.

Комплексные соединения



химические элементы
как необходимый источник
жизни

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ И СОЦИАЛЬНОГО РАЗВИТИЯ РФ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра общей химии

Биогенные элементы. Комплексные соединения

Учебно-методическое пособие
для студентов I курса медицинского вуза

Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по медицинскому и фармацевтическому образованию вузов России
в качестве учебного пособия для студентов медицинских вузов

Краснодар
2009

УДК 546.02
ББК 24.1
Б 63

Составители:
зав. кафедрой общей химии КГМУ, д.п.н., к.м.н.,
профессорТ.Н. Литвинова;
доцент кафедры общей химии КГМУ, к.х.н. **Н.К. Выскубова**;
ст. преподаватель кафедры общей химии КГМУ, к.х.н. **Л.В. Ненашева**

Под редакцией профессора Т.Н. Литвиновой

Рецензенты:
Зав. кафедрой общей и биоорганической химии Волгоградского государственного медицинского университета, д.х.н., профессор **А.К. Брель**

Зав. кафедрой бионеорганической и биофизической химии Ярославской государственной медицинской академии, доцент, к.б.н. **Т.Ю. Широкова**

«Биогенные элементы. Комплексные соединения»: учебно-методическое пособие.
Краснодар, КГМУ, 2009. – 194 с.

Учебно-методическое пособие посвящено одному из важнейших разделов курса общей химии «Биогенные элементы». Составлено в соответствии с примерной программой по общей химии (2002) и в соответствии с интегративно-модульной системой обучения студентов медицинского вуза общей химии, разработанной на кафедре общей химии.

Предназначено для студентов I курса лечебного, педиатрического, стоматологического и медико-профилактического факультетов медицинских вузов. Сведения, изложенные в пособии, необходимы для дальнейшего успешного освоения биоорганической и биологической химии, фармакологии и других медицинских дисциплин.

Данное пособие может быть использовано студентами биологических факультетов университетов.

Рекомендовано к изданию ЦМС КГМУ,
протокол № 1 от 5 сентября 2008 года

УМО – 17–28/599–Д
18.09.08 г.

Предисловие

Знание биологической роли химических элементов необходимо будущему врачу при изучении:

– биохимических процессов, протекающих в организме человека;

– действия фармакологических препаратов;

– примененения в медицине различных соединений химических элементов;

– случаев отравления химическими веществами.

Также будущий специалист в области медицины на основе знания бионеорганической химии должен научиться оценивать результаты биохимических анализов, состояние окружающей среды и ее влияние на организм человека.

Учебно-методическое пособие содержит введение, направленное на создание мотивации у студентов для освоения данного модуля, в достаточном объеме современный теоретический материал по бионеорганической химии *s*-элементов, *p*-элементов и *d*-элементов, а также химии и биологической роли комплексных соединений.

В пособие включены учебно-исследовательские лабораторные работы по химии элементов и комплексных соединений, приведен перечень контрольных вопросов по учебному материалу модуля, а также экзаменационных вопросов для разных факультетов.

В пособии дан список основной литературы и дополнительной для углубления и расширения знаний по проблемам бионеорганической химии, приведены типовые задачи с решением, примеры тестовых заданий, контрольные вопросы для самоподготовки.

В учебно-методическом пособии учтены вопросы интеграции различных учебных дисциплин (биохимии, фармакологии, токсикологии, терапии и др.).

Введение

Модуль курса общей химии
«БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ»

Цели изучения модуля: **систематизация, интеграция, углубление, расширение знаний** о биогенных элементах, их комплексообразующей способности, роли в живых организмах; образовании и разрушении комплексных соединений, поддержании металлолигандного баланса; установление зависимости свойств веществ от их строения; **обобщение** знаний о типах химических реакций, протекающих в живых организмах, участии соединений биогенных элементов в биохимических процессах; анализ глобальных и региональных экологических проблем.

В результате изучения модуля:

Студент должен **иметь представление** о:

- современных взглядах на строение атома, природу химической связи;
- зависимости биологической активности веществ от строения их молекул;
- химии комплексных соединений, биокомплексах организма;
- эндемических заболеваниях, микроэлементозах;
- химических основах экологических проблем глобального и регионального характера.

Студент должен **знать:**

- основы химии биогенных элементов, их роль в жизнедеятельности организма;
- элементарные данные о применении соединений биогенных элементов в медицинской практике;
- основы строения, образования связи по донорно-акцепторному механизму в комплексных соединениях;
- константу нестойкости комплексных соединений, ее значение для характеристики металлолигандных процессов;
- суть металлолигандного баланса в организме и причинах его нарушения;
- принципы хелатотерапии;
- основы химии гемоглобина как комплексного хелатного макроциклического соединения, участвующего в газообмене организма с окружающей средой и поддержании кислотно-основного баланса.

Студент должен **уметь:**

- устанавливать причинно-следственные связи строения и свойств химических соединений, их роли в биологических процессах;

- обобщать приобретенные знания в курсе общей химии, применять их для характеристики химических реакций с участием соединений биогенных элементов;
- прогнозировать протекание реакций разных типов, учитывать их конкурирующий характер;
- интерпретировать результаты эксперимента, делать необходимые расчеты;
- оформлять протоколы учебно-исследовательских лабораторных работ.

Студент должен **закреплять навыки:**

- самостоятельно работать с учебной, научной и справочной литературой, вести поиск и делать обобщающие выводы;
- соблюдать элементарные правила техники безопасности и правила работы в химических лабораториях, с лабораторной посудой.

Темы занятий модуля для студентов лечебного и педиатрического факультетов

1. Биогенные элементы, классификации, обзор. Современные экологические проблемы. (Семинар, лабораторный практикум).
2. *s*- *и p*- элементы ПСЭ, биогенная роль, химическая характеристика их соединений, участие в химических процессах в организме, применение соединений *s*- *и p*- элементов в медицине. (Семинар, лабораторный практикум).
3. *d*-элементы ПСЭ, особенности строения атомов. Общая характеристика элементов *d*-блока. *d*-элементы 1-В, II-В групп, биогенная роль, химическая характеристика соединений, участие в химических процессах в организме, применение в медицине. (Семинар, лабораторный практикум).
4. Комплексные соединения, строение, классификация. Комплексообразующая способность *s*-, *p*-, *d*- элементов. (Семинар, лабораторный практикум).
5. *d*-элементы ПСЭ (VI-B, VII-B, VIII-B группы), биогенная роль, химическая характеристика соединений, участие в химических процессах в организме, применение в медицине. (Семинар, лабораторный практикум).
6. Лигандообменные процессы и равновесия. Основы химии гемоглобина как комплексного хелатного макроциклического соединения. Совмещение реакций, происходящих в организме: кислотно-основных (протолитические), гетерогенных, окислительно-восстановительных (редокс-процессы), комплексообразования (лигандообменные). (Семинар, лабораторный практикум).

7. Обобщение, интеграция инвариантного содержания курса общей химии на примере свойств соединений биогенных элементов. **Защита модуля.**

Темы занятий модуля для студентов стоматологического факультета

1. Биогенные *s*-, *p*-, *d*-элементы. (Семинар, лабораторный практикум).
2. Комплексные соединения, строение, классификация. Лигандообменные процессы и равновесия. Химия гемоглобина. (Семинар, лабораторный практикум).
3. Обобщение, интеграция инвариантного содержания курса общей химии на примере свойств соединений биогенных элементов. **Защита модуля.**

Темы занятий модуля для студентов медико-профилактического факультета

1. Химия биогенных s-, *p*-, *d*- элементов (семинар, лабораторный практикум).
2. Комплексные соединения, строение, классификация. Лигандообменные процессы и равновесия. Химия гемоглобина. (Семинар, лабораторный практикум).
3. Химия и анализ загрязнений атмосферы (семинар, лабораторный практикум).
4. Химия и анализ загрязнений гидросферы (семинар, лабораторный практикум).
5. Обобщение, интеграция инвариантного содержания курса общей химии на примере свойств соединений биогенных элементов, экологических аспектов. **Защита модуля.**

🕮 **Опорные знания**. При изучении данного модуля студент опирается на знания химии довузовского этапа, а также знания и умения, приобретенные и развиваемые в предыдущих модулях курса общей химии:

- основные понятия и стехиометрические законы химии;
- периодический закон и периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева;
- строение атома и химическая связь;
- важнейшие классы неорганических и органических соединений;
- важнейшие природные соединения;
- электролитическая диссоциация, ионные уравнения;
- основные термодинамические и кинетические закономерности протекания химических реакций;

- реакции, протекающие в растворах: окислительно-восстановительные, кислотно-основные (протолитические), гетерогенные, комплексообразования;
- количественная характеристика растворов.

Литература

Основная:

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Учебник для мед. спец. вузов /А. Берлянд, Ю. Ершов, А. Книжник.– М., Высшая школа, 2007. – 560 с.
2. Попков В.А., Пузаков С.А.Общая химия. Электронный учебник для вузов. – Москва: ГЭОТАР-Медиа, 2007.– 976 с.
3. Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого. СПб: Химиздат, 2005. – 784 с.
4. Литвинова Т.Н. Сборник задач по общей химии. Задачи по общей химии с медико-биологической направленностью: учебное пособие для студентов медицинских вузов.– 3-е изд., перераб. Гриф УМО МЗ и СР//– М.: ООО «Изд-во Оникс»: ООО «Издательство «Мир и образование», 2007 – 224 с.– (Высшее образование)
5. 1000 тестов по общей химии для студентов медицинских вузов Учебное пособие. Гриф УМО МЗ и СР / Т.Н. Литвинова [и др.]. –Изд.2-е, испр. и доп. – Ростов н/Д: Феникс, 2007.– 429 с.

Дополнительная:

6. Алексеенко В.А., Алексеенко Л.П. Биосфера и жизнедеятельность: Учебное пособие. – М.: Логос, 2002. – 212 с.
7. Голдовская Л.Ф. Химия окружающей среды: Учебник для вузов.– М.: Мир, 2005.– 296 с.
8. Жолнин А.В. Комплексные соединения. Челябинск: ЧГМА, 2000. –28 с.
9. Зеленин К.Н. Химия: Учебник для медицинских вузов.– Спб: «Специальная литература», 1997.– 688 с.
10. Лекции.
11. Ленский А. С., Белавин И.Ю., Быликин С.Ю. Биофизическая и биоорганическая химия: Учебник для студентов медицинских вузов.– М.: ООО «Медицинское информационное агентство», 2008.– 408 с.
12. Медицинская химия:учебник / В.А. Калибабчук, Л.И. Грищенко, В.И. Галинская и др.; под ред. В.А. Калибабчук.– Киев.: Медицина, 2008.– 400 с.
13. Орлов А.С., Безуглова О.С. Биогеохимия. Учебник для студентов вузов.– Ростов н/Дону: «Феникс», 2000.– 320 с.
14. Рустамбекова С.А., Барабошкина Т.А. Микроэлементозы и факторы экологического риска/Под ред. В.В. Горшкова.– М.: Университетская

книга; Логос, 2006.– 112 с.
15. Скальный А.В., Рудаков И.А. Биоэлементы в медицине. – М.: Издательский дом «ОНИКС 21 век»: Мир, 2004. – 272 с.

Список сайтов по химии:

1. Химия и жизнь–XX1 век: научно-популярный журнал. http://www.hij.ru
2. Alhimik. http://www.alhimik.ru
3. Химия для всех. Электронный справочник за полный курс химии. http://www.informika.ru/text/database/chemy/START.html
4. Репетитор по химии. http://www. chemistry.nm.ru
5. http://www. Webelement.narod. ru

Тема: Биогенные элементы

Краткая теоретическая часть

Бионеорганическая химия возникла на основе биологии, биохимии и неорганической химии, изучает химические реакции, протекающие в живой клетке с участием неорганических ионов. Изучение биологической роли химических элементов, исследование путей их обмена в живом организме, определение содержания элементов в различных объектах среды, профилактика заболеваний, связанных с нарушением минерального обмена – важнейшая проблема современной медицины.

> Элементы, необходимые для построения и жизнедеятельности клеток и организмов, называются **биогенными элементами**

Классификации биогенных элементов

I. По признаку количественного содержания в организме химические элементы подразделяются на:

1. Макроэлементы – массовая доля 10^{-2} % и больше (H, C, N, O, P, S, Cl, Na, K, Mg, Ca).
2. Микроэлементы – массовая доля $10^{-3} – 10^{-5}$ % (Fe, F, Si, Mn, Co, Cu, Ni, Zn, Cr и др.).
3. Ультрамикроэлементы – массовая доля 10^{-6} % и меньше (Ag, As, Sb и др.).

II. По функции биоэлементы делят на три группы:

1. Элементы, образующие основную массу биополимеров и соответствующих мономеров – белки, нуклеиновые кислоты, углеводы, липиды. За исключением водорода (H) это *p*-элементы: C, N, O, P, S. Эти элементы называют ***органогенами.***

2. Элементы, создающие электролитную среду в крови, клеточных и межклеточных жидкостях. Это *s*-элементы: Na, K, Mg, Ca; *p*-элемен-ты: Cl, S, C, O, P. Ионы подразделяются на простые (например, Cl^-, K^+) и сложные (например, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$).
3. Микроэлементы, входящие в структуру и в активные центры ферментов, и, таким образом, необходимые для регулирования многих биохимических реакций. К ним относятся, главным образом *d*-элементы: Fe, Mn, Co, Cu, Zn, Mo и др., а также селен и йод.

78 элементов входят в состав человеческого организма, из них 6 – органогены, 26 – активно принимают участие в метаболизме (Ca, K, Na, Li, Cl, Mg, Fe, F, Al, Si, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Sr, Mo, Cd, Sn, I, B, Pb), 46 – обнаружены в очень малых количествах, биогенная роль их не выяснена.

Десять металлов составляют группу «металлы жизни»: Na, K, Ca, Mg, Fe, Co, Mn, Zn, Cu, Mo. Эти элементы жизненно необходимы каждому человеку для его нормальной жизнедеятельности.

Микроэлементы Be, Ba, As, Pb, Cd, Hg, Bi, Tl образуют группу элементов-токсикантов.

Биологическая роль элементов во многом определяется местом, которое они занимают в ПСЭ Д.И. Менделеева, т.е. зависит от строения их атомов. С возрастанием атомной массы увеличивается токсичность элементов и уменьшается их процентное содержание в организме. Подавляющее большинство биогенных элементов – это элементы 2-го и 3-го периодов ПСЭ. Причем именно легкие атомы с небольшими размерами и небольшим зарядом ядра (исключение – железо, медь, цинк) чаще включается в жизненно важные системы. Это объясняется распространенностью той или иной разновидности атомов на Земле, а также особым сочетанием свойств, делающих элементы подходящими для роли, которую они играют в организме.

Живая материя – ***открытая система***, существование которой возможно лишь при условии постоянного химического взаимодействия с внешней неживой природой. Поэтому важнейшие биогенные химические соединения образуют соединения, которые:

- легко проникают в клетку;
- отличаются структурным многообразием;
- обладают большим запасом свободной энергии.

Основоположником ***биогеохимии*** – науки о роли химических элементов в динамике живого является выдающийся русский ученый В.И. Вернадский. Одной из важнейших задач биогеохимии является изучение влияния геохимической среды на живые организмы.

Владимир Иванович Вернадский *(1863-1945) во время учебы в Петербургском университете слушал лекции Д.И. Менделеева, А.М. Бутлерова и других известных российских химиков. Вернадский создал новую науку -* ***геохимию****. Владимир Иванович первым отметил огромную роль* ***живого вещества*** *- всех растительных и животных организмов и микроорганизмов на Земле - в истории перемещения, концентрации и рассеяния химических элементов. Ученый обратил внимание, что некоторые организмы способны накапливать железо, кремний, кальций и другие химические элементы и могут участвовать в образовании месторождений их минералов, что микроорганизмы играют огромную роль в разрушении горных пород. Вернадский утверждал, что* ***"разгадка жизни не может быть получена только путем изучения живого организма. Для ее разрешения надо обратиться и к его первоисточнику - к земной коре".***

Изучая роль живых организмов в жизни нашей планеты, Вернадский пришел к выводу, что весь атмосферный кислород - это продукт жизнедеятельности зеленых растений. Владимир Иванович уделял исключительное внимание ***проблемам экологии****. Он рассматривал глобальные экологические вопросы, влияющие на биосферу в целом. Более того, он создал само учение о* ***биосфере*** *- области активной жизни, охватывающей нижнюю часть атмосферы, гидросферу и верхнюю часть литосферы, в которой деятельность живых организмов (в том числе и человека) является фактором планетарного масштаба. Он считал, что биосфера под влиянием научных и производственных достижений постепенно переходит в новое состояние - сферу разума, или* ***ноосферу****. Решающим фактором развития этого состояния биосферы должна стать разумная деятельность человека,* ***гармоничное взаимодействие природы и общества****. Это возможно лишь при учете тесной взаимосвязи законов природы с законами мышления и социально-экономическими законами.*

Биогенные элементы являются связующим звеном между живой и неживой компонентами экосистем. Практически все химические элементы (не только биогенные) в экосистемах циркулируют из внешней среды в организмы и опять во внешнюю среду. Эти в большей или меньшей степени замкнутые пути называют биогеохимическими циклами (термин ввел В.И. Вернадский). Неполная замкнутость этих циклов (т.е. неполная сбалансированность) является важнейшим свойством. Благодаря этому произошло накопление кислорода и азота в атмосфере, а также различных химических элементов и их соединений в литосфере. Однако следует иметь в виду, что доля вещества выходящего из биосферного цикла (длительность от десятков до нескольких тысяч лет) в геологический цикл (длительность в миллионы лет) в год весьма невелика.

Заболевания, связанные с недостатком или избытком каких-либо химических элементов в данном географическом районе называются эндемическими. Эндемические заболевания поражают человека, животных, растения.

Подобные эндемии известны для стронция (хондродистрофия), бора (борный энтерит), при недостатке иода развивается эндемический зоб, при недостатке кобальта – гипо- и авитаминоз витамина B_{12}, избыток стронция и бария приводят к уровской болезни (болезни Кашина-Бека), при избытке меди у овец описан эндемический цирроз печени, недостаток фтора вызывает кариес, а его избыток – флуороз. В Краснодарском крае и республике Адыгея в почве и воде недостаточное количество йода и фтора, что приводит к повышенному числу заболеваний эндемическим зобом и кариесом.

Из-за неравномерного распределения селена в различных регионах земного шара, в связи с экологическими факторами, в ряде стран выявляются болезни, связанные с его недостатком (Канада, США, Австралия, Германия, Франция, Китай, Финляндия и др.). Дефицит селена может вызвать заболевания различных органов и систем, в т.ч. онкологические, является основной причиной преждевременного старения и уменьшения продолжительности жизни. По данным исследований Института питания РАМН и результатам клинических исследований практически на всей территории России наблюдается дефицит микроэлемента селена. К наиболее селенодефицитным относят Свердловскую, Челябинскую, Тюменскую, Новосибирскую, Иркутскую, Читинскую, Магаданскую, Амурскую области, Красноярский, Хабаровский, Приморский края, Саха-Якутию, Коми, Марийскую республики, где содержание селена в суточном пищевом рационе человека составляет 30-60 мкг., при физиологической потребности 180-220 мкг.

В настоящее время достаточно весомое место в медицине и биологии занимает активно развивающееся учение о микроэлементах, т.е. нарушении баланса нормального содержания микроэлементов в организме человека. В России для обозначения всех патологических процессов, вызванных дефицитом, избытком или дисбалансом микроэлементов, введено понятие **микроэлементозы** и предложена их классификация (табл. 1).

Многолетнее изучение микроэлементозов как в России, так и за рубежом сформировало новое научное направление – микроэлементологигию (*trace-elementology*). Развитие заболеваний может быть вызвано как недостатком или избытком одного химического элемента (например, Cu, Zn) – ***мономикроэлементозы***, так и соотношением многих химических элементов (например, Co-Cu, Sr-Ca, Ca-P и др.) – ***полимикроэлементозы***.

На современном этапе исследователи выделяют геохимические факторы, способствующие развитию микроэлементозов I глобального действия, II локального действия, III индивидуального действия.

Таблица 1

Микроэлементозы человека

Микроэлементозы	Основные формы	Причина
Природные эндогенные	Врожденные	Микроэлементоз матери
	Наследственные	Патология хромосом или генов
Природные экзогенные	Дефицит микроэлементов	Природные, связанны с аномальным содержанием некоторых элементов в почве, водоемах той или иной географической зоны
	Избыток микроэлементов	
	дисбаланс микроэлементов	
Техногенные	Промышленные	Производственная деятельность человека, избыток микроэлементов в зоне производства, по соседству с ним, за счет воздушного или водного переноса
	Соседские	
	Трансгрессивные	
Ятрогенные	Дефицит микроэлементов Избыток микроэлементов Дисбаланс микроэлементов	Интенсивное лечение препаратами, содержащими микроэлементы, парентеральное питание, диализ

I группа факторов включает в себя:

- Природные факторы – недостаток, избыток, дисбаланс эссенциальных (т.е. жизненно важных) элементов и токсичных элементов в почве, воде, растениях, атмосфере;
- Техногенные факторы – промышленные выбросы, удобрения, пестициды.

II группа факторов:

- Медикаментозные – лечение ксенобиотиками (*ксенобиотики* – это химические элементы и соединения, поступающие в живые организмы и вызывающие в них неблагоприятные биологические реакции), применение мочегонных средств, провоцирующих дефицит калия, магния, кальция, избыток натрия, применение аспирина, контрацептивов, антиаритмических препаратов, вызывающих дисбаланс меди и др.
- Социально-экономические факторы (ввоз и потребление населением продуктов питания с дефицитным содержанием жизненно важных элементов (йод, селен, цинк и др.);

- Технологические факторы риска развития заболеваний (обработка пищевых продуктов, консервирование, обработка, смягчение питьевой воды).

III группа факторов:

- Генетические (наследственная предрасположенность к нарушению обмена макро- и микроэлементов, например, избыток молибдена – риск подагры, дефицит селена, марганца – риск онкологических заболеваний, дефицит хрома, цинка – риск сахарного диабета, атеросклероза и др.);
- Неконтролируемый прием пищевых добавок;
- Социально-психологические факторы (стрессы, избыточное употребление алкоголя, использование алюминиевой посуды и др.).

В последние десятилетия серьезной общечеловеческой проблемой стала охрана окружающей среды.

Глобальные экологические проблемы

Большую озабоченность общества вызывают экологические проблемы, химическая суть которых состоит в охране биосферы от избытка оксидов углерода и метана, создающих «парниковый эффект», оксидов серы и азота, приводящих к «кислотным дождям»; галогенпроизводных (хлор, фтор) углеводородов, нарушающих «озоновый щит Земли»; канцерогенных веществ (полиароматических углеводородов и продуктов их неполного сгорания) и других продуктов. В наши дни становится актуальной не только проблема охраны окружающей среды, но и охрана внутренней среды. Растет число веществ, поступающих в живой организм, которые являются чужеродными, чуждыми жизни и называемых **ксенобиотиками**. По данным всемирной организации здравоохранения их насчитывается около 4 млн. Они попадают в организм с пищей, водой и воздухом, а также в виде лекарств (лекарственных форм).

Кислотные дожди – одна из наиболее тяжелых форм загрязнений окружающей среды (рис.1, 2). Кислотность обычной дождевой воды характеризуется pH = 5,6–6,0. Наличие в атмосфере паров воды и загрязняющих веществ: оксидов серы (IV), (VI), азота (II), (IV), а также хлороводорода HCl приводит к образованию в атмосферной влаге серной, азотной, соляной кислот, которые выпадают в виде дождей, снега, либо в виде аэрозолей, что особенно вредно для верхних дыхательных путей и легких человека. Показатель pH кислотных дождей иногда достигает 2 – 3, что соответствует кислотности лимонного сока. Выпадение кислотных дождей может происходить через несколько дней в сотнях и тысячах кило-

метров от источника загрязнения. Так, в Норвегии и Швеции идут дожди, зародившиеся в Германии и Англии, а в Канаде – зародившиеся в США.

Из-за выпадения кислотных дождей уменьшается pH пресноводных водоемов, что приводит к гибели рыб. При закислении почв не только погибают растения, но повышается растворимость соединений многих металлов, в том числе металлов-токсикантов, которые создают опасность токсического загрязнения питьевой воды, растений, употребляемых в пищу человеком и животными.

Главными путями решения проблемы кислотных дождей являются установка специальных фильтров на промышленных предприятиях с целью снижения выбросов оксидов серы и азота, хлороводорода в атмосферу, использование современных установок для очистки промышленной и питьевой воды на водоочистительных станциях и водозаборах.

Также глобальной проблемой является постоянное загрязнение окружающей среды отходами производства и различными химическими веществами. Ежегодно в биосферу поступает до 100 тысяч различных химических веществ, из них 60 млн. т синтетических материалов, 500 млн. т минеральных удобрений, 5 млн. т пестицидов, 50 млн. т железа. В результате сжигания топлива в атмосферу ежегодно поступает более 20 млрд. т углекислого газа и более 700 млн. т газов, паров, твердых частиц, в том числе около 150 млн. т сернистого газа. Значительным источником загрязнения являются коммунально-бытовые сточные воды больших городов, которые очищаются не полностью, т.е. сбрасываются в природные воды в загрязненном виде. Объем сточных вод в мире достигает 450 км^3.

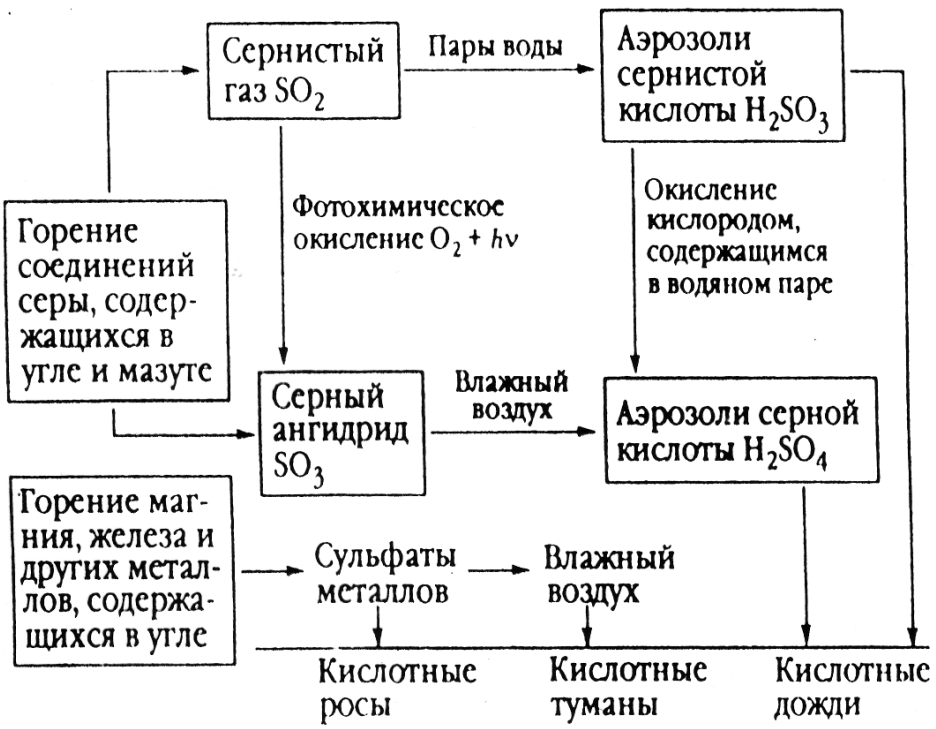


Рис. 1. Схема образования кислотных осадков

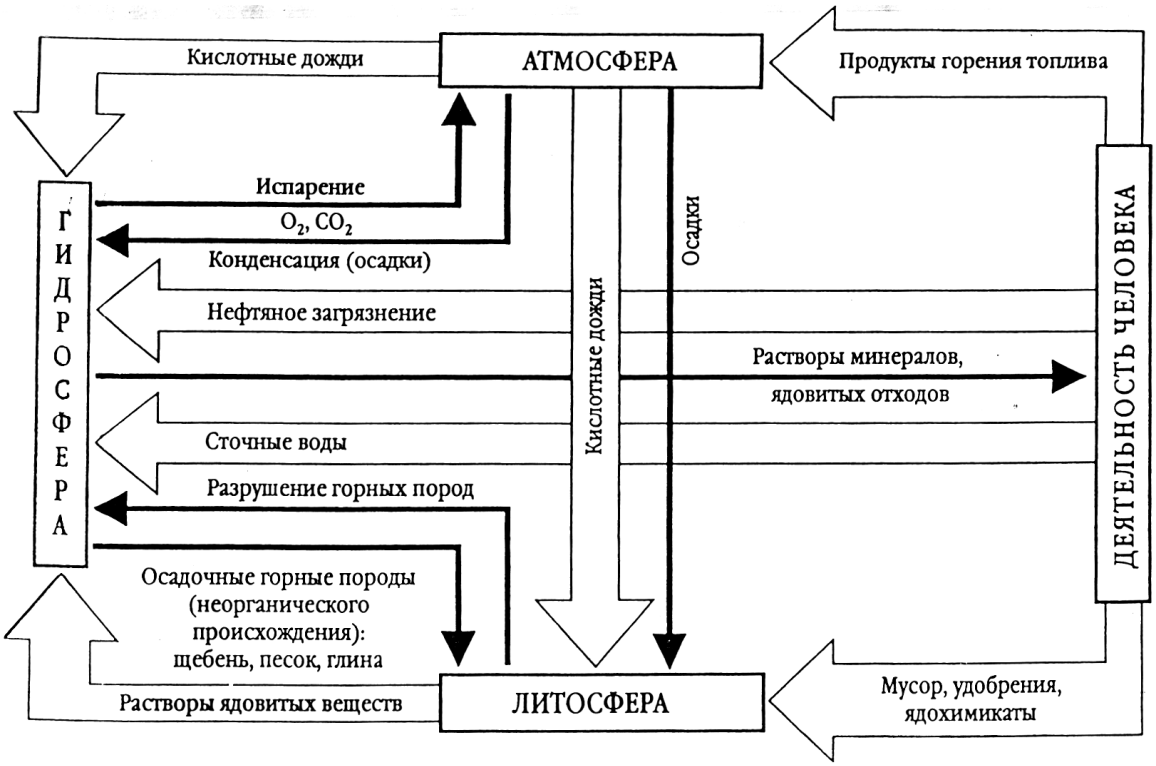


Рис. 2. Влияние кислотных дождей на окружающую среду

Вследствие неполного сгорания горючего в двигателях автомобиля в атмосферу попадает угарный газ CO. Другой оксид углерода CO_2 накапливается в атмосфере как в результате естественных процессов, так и за счет хозяйственной деятельности человека. Вследствие резкого увеличения концентрации CO_2 в атмосфере произошло повышение температуры на нашей планете за последние 100 лет на 1 градус. На международной конференции в Киото (1997) развитые страны мира подписали соглашение о лимите на выбросы в атмосферу промышленных газов.

По оценке Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), из более чем 6 млн. известных химических веществ практически используются до 500 тыс. соединений. Из них около 40 тыс. веществ обладают вредными для человека свойствами, а 12 тыс. являются токсичными. Ассортимент химических веществ ежегодно возрастает на 5%.

Основными веществами, загрязняющими атмосферный воздух, являются оксиды углерода, азота, серы, углеводороды, альдегиды, свинец и другие тяжелые металлы. Вредные вещества вносятся в организм также с водой и пищей.

Токсические элементы в настоящее время являются главными загрязнителями окружающей среды. Если при гипомикроэлементозах (дефицит эссенциальных) возникают ***болезни недостаточности***, то при разнообразных формах контакта организмов с токсичными элементами – ***болезни и синдромы интоксикаций.***

Наиболее опасные последствия влияния ксенобиотиков: канцерогенез, тератогенез (отрицательное влияние на развитие плода человека), мутагенез (генетические изменения в организме, токсикопатии).

Тяжелые металлы обычно накапливаются в организме человека совместно, причем при синергизме эффект их влияния многократно усиливается. Так, токсичность ионов свинца усугубляется недостатком ионов кальция, а лития – недостатком натрия. Цинк и кадмий – антагонисты, поэтому введение избыточного количества цинка приводит к уменьшению содержания токсичного кадмия. Известно, что тяжелые металлы (свинец, ртуть, цинк, медь, кадмий, и др.) активно поглощаются водными растениями и животными, при этом либо погибают обитатели водоемов, либо происходит медленное отравление человека.

Густонаселенная Япония печально известна как страна, где возник ряд новых заболеваний: болезнь итай-итай, возникающая из-за отравления кадмием, поражающая почти все внутренние органы, болезнь минамата – расстройство нервной системы, вызываемое соединениями ртути.

Нарушение геохимического баланса в первую очередь влияет на организм ребенка. Во всем мире, особенно в промышленно развитых регионах, статистики отмечают, что число детей, родившихся со значительными отклонениями от нормы, и физической, и психической, становится все больше.

Сейчас наука не в полной мере может объяснить механизм очевидной связи организма и природной среды. По-видимому, вещества из природной среды попадают в организм, концентрируются в скелете, воздействуют на обмен веществ, определяют процессы роста.

Понятно, как важно познать законы, по которым живет и развивается окружающая среда. Лишь тогда можно отделить то, что привносит в мир человек, от того, что дает природа – главный источник и переносчик химических элементов на нашей Планете.

Региональные экологические проблемы

Издавна Кубань считалась «Жемчужиной России», однако, экологические проблемы характерны и для Краснодарского края. Основными загрязнителями воздуха являются органические вещества, близки к превышению ПДК – оксиды азота и углерода. С каждым годом особенно увеличивается концентрация оксидов азота. Главные загрязнители воздуха – автотранспортные средства, на их долю в суммарном выбросе приходится 95,6 %.

Основная водная артерия Краснодарского края – река Кубань. Наиболее существенные выбросы в реку во много раз превышающие ПДК характерны для железа, меди, нефтепродуктов. Среди населения Красно-

дарского края более 800000 человек используют воду с пониженным содержанием фтора (менее 0,5 мг/л). Результат – высокий уровень заболевания кариесом среди взрослых и детей (до 80-90%). Население края продолжает страдать от дефицита йода. За последние 8 лет число заболеваний диффузной и узловой формой зоба (гипофункция щитовидной железы) возросло в 4 раза, а число заболеваний раком щитовидной железы – в 3 раза. Выявлена достоверная связь заболеваемости населения с показателями загрязнения почвы, в которой содержатся повышенные концентрации тяжелых металлов, нефтепродуктов, пестицидов. Наибольшее влияние загрязнения среды оказывают на заболеваемость детей (анемия, бронхиальная астма, врожденные аномалии).

Краткая химическая характеристика *s*-элементов

Химические элементы, в атомах которых последним заполняется электронами *s*-подуровень, называются *s*-элементами. Так как на *s*-подуровне максимально может быть 2 электрона, то каждый период ПСЭ начинается двумя *s*-элементами, а в целом они образуют две группы: I-А и II-А. К *s*-элементам относятся также водород и гелий.

На внешнем электронном уровне *s*-элементов имеется один (ns^1-элементы) или два электрона (ns^2-элементы). Элементы IA и IIA-группы – металлы, проявляют восстановительные свойства, высокую химическую активность, в сложных веществах имеют степень окисления (СО) +1 (группа IA), +2 (группа IIA). Элементы IIA-группы – более слабые восстановители, чем элементы IA-группы. Образующиеся катионы *s*-элементов имеют устойчивые оболочки типа инертных газов. По периоду радиус катиона (R_i) уменьшается, а заряд ионов увеличивается, что приводит к увеличению поляризующий способности ионов и уменьшению способности самого иона к поляризации. В воде катионы *s*-элементов гидратируются, образуя бесцветные аквакомплексы, например, $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$. Ионы Me^+ и Me^{2+} по теории Пирсона относят к «жестким» кислотам (ЖК) Льюиса, H_2O, OH^- – «жестким» основаниям (ЖО) Льюиса. В соответствии с концепцией ЖМКО более прочные связи образуются при взаимодействии ЖК+ЖО или МК+МО.

Ионы *s*-элементов могут образовывать в растворах мало устойчивые комплексные соединения с органическими и неорганическими лигандами. С увеличением заряда и уменьшением радиуса катиона устойчивость комплексов увеличивается.

Таким образом, комплексообразующая способность *s*-элементов низкая, так как:

а) катионы металлов имеют завершенную электронную оболочку предыдущих инертных газов, следовательно, вакантные электронные орбита-

ли отсутствуют и роль этих катионов, как акцепторов электронных пар лигандов, затруднена;

б) согласно теории Пирсона малополяризуемые катионы Na^+ и K^+ являются «жёсткими» кислотами, поэтому в физиологических растворах практически не образуют устойчивых комплексов с биосубстратами, содержащими мягкие легкополяризуемые группы $–COO^–$, $–NH_2$ и –SH. Относительно устойчивые комплексные соединения они образуют практически только с макроциклическими лигандами.

Устойчивость образующихся комплексных соединений зависит от соотношения ионного радиуса и диаметра внутренней полости. Правильный подбор макроциклических лигандов позволяет проводить селективное связывание либо Na^+, либо K^+. Например, имеющийся в организме валиномицин связывает ионы K^+ в 20 раз прочнее, чем Na^+, так как молекула валиномицина не допускает достаточного сближения лигандов вокруг имеющего меньший радиус иона Na^+. Множество алкильных групп на поверхности молекулы валиномицина обеспечивают ему гидрофобный (липофильный) характер, за счет чего он может легко переходить через мембраны клеток, перенося ионы K^+ против градиента концентраций.

Менее «жёсткие» *s*-элементы IIA-группы, в частности, Mg^{+2} и Ca^{+2}, более склонны к комплексообразованию. Так, например, Ca^{+2} образует хелатные комплексы с ЭДТА, используемые в качестве антидотов, а комплексы Mg^{+2} с порфирином являются основой хлорофилла.

В физиологических средах катионы Mg^{+2} и Ca^{+2} встречаются как в ионизированном виде, так и в виде комплексов с белками и нуклеиновыми кислотами.

Изменение R_i оказывает большое влияние на свойства его соединений: гидроксиды *s*-элементов обладают выраженными основными свойствами (кроме $Be(OH)_2$), что объясняется непрочностью ионной связи Э–OH.

По периоду слева направо R_i уменьшается, основные свойства и растворимость гидроксидов уменьшаются;

по группе сверху вниз R_i увеличивается, основные свойства и растворимость гидроксидов увеличиваются.

Большинство солей, образованных катионами ns^1-элементов, хорошо растворимы в воде, образуют осадки только с большими, легко поляризующимися анионами, например, ураты $Na_2C_2H_2N_4O_3 \cdot H_2O$. Эти соли откладываются при подагре на костях стопы. Катионы ns^2-элементов обладают высокой поляризующей способностью, что обуславливает наличие большего, в сравнении с ns^1-элементами, количества малорастворимых соединений (с анионами $SO_4^{2–}$; $C_2O_4^{2–}$; $CO_3^{2–}$; $CrO_4^{2–}$ и др.) Растворимость осадков солей ns^2-элементов уменьшается с увеличением радиуса катиона.

Соли s-элементов подвергаются гидролизу:

а) соль образована сильным основанием (щелочные и щелочно-земельные металлы) и слабой кислотой:

I ступень: $Na_2CO_3 + HOH \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$

$CO_3^{2-} + HOH \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$ pH > 7

II ступень: $NaHCO_3 + HOH \rightleftarrows H_2CO_3 + NaOH$

$HCO_3^- + HOH \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$ pH > 7

В обычных условиях гидролиз практически ограничивается I ступенью, т.к. ионы HCO_3^- диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы H_2CO_3.

б) с уменьшением силы основания *s*-элементов увеличивается способность катиона вступать в протолитическое взаимодействие с молекулами воды. Так, соли магния способны гидролизоваться по катиону с образованием основной соли. Гидролиз протекает, главным образом, по первой ступени:

I ступень: $MgCl_2 + HOH \rightleftarrows MgOHCl + HCl$

$Mg^{2+} + HOH \rightleftarrows MgOH^+ + H^+$ pH < 7

Ионы *s*-элементов устойчивы к действию окислителей и восстановителей, окислительно-восстановительные реакции (ОВР) для них не характерны.

В природе (земной коре) *s*-элементы – металлы встречаются только в виде химических соединений. Широко распространены Na, K, Mg, Ca. Остальные элементы являются редкими и рассеянными. Элементы IA-группы находятся в природе преимущественно в виде растворимых солей (в воде рек, морей, океанов) и твердых залежах. Элементы IIA-группы (кроме магния) – преимущественно в виде нерастворимых соединений: карбонаты, сульфаты, фториды. Распространенные в природе *s*-элементы являются одновременно и биогенными.

Краткая химическая характеристика *p*-элементов

Химические элементы, в атомах которых последним заполняется электронами внешний *p*-подуровень (ns^2np^1– ns^2np^6), называются *p*-элементами. Эти элементы расположены в ПСЭ Д.И. Менделеева в главных подгруппах с III по VIIIгруппы, за исключением гелия. Они завершают короткие и длинные периоды. Всего в ПСЭ – 36 *p*-элементов.

Согласно классификации В.И. Вернадского *p*-элементы по их содержанию в организме можно разделить следующим образом:

а) органогены: O, C, N, P, S;

б) микроэлементы: F, I, Br, Si, B, Al;

в) ультрамикроэлементы: Ga, Ge, As, Bi, Se, Sn.

Пятнадцать *p*-элементов – типичные неметаллы. Они занимают в ПСЭ верхний правый угол, образуя треугольник, вершиной которого является фтор, а основанием – линия проходящая через элементы бор-астат.

Десять элементов являются типичными металлами и близкими по свойствам к ним:

III гр. – Al, Ga, In, Tl
IV гр. – Ge, Sn, Pb
V гр. – Sb, Bi
VI гр. – Po

Оксиды и гидроксиды *p*-элементов Al, Ga, In, Ge, Pb, As, Sb, Sn обладают амфотерными свойствами.

В группах с ростом порядкового номера элемента, по мере появления новых энергетических уровней, происходит возрастание радиусов атомов, уменьшение электроотрицательности и энергии ионизации, связь электрона с ядром уменьшается, легко происходит отрыв электрона и атом превращается в катион, происходит усиление металлических свойств.

В периодах слева направо по мере увеличения заряда ядра происходит уменьшение радиусов атомов, возрастание энергии ионизации и электроотрицательности. Ослабляются металлические и усиливаются неметаллические свойства простых веществ *p*-элементов.

При образовании химических связей для *p*-элементов характерны следующие типы гибридизации:

Элементы II периода	sp, sp^2, sp^3
Элементы III периода	sp^3, sp^3d, sp^3d^2
Элементы IV периода	sp^3, sp^3d, sp^3d^2
Элементы V, VI периода	sp^3d^2

p-элементы образуют различные бинарные соединения – хлориды, фториды, оксиды, сульфиды, нитриды, фосфиды и др. Свойства бинарных соединений изменяются по периоду ПСЭ, например:

Li_2O, BeO, B_2O_3, CO_2, N_2O_5 →

увеличение кислотных свойств

Устойчивость бинарных соединений *p*-элементов зависит от степени окисления как электроположительного, так и электротрицательного элемента:

+1 –1	+2 –1	+3 –1	+4 –1	+5 –1	+6 –1
NaCl	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$SiCl_4$	PCl_5	SCl_6
					↙ ↘
					SCl_4 Cl_2

→

устойчивость уменьшается

SF_6 более устойчив, чем SCl_6.

Водные растворы водородных соединений *p*-элементов проявляют кислотные свойства:

SiH_4 PH_3 H_2S HCl; HF HCl HBr HI

возрастание силы кислот

Водородные соединения *p*-элементов обладают восстановительными свойствами:

NH_3 PH_3 AsH_3 SbH_3 BiH_3

уменьшение устойчивости

увеличение восстановительных свойств

Среди *p*-элементов комплексообразователями являются Al^{+3}, Pb^{+2}, Bi^{+3}, Tl^{+}, а лигандами O^{2-}, CO_3^{2-}, CN^{-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, BO_3^{3-}, S^{2-}, OH^{-}, анионы галогенов.

Биополимеры содержат функциональные группы с электронодонорными атомами O, N, S и образуют комплексные соединения с ионами металлов, находящимися в организме.

Согласно теории Льюиса кислотами являются акцепторы электронов, а основаниями – доноры электронов. Атомы элементов 2-го и 3-го периодов в положительных степенях окисления являются «жёсткими» кислотами, так как, имея восьми электронные оболочки, труднее поляризуются.

Положительно заряженные атомы элементов 4–6-го периодов имеют восемьнадцатиэлектронные подоболочки, поэтому поляризуются легче, то есть являются более «мягкими» кислотами. При этом положительно заряженные атомы элементов 4-го периода занимают промежуточное положение.

Отрицательно заряженные ионы элементов 2-го (F^{-}, O^{2-}, N^{-3}) и 3-го периодов (Cl^{-}) – «жёсткие» основания, S^{2-}, I^{-} – «мягкие» основания (МО). Согласно теории Пирсона прочные соединения образуются между «жёсткими» кислотами и «жёсткими» основаниями, «мягкими» кислотами (МК) и «мягкими» основаниями (ЖМКО-теория).

С помощью этой теории можно объяснить устойчивость, растворимость и комплексообразующую способность элементов, например:

F^{-}, Cl^{-}, Br^{-}, I^{-}, S^{2-}, CN^{-}

увеличение мягкости анионов

Формула	$PbCl_2$	$PbBr_2$	PbI_2	PbS
$\boldsymbol{K_s}$	$1{,}6\cdot10^{-5}$	$9{,}1\cdot10^{-6}$	$1{,}1\cdot10^{-9}$	$2{,}5\cdot10^{-27}$

уменьшение растворимости

Формула	$[PbF_4]^{2-}$	$[PbBr_4]^{2-}$	$[PbI_4]^{2-}$	$[Pb(CN)_4]^{2-}$
$\boldsymbol{K_н}$	$3{,}31\cdot10^{-2}$	$1{,}17\cdot10^{-3}$	$1{,}2\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-27}$

увеличение прочности комплексных анионов

В группах сверху вниз «мягкость» кислот возрастает, поэтому увеличивается прочность связи с мягкими основаниями, например, S^{2-}. Ионы Hg^{+2} и Ag^{+} образуют очень прочные сульфиды: $K_s(HgS) = 4{,}0\cdot10^{-53}$, $K_s(Ag_2S) = 6{,}3\cdot10^{-50}$. В организме «мягкие» положительно заряженные атомы элементов 5-го и 6-го периодов связываются с биомолекулами через атом серы, блокируя при этом сульфгидрильные (–SH) группы ферментов, чем и обусловлена их высокая токсичность.

В ряду галогенид-анионов сверху вниз уменьшается «жёсткость» оснований, поэтому увеличивается прочность связи в комплексных соединениях и малорастворимых электролитах с «мягкими» кислотами, например:

Формула	$[HgCl_4]^{2-}$	$[HgBr_4]^{2-}$	$[HgI_4]^{2-}$
$\boldsymbol{K_н}$	$8{,}5\cdot10^{-10}$	$1{,}0\cdot10^{-21}$	$1{,}5\cdot10^{-30}$

прочность увеличивается

Формула	AgF	AgCl	AgBr	AgI
$\boldsymbol{K_н}$	растворим	$1{,}8\cdot10^{-10}$	$6{,}0\cdot10^{-13}$	$1{,}1\cdot10^{-16}$

растворимость уменьшается

При этом AgI в отличие от AgCl и AgBr не будет растворяться в аммиаке, который является «жёстким» основанием ($K_н[Ag(NH_3)_2]^{+} = 5{,}9\cdot10^{-8}$), а в то же время, будет растворяться в тиосульфате, связываясь с ним через «мягкий» донорный атом серы.

$AgI + 2S_2O_3^{2-} = [Ag(S_2O_3)^{2-}]^{3-} + I^-$ ($K_н[Ag(S_2O_3)^{2-}] = 7{,}1\cdot10^{-15}$)

Склонностью к комплексообразованию объясняется также токсичность цианидов, так как очень «мягкое» основание CN^- активно взаимодействуют с катионами *d*-металлов в комплексах, замещая в них субстраты.

Краткая химическая характеристика *d*-элементов

Элементы, в атомах которых электронами заполняются *d*-орбитали предвнешнего энергетического уровня, называются *d*-элементами. В периодической системе элементов Д.И. Менделеева в настоящее время насчитывается 35 *d*-элементов, расположенных в 3-м, 4-м и 5-м периодах в виде вставных декад по 10 элементов. Это элементы побочных подгрупп I-VIII – групп. Несколько *d*-элементов находится в незаконченном седьмом периоде.

Особенностью электронной структуры атомов *d*-элементов является заполнение электронами (от 1 до 10) *d*-подуровня предвнешнего (*n*-1) уровня, на *s*-подуровне внешнего (*n*) уровня располагаются два или один электрон. Один электрон на внешнем уровне у Nb, Cr, Mo, Ru, Rh, Pt, Cu, Ag, Au и отсутствие электронов у Pd является следствием «провала» электронов с внешнего уровня.

В общем виде особенности электронной структуры атомов *d*-элементов можно выразить формулой $(n\text{-}1)\,d^{(1\text{-}10)}ns^{2(1)}$.

У *d*-элементов валентными являются девять орбиталей: одна *ns*-орбиталь, три *np*-орбитали и пять (*n*-1) *d*-орбиталей. Для *d*-элементов характерна переменная валентность, обусловленная числом валентных орбиталей.

В большинстве случаев *d*-элементы проявляют переменную степень окисления, а максимальная степень окисления у большинства из них совпадает с номером группы.

В связи с переменной степенью окисления для *d*-элементов и их соединений характерно участие в окислительно-восстановительных реакциях, а наличие вакантных орбиталей на внешнем и предвнешнем энергетических уровнях в атомах и ионах *d*-элементов определяет для них роль акцептора электронных пар в комплексных соединениях. Оксиды и гидроксиды в зависимости от степени окисления *d*-элементов обладают кислотными, основными или амфотерными свойствами. С увеличением степени окисления усиливаются кислотные свойства оксидов и гидроксидов *d*-элементов. Например, CrO – основный оксид, Cr_2O_3 – амфотерный оксид, а CrO_3 – кислотный оксид.

Наличие 1-2 электронов на внешнем энергетическом уровне атомов *d*-элементов определяют металлические свойства простых веществ.

Для *d*-элементов характерно:

а) радиусы атомов и потенциалы ионизации сравнительно мало изменяются при переходе в периоде от одного элемента к другому;

б) значения потенциалов ионизации вставных декад выше, чем у металлов главных подгрупп. Особенно это проявляется у следующих за лантаноидами 4*d*- и 5*d*-элементов;

в) свойства 3*d*-элементов отличаются от свойств 4*d*- и 5*d*-элементов.

Сходство последних обусловлено тем, что увеличение радиусов в результате возрастания числа электронных слоёв при переходе от V-го к VI-му периоду компенсируется 4*f* –сжатием при заполнении *f*-орбитали у лантаноидов. Лантаноидное «сжатие» возникает за счёт увеличения взаимодействия низко лежащих 4*f* –электронов с ядром по мере возрастания его заряда. Поскольку лантаноиды вклиниваются в самом начале *d*-элементов VI-го периода, то последующие за ним элементы вставной декады характеризуются аномально низкими величинами атомных радиусов, что приводит к практическому совпадению радиусов элементов, принадлежащих к различным периодам, а именно, циркония и гафния, ниобия и тантала, молибдена и вольфрама, технеция и рения. Металлы этих пар очень близки по физическим и химическим свойствам, часто встречаются в одних рудных месторождениях, трудно разделяются.

Вследствие незаполненности *d*-оболочек и наличия близких по энергии незаполненных *ns*- *np*-подуровней, *d*-элементы являются хорошими комплексообразователями. Катионы *d*-элементов образуют многочисленные комплексные соединения с геометрически различными координационными сферами. Это имеет важное биологическое значение, т.к. координационные сферы, имеющие разную форму, но примерно одинаковую устойчивость, легко обмениваются лигандами, что является одной из причин активности координационных центров металлоферментов и других биосоединений *d*-элементов.

Максимальной комплексообразующей способностью обладают *d*-элементы с незаполненными *d*-подуровнями: Fe, Co, Ni, Pt, элементы подгруппы марганца и хрома. При переходе вдоль большого периода отчётливо наблюдается возрастание способности к комплексообразованию в обоих направлениях к центру периода. При переходе вниз по подгруппе способность к комплексообразованию изменяется сложным путем, она связана с зарядом иона, его радиусом. Ионы *d*-элементов с невысоким зарядом и большим радиусом образуют большое количество разнообразных комплексов, однако, прочность их, как правило, невелика.

d-элементы могут образовывать:

а) *нейтральные комплексы*:

$[Fe(CO)_5]$ – пентакарбонил Fe(0)

$[Ni(CO)_4]$ – тетракарбонил Ni(0)

$[Pt(NH_3)_2CI_2]$ – дихлородиамминплатина (II)

б) *катионные комплексы*:

$[Ag(NH_3)_2]CI$ – хлорид диаммин Ag(I)

$[Fe(H_2O)]CI_3$ – хлорид гексааква Fe(III).

в) *анионные комплексы*:

$K_3[Fe(CN)_6]$-гексацианоферрат(III) калия

$Na_2[NiCl_4]$ – тетрахлороникелат(II) натрия.

Многообразие координационных сфер, лабильность (большая скорость образования и диссоциации), способность изменять окислительно-восстановительные свойства придают образованию комплексов *d*-элементов (низкие степени окисления) биохимически особо ценные свойства. Именно они обеспечивают работоспособность биактивных молекулярных и надмолекулярных комплексов, осуществляющих в клетке ферментативный катализ процессов биосинтеза и биоэнергетики, переноса электронов и ионов, активность регулирующих систем клетки.

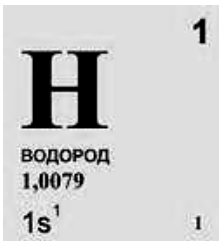
Многие *d*-элементы обнаружены в организме человека, это, в основном, микро- и ультрамикроэлементы. Металлы-микроэлементы должны быть достаточно распространенными и достаточно рассеянными, т.е. быть доступными для усвоения из почв, должны обладать изменчивостью химических свойств: образовывать комплексы с различными координационными сферами и различными донорными атомами, иметь различные степени окисления, сравнимой устойчивости и легко переходить из одной степени окисления в другую.

Эти качества, выраженные у микроэлементов в различной степени, позволяют им выполнять в составе биологически активных соединений важные ферментативные функции.

Организм содержит соединения *d*-элементов в таких степенях окисления, что они не могут проявлять сильных окислительно-восстановительных свойств, поэтому существование в организме соединений *d*-элементов в низших степенях окисления вполне оправдано. Соединения, содержащие Fe^{+3}, Cu^{+2}, Ag^{+} , в биологических средах при физиологических значениях pH практически не проявляют окислительных свойств. Соответственно, соединения, содержащие Fe^{+2}, Co^{+2}, Mn^{+2}, не являются сильными восстановителями.

Элементы – органогены

Водород и его соединения



Водород – *s*-элемент, в природных соединениях проявляет степень окисления +1, с элементами-органогенами образует только ковалентные связи. Ион H^{+}– это протон, размеры которого в 10^4 раз меньше размера атома, поэтому положительно поляризованный атом водорода обладает сильным поляризующим действием. H^{+}– активный комплексооб-

разователь, носитель кислотных свойств, атомы Н сильнополярных связей О-Н, N-Н образуют водородные связи.

Французский химик А. Лавуазье установил, что «горючий воздух», выделяющийся при взаимодействии кислот и металлов, входит в состав воды и может быть из нее получен. В 1787 Лавуазье пришел к выводу, что «горючий воздух» представляет собой простое вещество, и, следовательно, относится к числу химических элементов. Он дал ему название *hydrogene* (от греческого *hydor* — вода и *gennao* — рождаю) — «рождающий воду».

Изотопный состав: ${}^{1}_{1}\text{H}$ – протий (99,985%), ${}^{2}_{1}\text{H}$ – дейтерий (0,015%), ${}^{3}_{1}\text{H}$ – тритий (радиоактивен).

В ПСЭ водород занимает протяженную клетку над элементами II периода (исключая неон), т.к. имеет сходство, как со щелочными металлами, так и с галогенами. Водород в силу своего строения проявляет окислительно-восстановительную двойственность:

H_2 + галогены $\overset{t}{=}$ водородогалогены,

(H_2 – восстановитель (H^0_2 -2*e* = $2H^{+1}$).

H_2 + шелочные, щелочноземельные металлы $\overset{t}{=}$ гидриды (NaH, CaH_2),

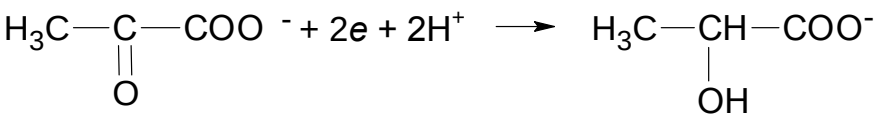
(H_2 – окислитель (H^0_2 + 2*e* = $2H^-$).

Молекула водорода представляет собой пример простейшей молекулы, состоящей их двух атомов, связанных ковалентной связью. Вследствие большой прочности и высокой энергии диссоциации, равной 436 кДж/моль, распад молекул водорода на атомы происходит в заметной степени лишь при $t° = 2500^oC$, поэтому реакционная способность водорода низкая. Практически все протекающие с его участием реакции требуют наличия катализатора и высокой температуры. Молекулярный водород – самый легкий газ, без вкуса и запаха.

В организме содержание водорода составляет 9,7%. Водород связан полярной ковалентной связью с другими биогенными элементами или присутствует в виде свободного H^+.

С точки зрения химической термодинамики водород в живых системах, содержащих воду, не может образовывать молекулярный водород или гидрид-ионы. Молекулярный водород при обычных условиях летуч и малоактивен, поэтому в обмене веществ не участвует. Гидрид-ион, наоборот, чрезвычайно активен, немедленно реагирует с водой, образуя молекулярный водород. Среди всех органогенов у водорода наименьшая относительная электроотрицательность (ОЭО = 2,1), поэтому в природных соединениях он всегда проявляет степень окисления +1. Окислительная способность катионов водорода в живых системах в нейтральной среде сильно понижена ($\varphi° = -0{,}42$В), поэтому в организме он не проявляет окисли-

тельных свойств, но участвует во многих окислительно-восстановительных процессах, не меняя свою степень окисления, например:

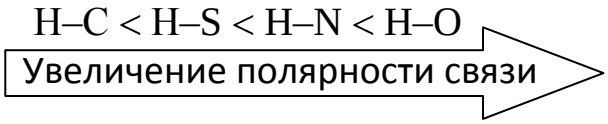


пируват лактат

$НАД^+ + 2e + 2H^+ \longrightarrow НАД(H) + H^+$ (НАД, НАДФ – коферменты дегидрогеназ)

В организме водород входит в состав углеводов, белков, нуклеиновых кислот и др., образуя химические связи с углеродом, азотом, кислородом и серой.

По степени полярности ковалентные связи водорода с атомами элементов-органогенов располагаются в следующий ряд:



Кислотные свойства природных соединений определяются полярностью этих связей и их поляризуемостью. Так, с учетом высокой поляризуемости связи S–H, способность к диссоциации наибольшая у S–H, наименьшая у C–H.

Связи с углеродом и серой мало полярны, обусловливают образование гидрофобных участков в молекулах белков и липидов. Окисление связей C–H является главным источником энергии живых организмов.

Связи водорода с кислородом и азотом сильно полярны и наиболее активны. Водород в виде протона быстро переходит от одних ионов и молекул к другим, образует водородные связи. Благодаря особенностям своего строения водород образует водородные связи, как в воде, так и в растворенных в ней веществах – сахарах, белках, нуклеиновых кислотах и т.п. Водородные связи между комплементарными парами азотистых оснований обеспечивают вторичную структуру ДНК и репликацию матричных РНК.

Концентрация ионов водорода ($pH = -\lg a(H^+)$) в водной среде определяет ее кислотность и оказывает влияние на состояние белков, в частности, ферментов. pH крови величина постоянная, равная 7,36–7,42, является важным диагностическим тестом. Большинство биологических жидкостей организма имеют pH в пределах 5,0–7,5, только желудочный сок имеет очень кислую среду, (pH = 0,9–1,5). Содержащиеся в желудочном соке катионы гидроксония H_3O^+ проявляют противомикробное действие, убивая занесенные в желудок с пищей микроорганизмы, а также катализируют переход неактивного пепсиногена в активный фермент пепсин. В кислой

среде желудочного сока большинство белков денатурируются, что облегчает их гидролиз пепсином.

Основное количество атомов водорода заключено в воде, на долю которой приходится ≈ 90% массы живой клетки. Все химические процессы в организме проходят в водной среде. Организм человека весом 70 кг, содержит ≈ 45 л воды.

…Водород растворяется в воде очень слабо — около 0,02 объёма на объём воды, зато в одном объёме палладия растворяется до 850 объёмов водорода!

...При сгорании водорода в чистом кислороде развивается температура до 2800°С – такое пламя легко плавит кварц и большинство металлов. Но с помощью водорода можно достичь и более высокой температуры, если использовать его не как источник, а как переносчик и концентратор энергии.

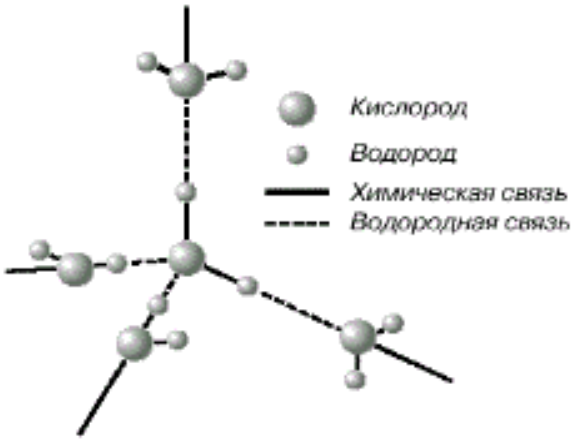
...Водород как элемент доминирует во Вселенной. На его долю приходится около половины массы Солнца и других звезд, он присутствует в атмосфере ряда планет.

Вода

Вода – важнейшее соединение водорода.

Вода – вещество без вкуса, цвета и запаха. При атмосферном давлении 101,3 кПа температура кипения её равна 373,15 К, а температура замерзания – 273,15 К.

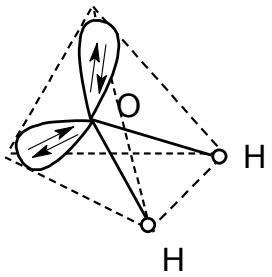
За счет двух неподеленных электронных пар на атоме кислорода и за счет двух атомов водорода молекула воды может образовывать водородные связи с четырьмя окружающими её молекулами воды (рис.3).

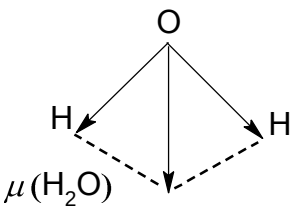


Тип гибридизации атомных орбиталей кислорода в молекуле H_2O – sp^3, причем две орбитали заняты неподеленными электронными парами.

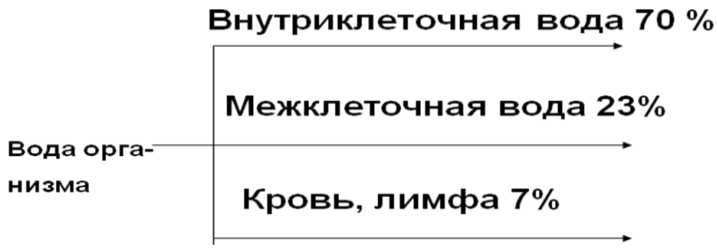
Строение молекулы воды угловое, она представляет собой диполь с валентным углом 104,3°.

Рис. 3. Схема объединения молекул воды





Содержание воды в организме от массы человека: эмбрион (97%), новорожденный (77%), взрослые (18-55 лет) – у женщин в среднем 54%, у мужчин – 61%.



Потребность в воде взрослого человека составляет 35 г в день на 1 кг массы тела, а грудного ребенка – в 3-4 раза больше. Гибель организма наступает при потере 20% воды.

Функции воды:

- Универсальный растворитель органических и неорганических веществ
- Среда, в которой протекают реакции, осуществляется транспорт и обмен веществ
- Активный участник процессов жизнедеятельности
- Определяет физико-химическое состояние коллоидных систем
- Участвует в процессах терморегуляции

Благодаря своим уникальным свойствам вода является средой, растворителем и метаболитом (табл. 2).

В настоящее время установлено, что при растворении любых веществ изменяются структурно-информационные свойства самой воды, что существенным образом влияет на биологические и физиологические функции биосубстратов.

Таблица 2

Свойства и функции воды

Свойства воды	Функции, основанные на данных свойствах
Высокая теплоемкость (75,3 Дж/моль·К). Большая теплота испарения (40,8 кДж/моль)	Термостатирование организма
Высокая диэлектрическая проницаемость (ε = 80)	Растворение солей, кислот, оснований, диссоциация их на ионы, что обусловливает высокие скорости протекания биохимических реакций, быструю миграцию ионов и передачу нервных импульсов

Большой дипольный момент (μ = 1,82 D) и способность образовывать водородные связи	Формирование определенных структур водных ассоциатов в самой воде и у молекул биополимеров в водных растворах
Низкая вязкость (η = 0,001 Па·с)	Транспортные функции и возникновение жидкокристаллического состояния у биосубстратов

Вода как химический реагент

1. Кислотно-основные свойства: вода – амфолит.

$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$; $H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$;

$HCl + H_2O = H_3O^+ + Cl^-$; $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$

Вода участвует в реакциях гидратации, гидролиза:

$CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $CH_2 = CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+,\ t^o} CH_3CH_2OH$;

$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$ pH>7;

Жиры + $H_2O \rightleftarrows$ глицерин + жирные кислоты;

Белки + $H_2O \rightleftarrows$ аминокислоты;

Ди- и полисахариды + $H_2O \rightleftarrows$ моносахара.

2. Окислительно-восстановительные свойства воды.

ОВР возможны при взаимодействии воды только с очень активными восстановителями и очень активными окислителями, т.к. водород и кислород в молекуле воды находятся в устойчивых степенях окисления +1 и –2, соответственно.

а) вода – окислитель:

$Ca^0 + 2H_2^{+1}O = Ca^{+2}(OH)_2 + H_2^0$; $CH_4 + H_2O \overset{t,\ кат}{\rightleftarrows} CO + 3H_2\uparrow$.

б) вода – восстановитель: $H_2O^{-2} + F_2 = 2HF$ + «O» (смесь продуктов OF_2, O_2^0, O_3, H_2O_2);

$2H_2O \xrightarrow{электролиз} 2H_2 + O_2$ (внутримолекулярная ОВР).

4. Комплексообразующие свойства воды.

H_2O: – активный монодентатный лиганд, образует комплексы:

с ионом водорода – H_3O^+;

с катионами металлов в водных растворах – $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$; $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. Катионы щелочных металлов находятся в водных растворах не в виде аквакомплексов, а в виде гидратированных ионов.

Пероксид водорода

H_2O_2 – нестойкая, бесцветная, вязкая сиропообразная жидкость, в 1,5 раза тяжелее воды (плотность 1,45 г/см^3). $t_{пл}$ = –0,43^{o}C; $t_{кип}$ = 150^{o}C.

Молекулы H_2O_2 сильно ассоциированы за счет образования водородных связей (больше, чем молекулы воды), поэтому пероксид водорода

– более плотная и вязкая жидкость, чем вода, с большей температурой кипения. С водой смешивается в любых соотношениях, хорошо растворим также в спирте, эфире.

Строение молекулы. Молекула имеет форму полураскрытой книги, где атомы кислорода находятся на корешке, а атомы водорода на страницах. В молекуле пероксида водорода связи между атомами Н и О полярные, между атомами О ковалентная неполярная связь. В силу несимметричного распределения связей Н–О в пространстве (в двух плоскостях под углом 120°) молекула H_2O_2 полярна. Поэтому в водных растворах пероксид водорода проявляет **слабые кислотные свойства**:

а) диссоциация $H_2O_2 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO_2^-$ pK = 11,65.

Ионизация по второй ступени практически не протекает.

б) взаимодействие со щелочами $Ba(OH)_2 + H_2O_2 = BaO_2\downarrow + 2H_2O$.

Степень окисления кислорода в H_2O_2 равна –1 и является промежуточной между –2 (H_2O) и 0 (O_2), поэтому в ОВР H_2O_2 проявляет **окислительно-восстановительную двойственность**, но более характерны для него окислительные свойства:

$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$ $\varphi° = +1{,}77$ В (1)

$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$ $\varphi° = +0{,}68$ В (2)

Так как φ° (1) больше φ°(2), то окислительные свойства H_2O_2 сильнее восстановительных.

Пероксид водорода разлагается (на свету, при слабом нагревании, в присутствии катализатора процесс ускоряется):

$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2\uparrow$(реакция диспропорционирования).

Комплексообразующая способность:

Наличие неподеленных электронных пар на атоме кислорода позволяет H_2O_2 за счет донорно-акцепторного взаимодействия выступать в качестве нейтральных лигандов, например, $[Fe(H_2O)_5(H_2O_2)]^{3+}$ и образовывать аналогичные кристаллогидратам пероксигидраты:

$K_2CO_3\cdot 3H_2O_2$, $Na_2CO_3\cdot 1{,}5H_2O_2\cdot H_2O$.

Пероксид водорода используется как наружное бактерицидное средство. Действует как окислитель, причем образующиеся при этом вещества O_2 и H_2O безвредны. Выделяющийся O_2 оказывает противомикробное, дезодорирующее и депигментирующее действие, а также образует пену, очищающую раны за счет перевода частиц во взвешенное состояние. Фармакопейные препараты содержат 3% H_2O_2.

30%-ный препарат (пергидроль) используют для лечения красного плоского лишая и юношеских бородавок. Гидроперит содержит комплекс мочевины с пероксидом водорода: $CO(NH_2)_2\cdot H_2O_2$

Пчелиный мед применяли ранее при перевязке ран. Антимикробное действие меда объясняется присутствием в нем небольшого количества пероксида водорода H_2O_2. Он появляется в результате активности фермента, продуцируемого бактериями, поселяющимися в меде.

Кислород

Кислород – самый распространенный элемент биосферы – более 50% по массе.

В атмосфере Земли содержится $1{,}2\cdot10^{15}$ т кислорода. За счет фотосинтеза растения ежегодно выделяют в атмосферу $2{,}5\cdot10^{11}$ т кислорода. Почти столько же в течение года расходуется в процессах дыхания и гниения растительных и животных остатков. При этом конечными продуктами являются CO_2 и H_2O, а из них идет регенерация кислорода в растениях в процессе фотосинтеза. Большинство химических элементов существует в природе в виде кислородсодержащих соединений. К их числу принадлежат все важнейшие биоорганические соединения – белки, нуклеиновые кислоты, липиды, углеводы, ферменты, витамины, др.

По содержанию в организме человека (62% или ~43,4 кг на 70 кг веса) кислород относится к макроэлементам. Это важнейший органоген.

Заслуга открытия кислорода принадлежит нескольким ученым: К Шееле, Дж. Пристли, А. Лавуазье (1768-1775). В 1775 Лавуазье пришел к выводу, что обычный воздух состоит из двух газов — газа, необходимого для дыхания и поддерживающего горение, и газа «противоположного характера» — азота. Лавуазье назвал поддерживающий горение газ *oxygene* — «образующий кислоты» (от греч. *oxys* — кислый и *gennao* — рождаю; отсюда и русское название «кислород»), так как он тогда считал, что все кислоты содержат кислород. Давно уже известно, что кислоты бывают как кислородсодержащими, так и бескислородными, но название, данное элементу Лавуазье, осталось неизменным.

Электронная формула кислорода: $1s^2\underline{2s^2 2p^4}$.

Возможные степени окисления: –2 (H_2O, HNO_3, H_2SO_4, KOH, (большинство соединений); **–1 (**H_2O_2, Na_2O_2, BaO_2 ,перекисные соединения); **+2** (OF_2 фторид кислорода); **+4 (**$O^{+4}O_2(O_3)$ озон).

Валентность – II – в подавляющем большинстве соединений;

III $CO(C\leftarrow O)$; H_3O^+ $(H{-}O{\rightarrow}H)^+$.

Кислород – *p*-элемент, имеет высокую электроотрицательность, в связи с чем, образует полярные связи с другими элементами. Двухатомная молекула кислорода O_2 – бесцветный газ, жидкий кислород – светло-голубого цвета, кипит при температуре –182,9°С. Растворимость в воде низкая: в 100 объемах воды при 20°С растворяется 3 объема кислорода. Кислород плохо растворим в плазме крови: в 1 литре плазмы растворено 5 мл кислорода.

Молекула O_2 парамагнитна благодаря наличию двух неспаренных электронов (↑O–O↑), имеет структуру бирадикала; устойчива, ее энергия диссоциации 494 кДж/моль. Кислород образует соединения со всеми элементами, за исключением He, Ne, Ar.

Молекула кислорода содержит неподеленные электронные пары, однако является малоактивным лигандом. Кислородсодержащие соединения из-за низкой подвижности неподеленных электронных пар атома кислорода также являются малоактивными лигандами. Если кислородсодержащая группа в соединении образует анион, то пожвижность электронных пар резко возрастает, что способствует образованию комплексных соединений. Например, многоатомные спирты, многоосновные органические кислоты образуют в щелочной среде устойчивые хелатные комплексы с катионами *d*-металлов:

$$3H_2C_2O_4 + FeCl_3 + 6NaOH = Na_3[Fe(C_2O_4)_3] + 3NaCl + 6H_2O.$$

Главная функция в живой природе – окислительная, необходимый участник биологического окисления как свободного, так и сопряженного, в норме в клетках происходит полная утилизация O_2:

$$O_2 + 4e + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$$

Окисление веществ	
⇒	Аэробное, в котором основным окислителем является молекулярный кислород, поступающий в процессе дыхания, а восстановителями - поступающие с пищей органические соединения
⇒	Анаэробное, в котором окислителями и восстановителями являются органические вещества
⇒	Свободное, при котором выделяющаяся энергия переходит в тепловую и рассеивается
⇒	Сопряженное, при котором выделяющаяся энергия используется для протекания эндэргонических реакций
⇒	Ферментативное, протекающее по гетероциклическому механизму, когда окислителем является электрофил, а восстановителем - нуклеофил
⇒	Радикальное, протекающее по гомолитическому механизму, когда реагирующими частицами являются радикалы

Главным источником радикалов в организме является молекулярный кислород, а также вода при радиационном воздействии.

При радиоактивном воздействии вода организма подвергается радиолизу, образуя в зависимости от энергии облучения различные радикальные частицы: $HO\cdot$, $\cdot O_2^-$, $HO_2^\cdot$, а также H_2O_2.

Окислительная способность активных форм кислорода возрастает в следующем ряду: $O_2 < O_2^{'} < \cdot O_2^- < HO_2^\cdot < H_2O_2 < HO\cdot$.

При неполном восстановлении кислорода образуются его активные токсичные формы (табл. 3).

Таблица 3

Активные формы кислорода

Активные формы кислорода	Химизм процесса образования	Примечание
$\cdot O_2^-$ супероксидный анион-радикал	$\cdot O_2^\cdot + \bar{e} \rightarrow \cdot O_2^-$ $[Prot\cdot Fe^{2+}] + O_2 \rightarrow [Prot\cdot Fe^{+3}] + \cdot O_2^-$	Молекула O_2 – бирадикал, т.к. содержит два неспаренных электрона на разрыхляющих орбиталях, поэтому присоединяя $\bar{e}$ молекула превращается в анион с одним неспаренным электроном. В организме этот $\bar{e}$ O_2 получает при взаимодействии с металлопротеинами (гемоглобин, цитохромы), содержащими катионы металлов в низших степенях окисления
$HO_2^\cdot$ гидропероксидный радикал	$\cdot O_2^\cdot + \bar{e} + H^+ \rightarrow HO_2^\cdot$ $[Prot\cdot Fe^{2+}]+O_2+H^+ \rightarrow [Prot\cdot Fe^{3+}] + HO_2^\cdot$	Супероксидный анион-радикал $\cdot O_2^-$, взаимодействуя с протоном, образует гидропероксидный радикал, не имеющий заряда
H_2O_2 пероксид водорода	$\cdot O_2^\cdot + 2\bar{e} + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$ $[Prot\cdot Fe^{2+}] + O_2+2H^+ \rightarrow [Prot\cdot Fe^{3+}] + H_2O_2$	В H_2O_2 все электроны спарены
$HO\cdot$ гидроксидный радикал	$O_2 + 3\bar{e} + 3H^+ \rightarrow HO\cdot + H_2O$	Окисляющая способность из всех перечисленных активных форм кислорода максимальна
$O_2^{'}$ синглетный кислород	$\cdot O_2^\cdot + 2\bar{e} \rightarrow O_2^{'}$	Под действием света молекулярный $\cdot O_2^\cdot$ переходит в синглетный $O_2^{'}$, в котором все электроны спарены. Он более сильный окислитель, чем молекулярный O_2, но менее устойчив, ($\tau_{1/2}$ = 45 мин.)

Глутатионпероксидаза катализирует взаимодействие пероксида водорода и гидропероксидных радикалов с глутатионом (G–SH):

$2G–SH + H_2O_2 \rightarrow G–S–S–G + 2H_2O$

Защита от вредного действия активных форм кислорода осуществляется с помощью антиоксидантной системы. Антиоксиданты – вещества, обратимо взаимодействующие со свободными радикалами и окислителями, предохраняющие субстраты от их воздействия. Реагируя со свободными радикалами, антиоксиданты превращаются в малореакционноспособные радикалы, прерывающие цепной процесс. К антиоксидантам относятся тиолы (унитол, N-ацетилцистеин), аскорбиновая кислота, β-каротин, витамины А, Е, К, Р. Например, под действием фермента супероксиддисмутазы (СОД), входящего в состав антиоксидантной системы, супероксидный радикал превращается в кислород и пероксид водорода:

$2\cdot O_2^- + 2H^+ \xrightarrow{СОД} H_2O_2 + O_2$.

Пероксид водорода далее разлагается под действием каталазы $H_2O_2 \xrightarrow{каталаза} 2H_2O + O_2$. Пероксид водорода утилизируется в клетке под действием фермента пероксидазы, а кислород опять принимает участие в биологическом окислении. Наличие пероксидазы в лейкоцитах способствует уничтожению бактерий и веществ, поглощенных лейкоцитарными клетками.

$$2H_2O_2 + \text{субстрат} \xrightarrow{\text{пероксидаза}} 2H_2O + \text{окисленный субстрат}.$$

Обычный путь поступления кислорода в организм лежит через легкие, где он проникает в кровь и связывается с гемоглобином:
$HHb + O_2 \rightleftarrows HHbO_2$. Благодаря оксигемоглобину 1 литр крови переносит 250 мл кислорода в капилляры различных органов. Небольшая часть поступившего кислорода соединяется с миоглобином для накопления кислорода в тканях, в основном, в мышцах и поддержания необходимого парциального давления. Основная часть кислорода вступает в процессы метаболизма.

Кислород поступает в организм также в виде воды.

Кислород применяют для вдыхания при гипоксии, заболеваниях дыхательных путей и сердечно-сосудистой системы, отравлениях CO, HCN, нарушении функции дыхания. Обычно используют смесь (O_2 – 95% и CO_2 – 5%) называемую карбогеном.

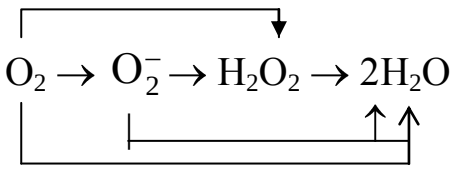
Применение кислорода под повышенным давлением (гипербарическая оксигенация) используется для улучшения кислородного насыщения тканей, защищает головной мозг от гипоксии.

Для улучшения обменных процессов при лечении сердечно-сосудистых заболеваний в желудок вводят кислородную пену в виде кислородного коктейля.

Пероксид магния (MgO_2 в смеси с MgO) применяют как комбинированное средство, оказывающее антисептическое действие и связывающее HCl желудочного сока при повышенной кислотности:

$MgO_2 + 2HCl = MgCl_2 + H_2O_2$.

Кислород – самый распространенный элемент земной коры. Организм взрослого человека в состоянии покоя потребляет 264 мл кислорода в минуту, около 300 л в сутки, при физической работе в 10-15 раз больше. Кислород участвует во всех видах обмена веществ, необходим для дыхания. Он жизненно необходимый элемент, однако избыток его вреден. Лабораторная мышь в среде чистого кислорода погибает через 2 недели. Молекула O_2 имеет пару электронов с параллельно ориентированными спинами $\uparrow O–O \uparrow$. Эта способность запрещает O_2 вступать в химические реакции с синхронным участием сразу двух электронов. O_2 является свободным бирадикалом. В живых организмах реакции с участием O_2 контролируются ферментами и используются главным образом для выработки энергии:



В организме при определенных условиях может образоваться так называемый синглетный кислород O=O (электронно-возбужденное состояние молекулы с замкнутой системой электронов):

$H_2O_2 + O_2^- \rightarrow OH^- + HO_2^{\bullet} + O_2^{'}$ **(**синглетный)

Считается весьма вероятным, что синглетный кислород играет важную роль в индуцировании злокачественных опухолей при попадании в организм полициклических углеводородов.

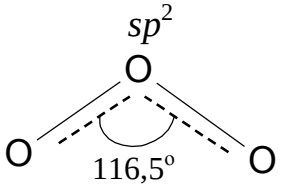
Повышение концентрации кислорода в сыворотке и тканях организма нарушает природную гармонию между ферментативными и неферментативными окислительно-восстановительными реакциями. Природные и искусственные антиоксиданты снижают токсичный эффект воздействия повышенных доз кислорода.

При повышенном давлении увеличивается содержание кислорода в крови. В барокамерах проводят сложные хирургические операции, лечат некоторые формы сердечной недостаточности, повреждений мозга, почек, печени, легких, костных тканей, газовую гангрену, столбняк, иногда принимают роды.

Аллотропная модификация кислорода – **озон** – самый агрессивный стрессор внешней среды, сокрушительно действующий на легкие и другие органы.

Озон

O_3 ($O^{+4}O_2$) – газ синего цвета с резким раздражающим запахом, токсичен.



Озон сильно эндотермичен(ΔH = +142,3 кДж/моль), поэтому очень реакционноспособен. По окислительным свойствам уступает только фтору. Непосредственно не реагирует только с галогенами, благородными газами, платиной и золотом.

В естественных условиях озон образуется из атмосферного кислорода при грозовых разрядах, а на высоте 10–30 км – под действием ультрафиолетовых лучей. Озон задерживает ультрафиолетовое излучение Солнца и поглощает инфракрасное излучение Земли, препятствуя её охлаждению. При этом происходит разложение озона: $O_3 \xrightarrow{h\nu} O_2 + O$.

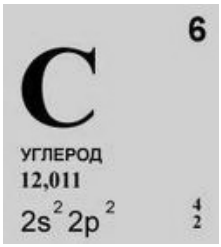
Озон сильно раздражает глаза и дыхательные пути. Предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе – 1 мг/м^3.

Применяется озон как бактерицидное средство, в смеси с воздухом или кислородом для дезинфекции воды, воздуха.

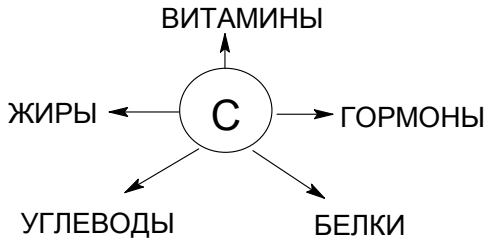
Ничтожные количества озона, содержащиеся в атмосферном воздухе, достаточны для инициирования пероксидного окисления непредельных жирных кислот, входящих в биомембраны. Экспериментально установлено, что предельно допустимый уровень содержания озона 120 мкг/м^3 представляет для окружающей среды большую угрозу, чем предельно допустимая радиация. Установлено, что поражение легких, органов зрения, ускоренное старение организма и ряд других патологий, вызываемых озоном, связаны с инициированием цепных свободнорадикальных реакций. Витамины Е, Р, С и другие природные антиоксиданты защищают организм от действия озона, перехватывая свободные радикалы, обрывая кинетические цепи.

...Человеку, впервые попавшему в горы, на высоте «не хватает воздуха», а точнее кислорода. Причина «горной болезни» в том, что на высоте парциальное давление кислорода понижено и в разряженном воздухе кровь не успевает насытиться кислородом, и – наступает кислородное голодание. Люди, постоянно живущие в горных районах, кислородной недостаточностью не страдают. Их организм адаптировался к горным условиям: интенсивнее протекают процессы кровообращения, организм вырабатывает больше гемоглобина.

Углерод



Углерод – основа всех органических соединений.



В организме важную роль играют неорганические соединения углерода CO_2, H_2CO_3, $NaHCO_3$.

Среди биогенных элементов углерод – один из важнейших, так как жизнь на Земле имеет углеродную основу.

Содержание углерода в земной коре составляет $2{,}3 \cdot 10^{-2}$%, в организме человека его массовая доля составляет 21%.

В 1791 г. английский химик Теннант первым получил свободный углерод; он пропускал пары фосфора над прокаленным мелом, в результате чего образовывался фосфат кальция и углерод.

Электронное строение внешнего энергетического уровня –…$2s^2 2p^2$. Характерная валентность II (основное состояние), IV (возбужденное состояние $2s^1 2p^3$). Степени окисления: –4 (CH_4), 0 (CH_2O), +1 (CH_3COH), +2 (HCOOH), +3 (CH_3COOH); +4 (CO_2).

Углерод образовывает одинарные, двойные, тройные связи не только между собой, но и с атомами других элементов-органогенов. При этом молекулы могут иметь линейное, разветвленное и циклическое строение.

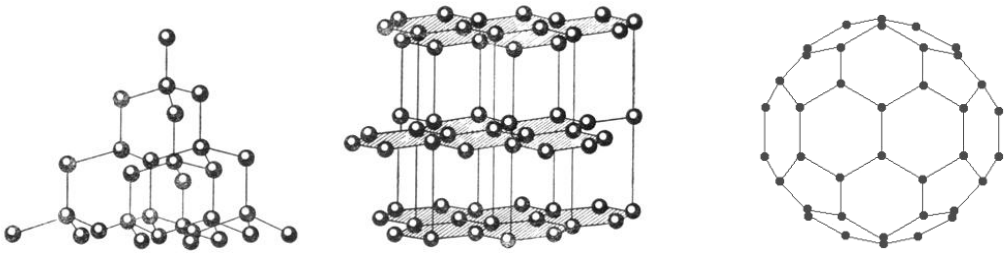
Для реакционной способности соединений важное значение имеет поляризуемость связей: чем больше поляризуемость связи, тем выше ее реакционная способность. Поляризуемость углеродсодержащих связей зависит от их природы:

C–C < C–O ≈ C– N< C– H < C=O < C=N < C–S < C=S

Увеличение поляризуемости связи

Углерод имеет несколько аллотропных модификаций (табл. 4), но может существовать и в аморфном виде, например, кокс, сажа, древесный уголь.

На рис. 4 представлены типы кристаллических решеток аллотропных форм углерода.



а) б) в)

Рис. 4. Строение кристаллической решетки: а) алмаза; б) графита; в) фуллерена

Таблица 4

Аллотропные модификации углерода

Аллотр. модификация	Строение	Физические свойства
Алмаз	Тип гибридизации АО углерода sp^3	Бесцветное, прозрачное, очень твердое вещество. Имеет низкие электро- и теплопроводность
Графит	Тип гибридизации АО углерода sp^2. Негибридные *p*-орбитали образуют делокализованную π–связь в слое. Между слоями связь за счет слабых Ван-дер-Ваальсовых сил.	Темно-серое, непрозрачное вещество, с металлическим блеском, обладает электро- и теплопроводностью
Карбин	Тип гибридизации АО углерода *sp*. Существует в виде цепей: –C≡C–C≡C– и =C=C=C=C=	Белое вещество, при нагревании превращающееся в графит
Фуллерен	Атомы углерода образуют молекулы C_{60}, C_{70} и др. Тип гибридизации АО углерода sp^2	Кристаллы фуллерена относятся к молекулярному типу. Фуллерен C_{60} возгоняется при 800°C

Углерод может быть как окислителем, так и восстановителем в зависимости от свойств второго реагента. При взаимодействии сильных окислителей с органическими веществами может протекать неполное или полное окисление атомов углерода этих соединений.

Неполное анаэробное окисление выражается схемой:

$C_nH_mN_pO_d(S) \rightarrow CO_2 + CO + C + CH_4 + H_2O + NH_3 + (H_2S)$

В организме полное аэробное окисление органических соединений кислородом в присутствии ферментов оксидаз описывается уравнением:

$C_nH_mN_pO_d(S) \rightarrow CO_2 + H_2O + NH_3 + CO(NH_2)_2 + (H_2S)$

Для соединений углерода характерны реакции внутримолекулярной дисмутации: декарбоксилирование аминокислот, кетокислот, а также перегруппировки и изомеризации органических соединений.

У атома углерода нет неподеленных электронных пар, поэтому лигандами при образовании комплексных соединений могут быть только соединения углерода, содержащие кратные связи с его участием, например, CO, CN^-.

Соединения углерода

CO_2 – бесцветный, негорючий газ, с чуть кисловатым запахом и вкусом, в 1,5 раза тяжелее воздуха, мало растворим в воде, не поддерживает дыхание и горение (содержание в воздухе CO_2 более 10% смертельно опасно).

Молекула CO_2 линейна (атом углерода находится в *sp*-гибридизации), неполярна O=C=O.

В оксиде углерода(IV) валентность атома углерода равна IV, что существенно меняет свойства углекислого газа. Он не горит, не поддерживает дыхания и горения, не ядовит, но большие концентрации CO_2 (свыше 10%) вызывают сильный ацидоз, бурную одышку и паралич дыхательного центра.

CO_2 входит в состав гидрокарбонатной буферной системы, поддерживающей постоянство pH в организме: $\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]} = \frac{20}{1}$ (биологическая константа).

Венозная кровь поглощает CO_2 из тканей и транспортирует его в легкие в виде HCO_3^- (80%), аниона карбаминогемоглобина $(HbCO_2)^-$ (15%) и в растворенном виде ($CO_2 \cdot mH_2O$) (5%). CO_2 как кислотный оксид взаимодействует с основанием – анионом белка глобина, образуя карбаминогемоглобин.

В листьях растений из углекислого газа на свету образуется кислород и углеводы (фотосинтез): $nCO_2 + mH_2O \xrightarrow{h\nu} C_n(H_2O)_m + nO_2$.

Угольная кислота H_2CO_3 это слабая, двухосновная кислота, существует только в водных растворах, диссоциирует ступенчато, с образованием гидрокарбонат- и карбонат-анионов:

$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$; $\quad K_{дисс.1} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$ (25°C);

$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$; $\quad K_{дисс.2} = 5{,}6 \cdot 10^{-11}$ (25°C).

Угольная кислота неустойчива и при нагревании распадается на CO_2 и H_2O. Угольная кислота образует два ряда солей: кислые – гидрокарбонаты, и средние – карбонаты. Хотя сама угольная кислота неустойчива, ее соли вполне устойчивы. Соли угольной кислоты гидролизуются по аниону, создавая щелочную среду. На этом свойстве основано применение пи-

тьевой соды в медицинской практике. Гидрокарбонаты кальция и магния обуславливают временную жесткость воды, которая устраняется кипячением.

Оксид углерода(II) – газ, без цвета и запаха, мало растворим в воде, легче воздуха, несолеобразующий оксид.

В молекуле CO атомы соединены между собой тройной связью: две связи образованы по обменному механизму, а одна – по донорно-акцепторному (кислород донор, углерод – акцептор): $C \equiv O$. Поэтому молекула CO очень прочная и химически малоактивна (по строению напоминает азот).

Оксид углерода(II) является токсичным соединением углерода (угарный газ). За счет неподеленной электронной пары на атоме «C» CO может присоединяться в качестве нейтрального лиганда к катиону Fe^{+2} гема, вытесняя кислород и образуя при этом карбоксигемоглобин:

$HHb + CO \rightleftarrows HHbCO$

$HHbO_2 + CO \rightleftarrows HHbCO + O_2$

Устойчивость HHbCO в 300 раз больше, чем $HHbO_2$, поэтому он накапливается в крови, снижая ее способность переносить кислород. Смертельные концентрации CO составляют 2 мг/л при 60-минутной и 5 мг/л – при 5-минутной экспозиции.

Валентность, равную III, атом углерода проявляет и в **цианид-анионе** CN^-. Цианиды при попадании в организм быстро проникают в кровь. С Fe^{2+}гемоглобина CN^- связывается слабо, но эффективно связывается по донорно-акцепторному механизму с окисленной формой цитохромоксидазы, блокируя в ней оба комплексообразователя (Fe^{+3} и Cu^{+2}), тем самым ингибируя ее действие в дыхательной цепи. Клеточное дыхание прекращается на этапе усвоения кислорода клетками во всех тканях организма. Артериальная кровь переходит в вены, что внешне проявляется в ярко-розовой окраске кожных покровов при отравлении цианидами. Пероральная токсическая доза CN^- для человека LD_{50} = 1 мг/кг.

От действия цианидов может защитить метгемоглобин крови, который, благодаря Fe^{+3}, свяжет CN^- в прочный нетоксичный цианметгемоглобин:

$метHHb(Fe^{+3}–OH) + CN^- \rightarrow метHHb(Fe^{+3}–CN) + OH^-$,

метгемоглобин

поэтому при отравлениях цианидами рекомендуется вводить метгемоглобинообразователи, например, $NaNO_2$.

Антитоксическое действие оказывает также тиосульфат натрия, который окисляет цианид-ион в менее ядовитый тиоцианат-ион:

$KCN + Na_2S_2O_3 = Na_2SO_3 + KNCS$

В медицинской практике активированный уголь применяется при диспепсии, метеоризме, пищевых интоксикациях, отравлениях алколоидами и солями тяжелых металлов.

Муравьиная кислота (HCOOH) обладает антисептическими свойствами, ее раствор применяют наружно для растираний при миозитах и невралгиях.

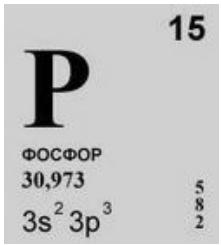
Формалин в виде 35-37% раствора формальдегида (HCHO), применяется как дезинфицирующее средство.

Гидрокарбонат натрия, $NaHCO_3$ (питьевая сода) применяют при повышенной кислотности желудочного сока, при заболеваниях, сопровождающихся ацидозом (диабет, инфекции) в качестве отхаркивающего средства: $NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2O + CO_2$.

…кровь при контакте с карбином (аллотропная модификация углерода) не образует сгустков – тромбов, поэтому волокно с покрытием из карбина стали применять при изготовлении неотторгаемых организмом кровеносных сосудов.

…на рубеже 70-80-х гг. 20 в. английским химикам удалось получить ткань из активированного угля. С помощью повязок из такой ткани из крови удаляли избыток медикаментов, токсины и другие продукты жизнедеятельности микроорганизмов.

Фосфор



Фосфор – это неметалл семейства *p*–элементов, ближайший аналог азота.

Французский историк Ф. Гефер утверждает, что общепринятое мнение, будто фосфор впервые получен алхимиком Г. Брандом в 1669 году, неверно. По его данным, фосфор умели получать ещё в XII веке арабские алхимики, причём технология получения фосфора у них была такая же, как у Бранда: выпаривание мочи и нагревание сухого остатка с углём и песком. Если так, то человечество знакомо с элементом № 15 почти 800 лет.

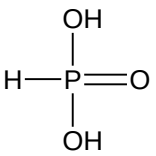
Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня ...$3s^2 3p^3$. В своих соединениях фосфор способен проявлять валентность III (основное состояние) и валентность V (возбужденное состояние, $3s^1 3p^3 3d^1$). Возможные степени окисления фосфора от – 3 до +5. Наиболее устойчивы соединения, в которых атом фосфора имеет степень окисления +5. Электроотрицательность фосфора значительно ниже, чем у галогенов, кислорода, азота, поэтому неметаллические свойства у фосфора выражены слабее, чем у этих элементов, и восстановительная активность преобладает над окислительной.

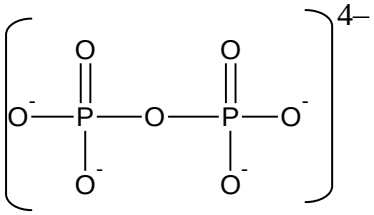
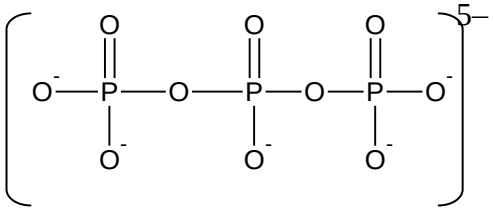
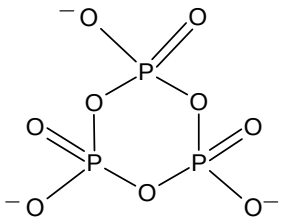
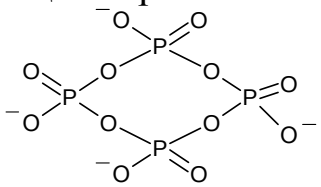
Известно большое число аллотропных модификаций фосфора, из которых наиболее известны – белый, красный и черный фосфор. В отличие от молекулярного азота, фосфор химически весьма активен. Наибольшую химическую активность из аллотропных модификаций фосфора проявляет белый фосфор. Белый фосфор очень токсичен за счет химической активности, а также хорошей растворимости в жирах, а, следовательно, высокой проницаемости через мембраны клеток. Смертельная доза фосфора для взрослого человека составляет около 0,1 г. Красный и черный фосфор малорастворимы, а потому не токсичны.

В простом веществе атомы фосфора находятся в промежуточной степени окисления (0), поэтому фосфор способен проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства. Соединения фосфора и их краткая характеристика представлены в табл. 5.

Таблица 5

Краткая характеристика соединений фосфора

<table>
<tr><td rowspan="2">P_2O_3 - кислотный оксид фосфора(III)</td><td>P_2O_3+nNaOH
$\xrightarrow{+H_2O(n=2)}$ $2NaH_2PO_3$ гидрофосфит
$\xrightarrow{n=4}$ $2Na_2HPO_3+H_2O$ фосфит</td></tr>
<tr><td>Соответствующая кислота – H_3PO_3
 
Валентность фосфора равна V, с.о. = +3. Двухосновная кислота средней силы. Бесцветное, легкоплавкое, хорошо растворимое в воде вещество. Соли – фосфиты.
Соединения фосфора (III) сильные восстановители, $H_3PO_3 + Cl_2 + H_2O = H_3PO_4 + 2HCl$.</td></tr>
<tr><td rowspan="2">P_2O_5 – кислотный оксид фосфора(V) Соединения фосфора(V) не проявляют окислительных свойств, т.к. эта степень окисления устойчива</td><td>Аллотропные модификации P_2O_5:
а) летучее твердое вещество с молекулярной кристаллической решеткой, содержащей в вершинах димерные молекулы P_4O_{10};
б) полимерная модификация более тугоплавкая, менее реакционноспособная.</td></tr>
<tr><td>P_2O_5+nNaOH
$\xrightarrow{n=6}$ $2Na_3PO_4 + 3H_2O$ фосфат
$\xrightarrow{n=4}$ $2Na_2HPO_4+H_2O$ гидрофосфат
$\xrightarrow{+H_2O(n=2)}$ $2NaH_2PO_4$ дигидрофосфат</td></tr>
</table>

	Соответствующие кислоты – очень многообразны за счет различного способа соединения тетраэдрических структурных единиц $[PO_4]^{3-}$ друг с другом: а) Полифосфорные кислоты образованы за счет линейного соединения $[PO_4]^{3-}$ через общий атом кислорода   $H_4P_2O_7$ $H_5P_3O_{10}$ дифосфорная кислота (пирофосфорная) трифосфорная кислота Полифосфорные кислоты могут содержать от 2 до 10 атомов фосфора
	б) Полиметафосфорные кислоты образованы за счет соединения в цикл через две общие вершины   $H_3P_3O_9$ $H_4P_4O_{12}$ триметафосфорная тетраметафосфорная $(HPO_3)_n$, где $n \geq 3$ – общая формула полиметафосфорных кислот. Часто обозначают общим названием метафосфорная кислота HPO_3

Фосфин

PH_3 – бесцветный газ с неприятным запахом гнилой рыбы. Токсичен. По сравнению со своим аналогом NH_3:

- более сильный восстановитель, т.к. связь P–H менее прочная, чем N–H, а электроотрицательность атома азота соответственно больше, чем у фосфора;
- малорастворим в воде, т.к. не образует межмолекулярных водородных связей в твердом и жидком состояниях друг с другом и с молекулами воды по причине малой полярности связи P–H;
- имеет более слабые донорные свойства, поэтому может взаимодействовать только с сильными кислотами.

В водном растворе фосфина устанавливается равновесие, так как $pK_a \approx pK_в$, поэтому водный раствор фосфина – идеальный амфолит:

$$H_3O^+ + PH_2^- \rightleftarrows PH_3 + H_2O \rightleftarrows PH_4^+ + OH^-$$

Фосфор – достаточно распространенный элемент на Земле, но в свободном виде в природе не встречается. Он входит в состав фосфоритов и апатитов, содержащих $Ca_3(PO_4)_2$. Фосфор – это органогенный элемент, входит в состав всех живых организмов (содержится в костях, мышцах, нервных тканях, в виде PO_4^{3-} входит в состав нуклеиновых кислот). Содержание фосфора в теле взрослого человека около 1% (≈ 700 г на 70 кг массы тела). Суточная потребность человека в фосфоре составляет 1,3 г. В организме основное количество фосфора содержится в костях (≈ 85%), много фосфора в мышцах и нервной ткани. Вместе с кальцием, фтором и хлором, фосфор формирует зубную эмаль.

В организме фосфор встречается только в виде органических и неорганических фосфатов, которые:

1) Служат структурными компонентами скелета.

Основным минеральным компонентом костной ткани является гидроксофосфат кальция (гидроксиапатит) $Ca_5(PO_4)_3OH$. Образование костной ткани можно отразить уравнением:

$$5Ca^{+2} + 3HPO_4^{2-} + 4OH^- \underset{\text{остеокласты, } H^+}{\overset{\text{остеобласты (минерализация)}}{\rightleftarrows}} Ca_5(PO_4)_3OH + 3H_2O$$

(деминерализация)

Кроме того, в поверхностных слоях костей образуется некоторое количество более растворимого аморфного фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$, который постепенно превращается в гидроксоапатит и является лабильным резервом ионов кальция и фосфатов в организме. Обмен фосфора в организме связан с обменом кальцием: при увеличении содержания кальция в крови уменьшается содержание фосфатов.

2) Аккумулируют и переносят энергию от экзэргонических ($\Delta G < 0$) к эндэргоническим ($\Delta G > 0$) реакциям.

Аденозинтрифосфат образуется в митохондриях за счет энергии биологического окисления и функционирует в клетках как промежуточный продукт, обеспечивающий организм энергией, которая выделяется при гидролизе АТФ за счет разрыва макроэргической связи P~O.

$$АТФ^{4-} + H_2O \rightleftarrows АДФ^{3-} + HPO_4^{2-} + H^+ \quad \Delta G^o = -30{,}5 \text{ кДж/моль.}$$

☝ **Разрыв любой связи**, в том числе макроэргической, всегда **требует затраты энергии.** При гидролизе АТФ, кроме разрыва связей между фосфатными группами ($\Delta G^o > 0$), происходят процессы гидратации, изо-

меризации, нейтрализации продуктов гидролиза ($\Delta G^o < 0$). Суммарное изменение энергии Гиббса имеет отрицательное значение ($\Delta G^o < 0$).

Следовательно, макроэргическим является не разрыв связи, а энергетический результат ее гидролиза.

Промежуточное значение свободной энергии гидролиза позволяет служить АТФ эффективным переносчиком фосфатных групп от соединений, которые при гидролизе выделяют больше энергии, чем АТФ, к фосфорилированным соединениям, выделяющим меньше свободной энергии при гидролизе, чем АТФ. Например: фосфатная группа от соединения R_1-фосфат с более высокой, чем АТФ, энергией переносится через АДФ, что приводит к синтезу АТФ: R_1-фосфат + АДФ $\rightarrow$ R_1H + АТФ. АТФ, в свою очередь, переносит фосфатную группу на молекулы органических соединений с меньшей энергией, чем АТФ, запасая, таким образом, в них энергию: R_2H + АТФ $\rightarrow$ R_2-фосфат + АДФ.

Концентрация АТФ в клетках поддерживается на относительно постоянном уровне, т.к. скорость его образования приблизительно равна скорости гидролиза АТФ. В организме содержится около 30 г АТФ, которые постоянно подвергаются гидролизу с последующим ресинтезом.

3) Входят в состав фосфатной буферной системы $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ (1/4 – биологическая константа).

Фосфатная буферная система состоит из слабой кислоты $H_2PO_4^-$ и сопряженного основания HPO_4^{2-}:

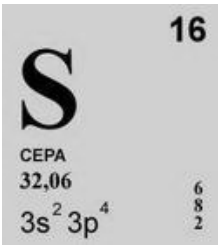
$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$;

$HPO_4^{2-} + OH^- \rightleftarrows H_2PO_4^-$.

Эта система обеспечивает значительную долю буферной емкости крови, а также играет большую роль в почках, поддерживая pH за счет выведения с мочой гидро- или дигидрофосфатов. Это объясняет широкий интервал значений pH мочи: 4,8 – 7,5.

В медицинской практике применяются соединения фосфора: эфир фосфорной кислоты – фосфэстрол при раке предстательной железы; дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 – при повышенной кислотности желудочного сока, при отравлении кислотами. Производные фосфорной кислоты: фитин, глицерофосфат кальция, фосфрен и др. применяются при заболеваниях нервной системы. Некоторые лекарственные препараты применяются в форме солей фосфорной кислоты – фосфатов.

Сера



Сера расположена в ПСЭ в III периоде, в VIA-группе.

Элементарную природу серы установил в 1789 А. Лавуазье. В названиях химических соединений, содержащих серу, часто содержится приставка «тио» (например, применяемый в фотографии реактив $Na_2S_2O_3$ имеет название тиосульфат натрия). Происхождение этой приставки связано с греческим названием серы — *theion*.

Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Появление 3*d*-подуровня у атомов серы в сравнении с атомами кислорода приводит к:

а) увеличению валентных возможностей и положительных степеней окисления серы за счет ее перехода в возбужденное состояние:

Электронная формула внешнего уровня	Валентность	Примеры
$\ldots 3s^2 3p^4$	II	H_2S, SO
$\ldots 3s^2 3p^3 3d^1$	IV	SO_2, H_2SO_3, $SOCl_2$, SF_4
$\ldots 3s^1 3p^3 3d^2$	VI	SF_6, SO_3, SO_2Cl_2, H_2SO_4,

б) увеличению числа типов гибридизации – sp^3, sp^3d^2;

в) дополнительному π–взаимодействию, упрочнению связи между атомами серы и образованию гомоцепных производных (S_8, полисульфаны, полисульфиды).

Большой радиус атома серы, невысокая электроотрицательность, наличие внутреннего экрана $2s^2 2p^6$ и вакантных 3*d*-орбиталей во внешнем слое способствуют уменьшению энергии серусодержащих связей и увеличению поляризуемости как связей, так и неподеленных электронных пар внешнего слоя. В связи с этим, атом серы – «мягкая» частица, и в соответствии с принципами теории ЖМКО склонна к взаимодействию с «мягкими» реагентами.

При нагревании сера непосредственно взаимодействует со всеми веществами, за исключением азота, золота, платины. При этом она проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства:

$S + H_2 = H_2S$; $S + 3F_2 = SF_6$

S – окислитель S – восстановитель

Сера с водой и разбавленными кислотами при обычных условиях не реагирует. При кипячении в щелочах диспропорционирует:

$3S + 6KOH = K_2SO_3 + 2K_2S + 3H_2O$.

Сера – весьма распространенный элемент в природе, присутствует в земной коре в виде свободной серы, сульфидов и сульфатов, которых много в гидросфере. Животные получают серу только за счет растительной пищи.

Содержание серы в организме человека составляет 0,16% или ~112 г на 70 кг веса. Суточная потребность взрослого человека в сере около 4-5 г.

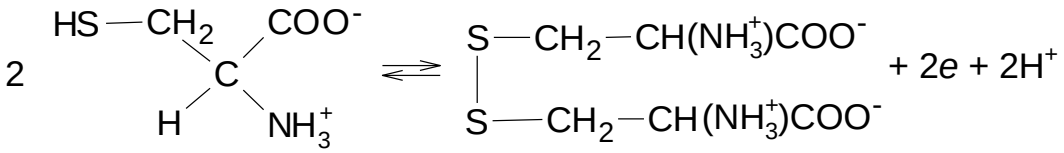
Сера входит в состав белков, серусодержащих аминокислот (цистеина, цистина, метионина), является составной частью сульфгидрильных групп (HS–), гормонов (инсулин), витаминов (витамин B_1), много серы в каротине волов, шерсти, костях, нервной ткани и т.д. В организме сера окисляется с образованием эндогенной серной кислоты, которая участвует в обезвреживании ядовитых соединений, образующихся в кишечнике из аминокислот (фенол, крезол, скатол, индол), а также чужеродных соединений, например, лекарственных препаратов. С этими соединениями серная кислота образует эфиры, которые выводятся из организма с мочой:

$C_6H_5OH + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5–OSO_3H + H_2O$.

В организме сера в степени окисления –2 окисляется легче, чем углерод органических соединений. Поэтому именно тиолы R–SH проявляют защитные свойства относительно окислителей и активных радикалов. При мягком окислении тиолов происходит образование дисульфидов:

$2R–SH \rightleftarrows R–S–S–R + 2\bar{e} + 2H^+$.

Таким образом может окисляться цистеин, превращаясь в цистин:



Цистеинсодержащие белки образуют дисульфидные связи, вследствие чего изменяются их конформация и биологическая функция. Для защиты таких белков в организме существуют так называемые тиоловые протекторы: глутатион (G–SH) – трипептид, содержащий цистеин, и дигидролипоевая кислота. Окисляясь сами, они предотвращают окисление белков, т.е. «берут удар» на себя. Так как процесс окисления обратим, то в организме поддерживается тиол-дисульфидное равновесие, которое позволяет регулировать активность ферментов и гормонов, свертываемость крови, проницаемость мембран.

Тиоловые протекторы защищают организм и от радиационного воздействия, т.к. в результате взаимодействия радикалов $•O_2^-$, $HO_2^•$, •OH с тиолами образуются менее активные радикалы RS•, которые могут самоликвидироваться, взаимодействуя друг с другом.

$RSH + •OH = RS• + H_2O$; $RS• + •SR = R–S–S–R$

Тиолы являются также хорошими нуклеофильными реагентами благодаря высокой поляризуемости серы, поэтому в организме они хорошо взаимодействуют с алкилирующими реагентами, в том числе и с отравляющими веществами, нейтрализуя их действие.

Тиолсодержащие биосубстраты, в том числе ферменты (Ф-SH) являются мягкими и активными лигандами, которые взаимодействуют с катионами тяжелых металлов (мягкими комплексообразователями) с образованием прочных комплексов:

$2\ Ф–SH + Hg^{2+} \rightarrow Ф–S–Hg–S–Ф + 2H^{+}$.

В результате такой реакции субстрат или фермент теряет активность, поэтому ионы тяжелых металлов являются токсикантами.

Вследствие большого сродства ионов серебра Ag^{+} к тиоловым группам, нитрат серебра используют в титриметрическом анализе для количественного определения SH-групп, что позволяет оценивать буферную емкость антиоксидантной системы организма.

При гниении белковых веществ под действием микроорганизмов образуется важнейшее соединение серы – **сероводород.**

Сероводород H_2S – бесцветный газ с запахом гниющего белка, **очень токсичен**. Водный раствор H_2S – слабая сероводородная кислота:

$H_2S + H_2O \rightleftarrows H_3O^{+} + HS^{-}$ $\quad pK_1 = 7{,}3$

$HS^{-} + H_2O \rightleftarrows H_3O^{+} + S^{2-}$ $\quad pK_2 = 13{,}8.$

Сероводородная кислота образует два типа солей: сульфиды и гидросульфиды, которые в воде легко гидролизуются по аниону. Сероводород и сульфиды – сильные восстановители. Восстановительные свойства сероводорода лежат в основе деятельности анаэробных бактерий (фотосинтез):

$$n CO_2 + 2n H_2S \xrightarrow{h\nu} (CH_2O)_n + n H_2O + 2n S.$$

Сероводород – это сильный нейротоксичный яд, т.к. связывая атомы меди в цитохромоксидазе блокирует перенос электронов с этого фермента дыхательной цепи на кислород. При содержании в воздухе $6 \cdot 10^{-3}$ мг/л сероводорода возникают головная боль, боль в глазах, а при содержании 1 мг/л – судороги, потеря сознания и паралич дыхания.

Кислородные соединения серы

SO_2 – оксид серы(IV), бесцветный газ с удушливым запахом, легко превращающийся в жидкость, ядовит. При растворении в воде образует сложную равновесную систему: $SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows H^{+} + HSO_3^{-}$.

Сернистая кислота сильнее угольной ($K_a(H_2SO_3) = 1{,}66 \cdot 10^{-2}$, $K_a(H_2CO_3) = 4{,}26 \cdot 10^{-7}$). Растворимые соли (сульфиты и гидросульфиты щелочных металлов) сернистой кислоты гидролизуются в водных растворах по аниону.

В силу нестабильности степени окисления +4 соединения серы проявляют сильные восстановительные свойства. Окислительные свойства соединения серы (IV) проявляют только с сильными восстановителями.

При сжигании угля, нефтяного мазута выделяется SO_2, который далее образует сернистую и серную кислоты:

$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$; $2SO_2 + 2H_2O + O_2 = 2H_2SO_4$

Наличие в атмосфере кислотных продуктов, высокая влажность воздуха, инверсия температуры в приземном слое и отсутствие ветра приводят к образованию токсического смога, который чаще всего образуется зимой. Так, например, при концентрации SO_2 в воздухе 0,5 мг/м^3 заболеваемость бронхитом у населения составляет 6%, а при 5 мг/м^3 – 100%.

SO_3 – оксид серы(VI), летучая жидкость, активно поглощает воду, образуя сильную серную кислоту. Соли серной кислоты(сульфаты, гидросульфаты) не гидролизуются.

Серная кислота - вязкая маслянистая жидкость без запаха и цвета – активный окислитель. Гидратация H_2SO_4 сопровождается выделением большого количества тепла за счет образования гидратов, наиболее прочный из которых $H_2SO_4 \cdot H_2O$.

Применение серы и ее соединений в медицине

1) Очищенная мелкодисперсная сера применяется наружно в 15-20% мазях и присыпках при лечении псориаза, себореи, чесотки и внутрь в качестве слабительного и отхаркивающего средства. Она взаимодействует с органическими веществами, образуя сульфиды и пентатионовую кислоту, которые оказывают противомикробное и противопаразитарное действие.
2) Радиоактивная сера и меченные ею соединения используются в экспериментальной медицине в качестве индикаторов.
3) Сероводородные (H_2S) ванны благоприятно влияют на организм при различных заболеваниях.
4) Большое распространение получили производные моноамида серной кислоты – сульфаниламидные препараты: стрептоцид, норсульфазол, сульфадиметаксин, сульфамонометоксин, фталазол и др., обладающие антибактериальной активностью.
5) Пентагидрат тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ применяется, как противоядие при отравлениях цианидами, синильной кислотой, солями тяжелых металлов, иодом.
6) Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ в виде 30% раствора применяется как антисептическое средство при аллергических заболеваниях, артритах, невралгиях, красной волчанке. Наружно тиосульфатом лечат чесотку, грибковые заболевания.

   При подкислении водных растворов тиосульфата образуются сера и оксид серы(IV)

$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + S + H_2O$

Эта реакция лежит в основе метода лечения чесотки по Демьяновичу: сначала в кожу втирается раствор $Na_2S_2O_3$, а затем раствор HCl. Образующиеся при этом продукты реакции (SO_2 и S) оказывают противопаразитарное действие.

$Na_2S_2O_3$ используется при отравлении цианидами, т.к. окисляет цианид-анион в значительно менее ядовитый тиоцианат-анион:

$KCN + Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2SO_3 + KNCS$

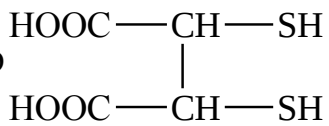
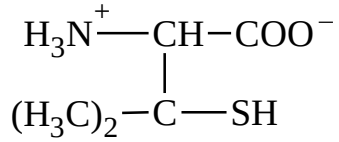
Со многими ионами-токсикантами: кадмия, меди(I), ртути(II), свинца(II), серебра – тиосульфат-анион образует прочные комплексы и малорастворимые нетоксичные соединения, поэтому он используется как универсальный антидот: $Hg^{2+} + 4S_2O_3^{2-} \rightarrow [Hg(S_2O_3)_4]^{6-}$;

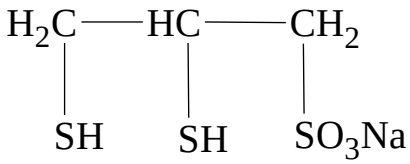
$Pb^{2+} + S_2O_3^{2-} + H_2O = PbS\downarrow + SO_4^{2-} + 2H^+$.

7) Серная кислота H_2SO_4 применяется как противоядие при отравлениях солями бария и свинца, для подкисления микстур. Определение сульфатов в моче позволяет судить о процессах гниения белков в кишечнике.

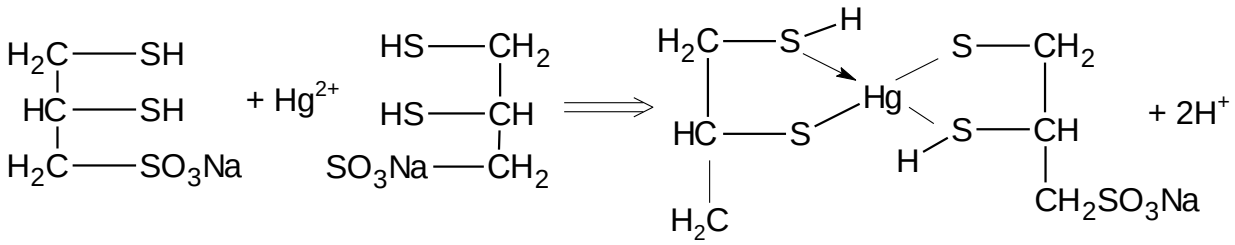
   Концентрированная серная кислота оказывает прижигающее действие путем дегидратации поверхностных элементов с образованием плотного струпа (коагуляционный некроз).

8) В медицине широкое применение нашли различные сульфаты: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – глауберова соль, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – гипс, $2CaSO_4 \cdot H_2O$ – алебастр, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $BaSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – железный купорос, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ –алюмокалиевые квасцы.

9) сукцимер  , пеницилламин 

и унитиол 

называют антидотами. Они используются при отравлениях мышьяком, ртутью, кадмием, свинцом, хромом, кобальтом и некоторыми радиоактивными элементами, т.к. являясь мягкими основаниями, связывают мягкие кислоты – ионы токсичных металлов, согласно принципу ЖМКО, в прочные комплексные соединения, которые затем выводятся с мочой из организма, например:

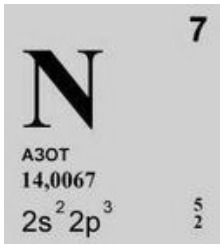

H2C SH
HC SH
H2C SO3Na
+ Hg2+
HS CH2
HS CH
SO3Na CH2
H2C S H
HC S
H2C
Hg
S CH2
S CH
H
CH2SO3Na
+ 2H+

…Если в лаборатории разлили ртуть (возникла опасность отравления ртутными парами!), её первым делом собирают, а те места, из которых серебристые капли не извлекаются, засыпают порошкообразной серой. Ртуть и сера вступают в реакцию даже в твёрдом состоянии – при простом соприкосновении. Образуется кирпично-красная киноварь – сульфид ртути – химически крайне инертное и безвредное вещество.

Издавна использовалась сера в медицине – ее пламенем окуривали больных, ее включали в состав различных мазей для лечения кожных заболеваний.

Все сульфамидные препараты – сульфидин, норсульфазол, сульфадимезин, стрептоцид и другие подавляют активность многочисленных микробов. Все эти лекарства – органические соединения серы. Многие антибиотики можно рассматривать как органические производные серы, в частности, сера входит в состав пенициллина. Мелкодисперсная элементарная сера – основа мазей, применяемых при лечении заболеваний кожи.

Азот



Азот, N , в ПСЭ находится во 2-ом периоде, V-А группе.

Азот открыт в 1772 шотландским ученым Д. Резерфордом в составе продуктов сжигания угля, серы и фосфора как газ, непригодный для дыхания и горения («удушливый воздух») и в отличие от CO_2 не поглощаемый раствором щелочи. Вскоре французский химик А. Л. Лавуазье пришел к выводу, что «удушливый» газ входит в состав атмосферного воздуха, и предложил для него название «*azote*» (от греч. *azoos* — безжизненный). В 1784 английский физик и химик Г. Кавендиш установил присутствие азота в селитре (отсюда латинское название азота, предложенное в 1790 французским химиком Ж. Шанталем).

Электронная конфигурация атома: $1s^2\underline{2s^2 2p^3}$. Электронное строение атома азота позволяет ему образовывать три ковалентные связи по обменному механизму за счет трех неспаренных электронов ($2p^3$) и связь по донорно-акцепторному механизму за счет донорной пары ($2s^2$) электронов. Характерные степени окисления атома азота:

со –3 –2 –1 +1 +2 +3 +4 +5

NH_3, N_2H_4, NH_2OH, N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_5

В метаболитах атомы азота связаны с атомами водорода, углерода и имеют степень окисления –3. Азот является обязательной составной частью белка (15-17,6%), витаминов, гормонов и других биологически активных соединений.

Для атома азота характерна высокая электроотрицательность (ЭО = 3,1), поэтому азотсодержащие связи полярны. Азот образует довольно прочные ковалентные связи, способные под влиянием ферментов легко

разрываться, создавая условия для биохимических реакций. Жизненно важными соединениями являются α-аминокислоты – структурные единицы белков. Между атомами азота в молекуле образуется тройная связь N≡N. Прочность связи очень высокая, реакционная способность вследствие этого низкая. Азот не горит и не поддерживает горения других веществ, напротив, он является конечным продуктом окисления других азотсодержащих веществ.

Азот – газ без цвета и запаха, плохо растворим в воде и органических растворителях. Содержание в воздухе – 78 об%. Азот хорошо растворяется в биологических жидкостях. Избыток его в крови в условиях повышенного давления может быть причиной развития кессонной болезни (водолазы, космонавты).

Последовательные стадии утилизации атмосферного азота связаны с деятельностью нитрифицирующих бактерий и состоят в следующем:

$$N_2 \xrightarrow{+H_2} NH_3 \xrightarrow{+O_2} NO \xrightarrow{O_2+H_2O} HNO_3$$

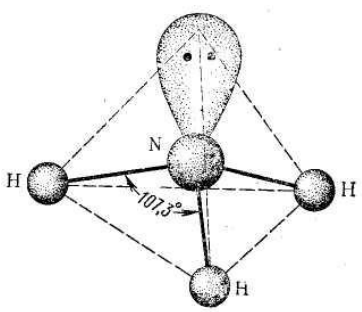
Соединения азота

NH_3 – аммиак, бесцветный газ с резким запахом. При $t = -33^oC$ сжижается, при $t = -78^oC$ – затвердевает. За счет наличия межмолекулярных водородных связей аммиак по сравнению с водородными соединениями других элементов VA-группы обладает отличительными свойствами:

а) хорошей растворимостью в воде (в 1 объеме воды при 293 К растворяется 700 объемов аммиака); водные растворы его имеют слабощелочную реакцию: $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$. За счет водородных связей образуется преимущественно гидрат $NH_3 \cdot H_2O$. NH_4OH не существует как химически индивидуальное соединение

б) значительной теплотой испарения, поэтому используется в холодильной технике;

в) большой величиной диэлектрической проницаемости, поэтому является хорошим неводным растворителем для щелочных, щелочноземельных металлов, серы, фосфора, йода, многих кислот и солей.



Тип гибридизации атомных орбиталей азота – sp^3, строение пирамидальное. На одной из гибридных орбиталей находится неподеленная электронная пара, за счет которой атом азота образует связь по донорно-акцепторному механизму.

Благодаря наличию неразделенной электронной пары при атоме азота аммиак проявляет электронно-донорные свойства при взаимодействии

с кислотами с образованием аммонийных солей, а также при образовании амминокомплексов:$[Cu(NH_3)_4]SO_4$; $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$. Аммиак – активный лиганд.

Аммиак (NH_3) действует раздражающе на слизистые оболочки дыхательных путей и глаз. в высших концентрациях возбуждает нервную систему, вызывает судороги, может привести к воспалению легких.

В крови при pH =7,4 гидрат аммиака ($pK_a(NH_4^+) = 9,25$) представлен на 98,6% ионами аммония, которые не могут проникать через клеточные мембраны. Молекулы аммиака (NH_3) могут проникать через мембраны, в частности, воздействовать на мозг, что используется в медицинской практике для выведения человека из обморочного состояния.

В медицинской практике при алкалозе в качестве мочегонного средства применяют хлорид аммония NH_4Cl. В результате гидролиза этой соли повышается кислотность крови, что уменьшает алкалоз:
$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H^+$. При этом увеличивается выведение ионов натрия и воды через почки. Выведение аммиака из организма происходит через почки, главным образом в виде мочевины. В условиях организма аммиак устойчив к окислению, его восстановительные свойства не проявляются.

Кислородные соединения азота

N_2O – оксид азота (I) («веселящий» газ). Бесцветный газ со слабым приятным запахом и сладковатым вкусом. Мало растворяется в воде, не реагирует с ней. Индифферентный оксид.

Оксид азота (I) в смеси с кислородом используется в медицине для ингаляционного наркоза. При малых концентрациях он вызывает возбуждение («веселящий» газ), а при больших – общий наркоз. Объясняется это, по-видимому, тем, что в клетках головного мозга молекулы N_2O гидратируются за счет «неструктурированной» воды и создают вокруг себя гидратную оболочку из «структурированной» воды, разрушая за счет этого гидратную оболочку мембрановыстилающих белков. Уменьшение гидрофильности белков приводит к их отслаиванию. Появившаяся новая граница раздела нарушает ионную проводимость клеточной мембраны, что, в свою очередь, вызывает потерю чувствительности клеток мозга к нервным импульсам от болевых точек, т.е. анестезию. При прекращении подачи этих веществ они диффундируют из клетки, состояние внутриклеточной водной системы восстанавливается, эффект анестезии исчезает.

NO – оксид азота(II) – бесцветный газ, без запаха, мало растворим в воде, токсичен.

За два последних десятилетия было установлено, что эта молекула NO обладает широким спектром биологического действия, которое услов-

но можно разделить на регуляторное, защитное и вредное. NO, являясь одним из мессенджеров, участвует в регуляции систем внутри- и межклеточной сигнализации. Оксид азота отвечает за эндотелиальную релаксацию гладких мышц (вазодилатацию), предотвращающую агрегацию тромбоцитов и адгезию нейрофилов к эндотелию, участвует в процессах нервной, репродуктивной и иммунной системах. NO также обладает цитотоксическими и цитостатическими свойствами. Клетки-киллеры иммунной системы используют оксид азота для уничтожения бактерий и клеток злокачественных опухолей. С нарушением биосинтеза и метаболизма NO связаны такие заболевания как ассенциальная артериальная гипертензия, ишемическая болезнь сердца, инфаркт миокарда, первичная легочная гипертензия, бронхиальная астма, невротическая депрессия, эпилепсия, нейродегенеративные заболевания (т.е. болезнь Альцгеймера, болезнь Паркинсона), сахарный диабет, импотенция и др.

По сути, монооксид азота является локальным тканевым гормоном. NO играет ключевую роль в подавлении активности бактериальных и опухолевых клеток путем либо блокирования некоторых их железосодержащих ферментов, либо путем повреждения их клеточных структур оксидом азота или свободными радикалами, образующимися из оксида азота. Одновременно, в очаге воспаления накапливается супероксид, который вызывает повреждение белков и липидов клеточных мембран, что и объясняет ее цитотоксическое действие на клетку-мишень. Следовательно, NO, избыточно накапливаясь в клетке, может действовать двояко: с одной стороны вызывать повреждение ДНК и с другой – давать противовоспалительный эффект. Оксид азота способен инициировать ангиогенез (образование кровеносных сосудов). В случае инфаркта миокарда оксид азота играет положительную роль, т.к. индуцирует новый сосудистый рост, но при раковых заболеваниях тот же самый процесс вызывает развитие опухолей, способствуя питанию и росту раковых клеток, но с другой стороны, вследствие этого улучшается доставка оксида азота в опухолевые клетки.

В 1998 году трое американцев Фурчготт, Игнарро и Мюрад были удостоены премии Нобелевского комитета по физиологии «за открытия, касающиеся оксида азота(II) как сигнальной молекулы в сердечно-сосудистой системе».

Исследователи из университета Северной Каролины (США) нашли способ, как заключить NO в наночастицы диоксида кремния. Наночастицы имеют ряд преимуществ по сравнению с низкомолекулярными источниками NO – прежде всего, большее время высвобождения газообразного оксида азота, который, к тому же, требуется в меньших концентрациях.

Ученые показали, что созданные ими наночастицы эффективны для борьбы с синегнойной палочкой *in vitro*.

NO – активный лиганд, образует комплексное соединение с железом гемоглобина, причем в 60 раз более прочное, чем соединение гемоглобина с кислородом, что является причиной токсичности оксида азота(II):

$$HHb + NO \rightarrow HHbNO$$

N_2O_3 – оксид азота(III). Существует в твердом состоянии при температуре ниже –100°С. При других температурах практически не существует, т.к. в жидком и парообразном состояниях в значительной степени диссоциирован за счет диспропорционирования:

$$\overset{+3}{N_2O_3} \rightleftarrows \overset{+2}{NO} + \overset{+4}{NO_2}$$

N_2O_3 – кислотный оксид, ему соответствует азотистая кислота.

HNO_2 – азотистая кислота существует только в растворах.

HNO_2 – амфолит с более сильно выраженной кислотной функцией. В ее водных растворах существуют равновесия:

$$NO^+ + OH^- \rightleftarrows HNO_2 \rightleftarrows H^+ + NO_2^-$$

Кислородные соединения азота (III) нитрит-анионы, являющиеся сильными окислителями, попадая в кровь, вызывают метгемоглобинемию, острое кислородное голодание тканей из-за уменьшения содержания гемоглобина в крови, а также увеличивают свободнорадикальное окисление в организме:

$$HHb(Fe^{+2}) + NO_2^- + 2H^+ = \text{мет}HHb(Fe^{+3}) + NO + H_2O$$

Выделяющийся при этом оксид азота(II) образует устойчивый комплекс с гемоглобином – нитрозогемоглобин:

$$NO + HHb = HHbNO$$

В желудке нитриты образуют азотистую кислоту, которая при взаимодействии со вторичными аминами образует сильные канцерогены – нитрозоамины:

$$R_2N–H + HO–N=O = R_2N–N=O + H_2O$$

По этой причине запрещено добавление токсичных нитритов в качестве консервантов в мясопродукты.

NO_2 – оксид азота(IV) –красно-бурый ядовитый газ с резким запахом. NO_2 – сильный окислитель.

В состав встречающихся в промышленности нитрозных газов входят NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_4. При контакте этих газов с влажной поверхностью образуются HNO_3 и HNO_2, поражающие альвеолярную ткань, что приводит к отеку легких и сложным рефлекторным расстройствам. При отравлении нитрозными газами в крови обнаруживаются нитраты и нитриты, которые действуя на артерии, вызывают расширение сосудов и снижение

кровяного давления. Попадая в кровь нитраты соединяются с гемоглобином, что приводит к появлению кислородной недостаточности.

В последнее время основной угрозой для горожан становится фотохимический смог, который образуется по схеме:

$NO_2 \xrightarrow{h\nu} NO + O$

$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M^*$ (M* – газообразная молекула в возбужденном состоянии).

$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$

Часть озона и кислорода реагирует с УВ, содержащимися в воздухе, по свободнорадикальному механизму, образуя кетоны, альдегиды, пероксиды, которые оказывают раздражающее действие на человеческий организм. Многие промежуточные нитро- и нитрозосоединения являются высокотоксичными веществами, стимулирующими опухолевые процессы.

N_2O_5 – оксид азота(V) – белое кристаллическое вещество. Молекулярную структуру имеет только в газообразном состоянии. В твердом состоянии образован ионами NO_2^+ и NO_3^-. Кислотный оксид при взаимодействии с водой образует азотную кислоту.

Азотная кислота – бесцветная летучая жидкость, сильный окислитель. Она разрушает животные и растительные ткани, окисляет почти все металлы (кроме золота и платины) и неметаллы. Восстановление азотной кислоты зависит от ее концентрации и природы восстановителя:

Соли азотной кислоты – нитраты – хорошо растворимы в воде. При нагревании они разлагаются, причем продукты разложения зависят от положения солеобразующего металла в ряду стандартных электродных потенциалов.

Нитраты являются в кислых растворах более слабыми окислителями, чем азотная кислота, а в нейтральных растворах вообще не обладают окислительными свойствами.

Содержащиеся в некоторых продуктах, в основном фруктах и овощах, нитраты могут в организме восстанавливаться до токсичных нитритов: $NO_3^- + 2H^+ + 2e = NO_2^- + H_2O$.

В связи с этим санитарные нормы содержания нитратов в питьевой воде не более 10 мг/л. Более высокое содержание нитратов может привести к заболеванию раком желудка.

Соединения азота, применяемые в медицине:

1) Нашатырный спирт (25% раствор NH_3) применяется как средство для возбуждения дыхательного центра (первая помощь при угаре, обмо-

рочном состоянии, опьянении). Раствор аммиака оказывает антимикробное действие и хорошо очищает кожу.

2) Нашатырь (хлорида аммония (NH_4Cl) применяется внутрь при отеках сердечного происхождения, а также как отхаркивающее средство при бронхитах, пневмониях и т.д.
3) Оксид азота(I) N_2O – физиологически активное соединение. Вдыхание малых доз вызывает опьяняющее действие, в больших дозах – потерю болевой чувствительности, благодаря чему находит применение в хирургической практике, как анестезирующее средство в смеси с кислородом (газовый наркоз).
4) Нитрит натрия $NaNO_2$ применяется как сосудорасширяющее средство при стенокардии, а также при отравлении цианидами (внутривенно вводится 5 мл 1%-ного раствора $NaNO_2$).
5) Азотная кислота HNO_3 применяется наружно для прижигания и выведения бородавок и мозолей.
6) Органические эфиры: нитроглицерин, нитронол, эринит и др., которые вызывают расширение кровеносных сосудов и понижают артериальное давление.
7) Нитропроизводные фурфурола – фуразолин, фурадонин, фурацилин и др. применяют в медицинской практике как антимикробные средства.

«Металлы жизни»

К «металлам жизни» относятся **10 элементов**: натрий, калий, магний, кальций, железо, марганец, молибден, медь, кобальт, цинк.

Натрий, калий, магний, кальций – важнейшие электролиты организма человека (табл. 6).

Таблица 6

Содержание электролитов в клетках и внеклеточной жидкости организма (ммоль/л)

№№ п/п	Ион	Сыворотка	Межклеточная жидкость	Внутриклеточная жидкость
1.	Натрий	142	145	10
2.	Калий	4	4	160
3.	Магний	1	1	13
4.	Кальций	2,5	2,5	1

Ионы Na^+ и K^+ распределены по всему организму, в основном, в свободном виде, хотя некоторая их часть связана с белками.

Для живых организмов характерна натрий-калиевая ионная ассиметрия. Диффузия гидрофильных частиц – ионов натрия и калия – через гид-

рофобные мембраны объясняется способностью этих ионов образовывать комплексы с ионофорами, причем ионы калия образовывают более прочные комплексы, чем ионы натрия, поэтому мембраны более проницаемы для ионов калия. Для поддержания более высокой концентрации ионов натрия с внешней стороны, а ионов калия – с внутренней сторны мембраны, необходимо постоянное перемещение этих ионов против градиента концентрации – **активный транспорт**. Этот процесс является эндэргоническим и сопряжен с гидролизом АТФ. Транспортную функцию выполняет фермент Na^+, $К^+$-АТФаза. Гидролиз 1 молекулы АТФ обеспечивает транспорт трех ионов Na^+ из клетки и двух ионов калия в клетку. Неравноценный транспорт ионов приводит к возниконовению мембранного потенциала. Различные вещества, в том числе лекарственные препараты, яды влияют на активность Na^+, $К^+$-АТФазы. Например, сердечные гликозиды, адреналин, соли железа, меди и др. изменяют электрохимический потенциал.

Большинство продуктов питания богато калием и бедно натрием (табл. 7).

Таблица 7

Продукты питания	Натрий мг/100 г продукта	Калий мг/100 г продукта	Отношение K/Na
рыба	80	300	3,75
мясо	70	350	5,0
молоко	50	150	3,0
хлеб	400	200	0,5
картофель	30	570	19,0
овощи	20	200	10,0
фрукты	25	250	10,0

Калий – элемент I-А группы, IV периода ПСЭ, порядковый номер 19, атомная масса 39,098, щелочной металл.

Открыт и впервые выделен в чистом виде Г.Дэви в 1807 г. Название происходит от латинского *kalium*, или английского *potash* (поташ).

Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^1}$. Так как на внешнем энергетическом уровне находится один валентный электрон, то валентность равна I и устойчивая степень окисления +1 ($К_2О$, КОН, KCl). Значение восстановительного потенциала ($\varphi^o(К^+/К) = –2{,}92$ В) указывает на сильные восстановительные свойства элемента калия, поэтому в водной среде устойчив только катион калия. Вследствие незначительного поляризующего действия комплексообразование для калия малохарактерно (как и других щелочных металлов), однако он способен образовывать комплексные соединения с некоторыми биолигандами. Вследствие большой хими-

ческой активности в природе в свободном состоянии не встречается. Калий входит в состав многих минералов и горных пород: полевой шпат, слюда, нефелин, элеолит, лейцит и др.

Калий содержится во всех растениях, особенно много его в плодах. Морская вода содержит в среднем 0,06% KCl.

Биологическая роль. В организм соединения калия поступают с пищей. Много калия содержится в молочных продуктах: мясе, какао, томатах, бобовых, картофеле, петрушке, абрикосах, изюме, черносливе, бананах, дыне и черном чае. Взрослый человек потребляет в день 2200–5000 мг калия, дети – 530 мг.

В организме взрослого человека содержится 160-180 г калия (~0,23% от общей массы тела). Биоусвояемость калия организмом составляет 90-95%.

Калий является основным внутриклеточным катионом, его концентрация в клетках ≈ в 30 раз больше, чем вне их.

Главная функция калия – формирование трансмембранного потенциала ($K^+_{in} > K^+_{out}$) и распространение изменения потенциала по клеточной мембране путем обмена с ионами натрия по градиенту концентраций. Высокие внутриклеточные концентрации ионов калия необходимы, прежде всего, для синтеза белка на рибосомах и активации ферментов, катализирующих окисление углеводов до пировиноградной или молочной кислоты.

В эритроцитах ионы K^+ активируют фермент карбоангидразу, катализирующая реакцию: $H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3$, а также регулируют активность важнейших ферментов как пируватфосфокиназа, ацетилкиназа.

Хлориды калия и натрия (сильные электролиты) участвуют в генерации и проведении электрических импульсов в нервной и мышечной ткани.

Калий вызывает расширение сосудов внутренних органов и сужение периферических сосудов, что способствует усилению мочевыделения. Калий замедляет ритм сердечных сокращений. Ионы калия участвуют в поддержании гомеостаза (ионное равновесие, осмотическое давление).

Пониженное содержание калия в организме увеличивает риск нарушений проводимости и обменных процессов в миокарде, сопровождается нарушениями регуляции артериального давления.

Дефицит калия способствует развитию эрозивных процессов слизистых оболочек, возрастает риск прерывания беременности, развития бесплодия.

Гиперкалиемия (накопление калия в крови > 0,06%) приводит к тяжелым отравлениям, сопровождающимся параличом скелетных мышц: при концентрации калия в крови больше 0,1%, наступает смерть.

Синергистом калия является магний. Антагонистами калия являются натрий, цезий, рубидий, таллий. При отравлении солями таллия вводят соли калия для ускорения выведения таллия из организма.

Токсическая доза для человека: 6 г.

Летальная доза для человека: 14 г.

В медицине применяются препараты калия органические (ацетат, аспарагинат, оротат) и неорганические (хлорид калия), действие которых определяется специфической биологической активностью ионов калия. Препараты калия вводят через рот (*per os*) и внутривенно. Препараты калия широко применяются как противоаритмические.

KO_2 используют для получения кислорода и поглощения CO_2 в замкнутых объектах: $4KO_2 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + 3O_2 \uparrow$

Натрий – элемент I-А группы, III-го периода ПСЭ, порядковй номер 11, атомная масса 22,99.

Открыт Г.Дэви в 1807 г. Название происходит от лат. *natrium.*

Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^1}$. Валентность равна I, степень окисления +1 (Na_2O, Na_2O_2, NaOH, $NaHCO_3$). В природе в свободном виде не встречается, вследствие большой химической активности. Самым распространенным соединением натрия является NaCl. Вода морей и океанов содержит до 3% NaCl.

***Биологическая роль*.** Натрий входит в состав всех организмов растительного и животного мира. Естественное содержание натрия в пищевых продуктах относительно невелико (15-80 мг%). Относительно много натрия содержится в красной свекле, сельдерее, одуванчике, цикории, моркови, морской капусте. Для соления блюд лучше использовать чистую морскую соль, так как она в меньшей степени задерживает воду в организме.

Потребность в натрии минимально составляет около ≈ 1 г/сутки и в значительной степени удовлетворяется обычной диетой без добавления пищевой соли (0,8 г/сут). Особенно это касается маленьких детей. Суточное потребление натрия взрослыми составляет 1100-3300 мг, а детьми – 260 мг.

Потребность в натрии возрастает при сильном потоотделении (почти в 2 раза) в условиях жаркого климата или сильных физических нагрузок. С содержанием натрия связывают также способность тканей удерживать воду. Избыточное потребление поваренной соли перегружает сердце и почки (при образовании мочи они перерабатывают кровь с повышенным содержанием натрия). В результате отекают ноги и лицо. Вот почему при заболеваниях почек и сердца рекомендуется резко ограничить потребление соли. Использование пищевой соли в питании должно быть строго индивидуально.

В организм человека натрий поступает ежедневно в виде NaCl в достаточно больших количествах: 12-15 г. Хлорид натрия содержится во многих пищевых продуктах: колбаса, сало, соленая рыба, икра, сыр, соленья, маслины, кетчуп, кукурузные хлопья.

Ионы натрия быстро и полностью всасываются на всех участках ЖКТ и в местах парентеральных инъекций.

Содержание натрия в организме взрослого человека составляет 0,08% (55-60 г на 70 кг массы тела). Натрий распределяется по всему организму, около 40% натрия находится в костной ткани, в основном, во внеклеточной жидкости, его концентрация во внеклеточной жидкости в 15 раз больше, чем внутри.

Ионы натрия поддерживают осмотическое давление жидкостей организма, кислотно-щелочное равновесие (совместно с анионами HCO_3^-, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ и анионами органических кислот), удерживают воду в организме (15 г NaCl задерживает до двух литров жидкости), оказывают значительное влияние на белковый обмен.

Внутри клеток натрий необходим для поддержания нейромышечной возбудимости и работы Na^+–K^+ насоса, обеспечивающих регуляцию клеточного обмена различных метаболитов, от него зависит транспорт аминокислот, сахаров, различных неорганических и органических анионов через мембраны клеток.

Недостаток хлористого натрия вызывает тяжелые расстройства, которые проявляются исхуданием, слабостью, выпадением волос, кожными сыпями, поносами, судорогами.

Избыточное поступление ионов Na^+ вызывает перегрузку соответствующих систем гомеостаза и нарушением метаболических процессов.

Отравления соединениями натрия встречается не часто, и носят случайный характер. Токсичность солей натрия определяется токсичностью их анионов (арсенит, хромат, фторид). Токсичность хлорида натрия составляет 8,2 г/кг веса при пероральном введении. Механизм токсического действия NaCl в месте введения обусловлен прежде всего высоким осмотическим давлением, что приводит к обезвоживанию и нарушению функций клеток.

В медицине применяют 0,9%-ный раствор NaCl в виде изотонического раствора при обезвоживании организма, как дезинтоксикационное средство, а также для промывания ран, глаз, слизистой оболочки носа;

3–5%-ный раствор NaCl в виде гипертонического раствора используется в хирургии для очищения ран; 10%-ный раствор NaCl применяют внутривенно при легочных, желудочных, кишечных кровотечениях;

2–5%-ный раствор NaCl назначают при атонии кишечника и для промывания желудка при отравлениях нитратом серебра.

Натрий-органические и калий-органические соединения – большая группа фармакологических препаратов (салицилат натрия, оротат калия и т.д.).

Ионы натрия быстро и полностью всасываются на всех участках ЖКТ и в местах парентеральных инъекций.

$NaHCO_3$ используют как отхаркивающее средство, для ингаляций, полоскания полости рта и глаз при воспалении слизистых;

$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ – антисептическое средство, вследствие гидролиза: $Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightleftarrows 4H_3BO_3 + 2NaOH$, применяют для полосканий, спринцеваний и смазываний;

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (глауберова соль) – слабительное средство;

Na_2O_2 – также как и KO_2 применяют для получения O_2 и поглощения CO_2 в замкнутых помещениях (подводные лодки, космические корабли).

Магний – элемент II-А группы, III периода ПСЭ, порядковый номер 12, атомная масса 24,305.

Открыт Джозефом Блэком в 1755 г., а впервые выделен в чистом виде Гемфри Дэви в 1808 г. Название происходит от греческого *magnesia* (полуострова в Греции).

Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2}$, валентность равна II, степень окисления +2 (MgO, $Mg(OH)_2$, $MgSO_4$). Комплексообразующая способность у катиона Mg^{2+} больше, чем у Na^+ и K^+. Катион Mg^{2+} склонен образовывать комплексные соединения с кислород- и фосфатсодержащими лигандами, что и является характерной особенностью этого элемента в условиях организма.

Магний один из самых распространенных элементов в природе. Верхний слой земли глубиной до 16 км содержит ≈3,45% магния. Магний входит в состав различных горных пород: магнезита, доломита, карналлита. Сульфата и хлорида магния особенно много в морской воде.

Биологическая роль. В организме среднего человека (масса тела 70 кг) содержится около 20 г магния. Половина этого количества сосредоточена в костях, 1/3 – в мышцах. Остальное количество магния содержится в биологических жидкостях, в основном в плазме крови. Концентрация магния в клетке в 3-10 раз превышает его концентрацию во внеклеточной среде. Норма поступления магния с пищей составляет 200-400 мг в сутки для взрослых и 60 мг для детей. Особенно богата магнием растительная пища. Магния много в бобовых, в орехах, листовых овощах, ежевике, малине, клубнике.

У беременных суточная потребность в магнии 400-500 мг, поскольку этот период связан с его усиленным выделением из организма. Потребность в магнии возрастает у кормящих матерей, спортсменов и в молодом возрасте. Повышенное содержание магния необходимо при борьбе с лиш-

ним весом (низкокалорийные диеты и т.д). Также необходимо увеличивать суточную норму при сильном потоотделении, значительных потерях организмом воды (жара, занятия спортом, рвота, диарея), при неумеренном употреблении алкоголя, нарушениях пищеварения (желудочно-кишечные заболевания, диабет и т.д.).

Возможные симтомы нехватки магния: ничем не объяснимое чувство тревоги, стресс, нарушение сердечного ритма, судороги мышц (особенно ночные судороги икроножных мышц), бессонница, депрессия, мышечное подергивание, покалывание в кончиках пальцев, головокружение, постоянное чувство усталости, приступы мигрени.

Поэтому, особенно в наше время, когда каждый подвержен стрессу, магний является особо важным минеральным веществом.

Магний является важнейшим внутриклеточным элементом и после ионов K^+ играет важную роль в поддержании осмотического давления внутри клеток. Магний в клетках организма служит активатором многих ферментных процессов: регулирует многие этапы синтеза белков, жирных кислот и липидов, синтез и распад нуклеиновых кислот, участвует в метаболизме углеводов (активирует ферменты окислительного фосфорилирования), активирует ферменты, участвующие в процессах минерализации костной ткани. Ионы Mg^{2+} вызывают ассоциацию рибосом, образуют комплексы с молекулами АТФ и АДФ, что способствует их активному гидролизу, сопровождающемуся выделением энергии.

$Mg^{2+} + АТФ^{4-} \rightarrow MgАТФ^{2-}$

$Mg^{2+} + АДФ^{3-} \rightarrow MgАДФ^{-}$

Содержание магния в сыворотке крови, является диагностическим тестом при ряде заболеваний (злокачественные новообразования, болезни почек, суставов). Содержание ионов Mg^{2+} в плазие крови строго постоянно, и составляет у взрослых 1,7-2,8 мг%. Магний содержится в крови в ионизированном состоянии (55-60%), связан с белками (≈30%), а 10-15% входит в состав комплексов с липидами, нуклеотидами (АТФ, АДФ).

В зеленых растениях ион Mg^{2+} входит в состав хлорофилла, обеспечивающего кумуляцию энергии.

В медицине применяется $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (магнезия, английская соль) в качестве слабительного, желчегонного и болеутоляющего средства при спазмах желчного пузыря. Раствор сернокислой магнезии используют при эклампсии, эпилепсии, хорее, тетании, бронхиальной астме, гипертонии.

Магнийорганические и кальцийорганические соединения – группа фармакологических общеукрепляющих средств.

Препараты магния нормализуют артериальное и внутричерепное давление, предотвращают судорожное сокращение мышц, снимают спаз-

мы сосудов, синдром хронической усталости, способствуют снижению холестерина в крови.

Оксид магния, MgO (жженная магнезия), основной карбонат магния $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot H_2O$ – применяют при повышенной кислотности желудочного сока.

Трисиликат магния, $2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot (H_2O)_n$ – адсорбирующее, обволакивающее и антацидное средство.

Опыты, проведенные венгерскими учеными на животных, показали, что недостаток магния в организме повышает предрасположенность к инфарктам. Одним собакам давали пищу, богатую солями этого элемента, другим – бедную. К концу эксперимента те собаки, в рационе которых было мало магния, "заработали" инфаркт миокарда.

Французские биологи считают, что магний поможет медикам в борьбе с таким серьезным недугом XXI в., как переутомление. Исследования показывают, что в крови уставших людей содержится меньше магния, чем у здоровых, а даже самые ничтожные отклонения «магниевой крови» от нормы не проходят бесследно.

Важно помнить, что в тех случаях, когда человек часто и по любому поводу раздражается, магний, содержащийся в организме, «сгорает». Вот почему у нервных, легко возбудимых людей нарушения работы сердечных мышц наблюдаются значительно чаще.

Кальций – элемент IIA-группы, IV периода ПСЭ, порядковый номер 20, атомная масса 40,08.

Выделен в 1808 г. Г. Дэви. Название происходит от лат. *calx* (известь).

Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2}$, валентность равна II, степень окисления +2 (CaO, $Ca(OH)_2$, $CaCl_2$). По распространенности в земной коре составляет 5-е место.

Биологическая роль. Кальций является важной составляющей частью организма, его общее содержание около 1,4% (1000 г на 70 кг массы тела). Основная его масса (~99%) сосредоточена в костях и зубах и лишь 1% содержится в других органах и тканях. В плазме крови человека содержание ионов Ca^{2+} составляет 2,5 ммоль/л, из которых 46% находится в свободном виде, 40% связаны с белками, а 14% – с лактатами, цитратами.

Суточная потребность организма взрослых в кальции 800-1200 мг и покрывается обычно за счет поступления пищи. Суточная потребность детей в кальции 420 мг. Значительное количество кальция содержится в молочных продуктах (сливки, молоко, сыр, творог), в меньших количествах в овощах (бобы, фасоль), орехах, рыбе, огородной зелени (петрушка, шпинат). Биоусвояемость кальция составляет 25-40%. В организм должен

поступать в определенном соотношении с фосфором. Оптимальным соотношением этих элементов принято считать 1 : 1,5 (Ca : P).

Катионы Ca^{2+}, входящие в состав плазмы крови и тканевых жидкостей, участвуют в поддержании гомеостаза (ионное равновесие, осмотическое давление в жидкостях организма), в регуляции сердечных сокращений и свертываемости крови. Связывание ионов Ca^{2+} цитратом натрия используют для предотвращения свертывания крови.

Кальций очень активен: доминирующее положение этого элемента в конкуренции с другими металлами и соединениями за активные участки белков определяется его химическими особенностями – наличием двух валентностей и сравнительно небольшим атомным радиусом, поэтому кальций может успешно конкурировать с радионуклидами и тяжелыми металлами на всех этапах метаболизма.

Ионы кальция Ca^{2+} участвуют в регуляции проницаемости клеточных мембран, электрогенезе нервной, мышечной, железистой тканей, в процессах синаптической передачи, молекулярном механизме сокращения мышц. Ионы кальция участвуют в процессе свертывания крови.

Главная роль в метаболизме кальция принадлежит костной ткани. В состав костного матрикса наряду с белком коллагеном входит устойчивая при pH = 7,4 форма фосфата кальция – гидроксифосфат кальция $Ca_5(PO_4)_3OH$. Образование $Ca_5(PO_4)_3OH$ происходит в остеобластах при pH=8,3:

$$Ca^{+2} + HPO_4^{2-} \rightleftarrows CaHPO_4 \text{ (тв)}$$

$$3CaHPO_4 + 2OH^- + 2Ca^{2+} \rightleftarrows Ca_4H(PO_4)_3 + 2H_2O$$

$$Ca_4H(PO_4)_3 + 2OH^- + 2Ca^{2+} \rightleftarrows Ca_5(PO_4)_3OH + H_2O$$

В ряду $CaHPO_4 \rightarrow Ca_4H(PO_4)_3 \rightarrow Ca_5(PO_4)_3OH$ растворимость уменьшается, что способствует образованию последнего соединения. $K_s(Ca_5(PO_4)_3OH) = 1{,}6 \cdot 10^{-58}$

В костную ткань входят в небольшом количестве магний ($Mg_5(PO_4)_3F$), фтор (в зубной ткани обязательный компонент $Ca_5(PO_4)_3F$, $CaCO_3$, $CaSO_4$), кальций, связанный с органическими кислотами. Костная поверхность организма около 2000 км^2, поддерживает концентрацию ионов Ca^{2+} в биологических жидкостях на постоянном уровне. Клетки костной ткани могут ускорять либо отложение (остеобласты), либо растворение (остеокласты) минеральных компонентов.

Высокая концентрация свободного ионизированного кальция в плазме (гиперкальциемия) приводит к отложению его солей в почках – кальцификация почечных канальцев, угнетает нервно-мышечную возбудимость поперечно-полостаой и гладкой мускулатуры, может вызвать внезапную остановку сердца. Для лечения гиперкальциемии назначают

внутрь фосфат натрия, который в просвете кишечника связывает Ca^{2+} в фосфат кальция, не всасывающийся в кровь и удаляет его из организма.

При низких концентрациях ионов Ca^{2+} в крови (гипокальциемия) развивается повышенная нервно-мышечная возбудимость, судороги. Гипокальциемию лечат витамином D, который стимулирует всасывание кальция из желудочно-кишечного тракта, кальцийсодержащими препаратами (глюконат кальция).

Токсическое действие кальция проявляется только при длительном приеме. Отравление может наступить при регулярном потреблении более 2,5 г кальция в сутки.

В медицине широко применяются многие препараты кальция. Так, $CaCl_2$, глюконат и лактат кальция применяют при аллергических заболеваниях и осложнениях, связанных с усиленным выведением кальция из организма, отравлениях солями магния, фтористой кислоты и др.; CaO – в санитарии и гигиене как дезинфицирующее средство; $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипс) и $2CaSO_4 \cdot H_2O$ (алебастр или полуводный гипс) – при наложении гипсовых повязок; осажденный $CaCO_3$ усиливает секрецию желудочного сока, входит в состав зубных порошков; глицерофосфат кальция – как общеукрепляющее средство; искусственные радиоактивные изотопы кальция в медико-биологических исследованиях при изучении кальциевого рбмена.

Для эффективного усвоения кальция из желудочно-кишечного тракта необходим витамин D_3. Железо, некоторые антибиотики, такие как пенициллин и неомицин, могут способствовать усвоению кальция. Кальций усваивается лучше, если принимать его не натощак, а после легкой еды. Кофе увеличивает выделение кальция почками. Стресс и иммобилизация могут уменьшить способность усваивать кальций из желудочно-кишечного тракта.

Железо – элемент VIII-Б группы, 4-го периода ПСЭ, порядковый номер 26, атомная масса 55,85.

Железо высокой чистоты — это блестящий серебристо-серый, пластичный металл, хорошо поддающийся различным способам механичской обработки.

Электронная конфигурация: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \underline{3d^{\,6} 4s^2}$. Так как число валентных электронов равно восьми, то высшая положительная степень окисления атома железа должна быть равна +8, однако, таких соединений неизвестно, но известны соли железной кислоты $H_2\overset{+6}{Fe}O_4$, например K_2FeO_4. Наиболее характерные степени окисления +2 и +3 ($\overset{+2}{Fe}O, \overset{+3}{Fe_2}O_3$).

Железо – металл средний активности. В природе встречается в виде многочисленных минералов, но встречается и самородное железо (космического или земного происхождения). В земной коре железо распространено достаточно широко — на его долю приходится около 4,1% массы земной коры (4-е место среди всех элементов, 2-е среди металлов). В морской воде $1 \cdot 10^{-5}$–$1 \cdot 10^{-8}$% железа. Железо – составная часть гемоглобина.

Биологическая роль. В организме взрослого человека содержится около 5 г железа, из которых две трети этой массы входит в состав гемоглобина. Считается, что оптимальная интенсивность поступления железа составляет 10-20 мг/сутки. Наиболее богаты им печень, мясо, яйца, бобовые, хлеб, крупы, свекла. Суточная потребность человека в железе зависит от возраста, пола и составляет: дети – от 4 до 18 мг, взрослые мужчины – 10 мг, взрослые женщины – 18 мг, беременные женщины во второй половине беременности – 33 мг. У женщин потребность выше, чем у мужчин. Если поступление этого элемента в организме будет менее 1 мг/сутки, то может развиться дефицит железа. Порог токсичности железа составляет 200 мг/сутки.

Важная биологическая роль железа была установлена еще в 18 веке.

Основной функцией железа в организме является перенос кислорода и участие в окислительных процессах (посредством десятков железосодержащих ферментов). Железо входит в состав гемоглобина, миоглобина, цитохромов, пероксидазы, каталазы. Много железа содержится в клетках мозга. Гемоглобин обеспечивает внешнее дыхание, являясь переносчиком кислорода от легких к тканям. Миоглобин, цитохромы, каталаза обеспечивают клеточное дыхание.

Гемоглобин состоит из белковой части молекулы – глобина и гема – комплексного соединения железа(II) с порфирином. Координационное число железа(II) равно шести: четыре связи с азотом порфирина, одна – с азотом гистидина глобина и еще одна – с кислородом. Именно железо придает молекуле гемоглобина уникальное свойство – способность захватывать молекулярный кислород. Превращение гемоглобина в оксигемоглобин происходит без изменения степени окисления железа.

Присоединение кислорода сопровождается отщеплением протона и образуется оксигемоглобин, при этом имеет место равновесие:

$$HHb + O_2 \rightleftarrows HbO_2^- + H^+$$

При поступлении бедной кислородом венозной крови в легкие, где парциальное давление O_2 большое (~ до 20 кПа), его растворимость увеличивается и равновесие смещается в сторону образования оксигемоглобина. Смещению данного равновесия вправо способствует и повышенное значение pH (~ 7,5), поэтому дезоксигемоглобин до 97% насыщается кислородом. В капиллярах парциальное давление кислорода снижается до

5 кПа, а pH снижается до 7,2, поэтому равновесие смещается влево, и оттекающая кровь насыщена кислородом лишь на 65%.

Значительная часть железа содержится в мышечном белке – миоглобине, который тоже содержит комплекс железа(II) с порфирином и способен обратимо связывать кислород. Легкостью перехода без изменения координационного числа $Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+}$ можно объяснить существование более 50 редоксферментов с железом в активном центре. Железосодержащие белки выполняют различные функции: гемоглобин транспортирует кислород, миоглобин запасает его в связанном виде, цитохром-С-оксидаза восстанавливает кислород до воды, в переносе электронов участвуют цитохромы В и С: каталаза ускоряет разложение H_2O_2 (пероксида водорода), пероксидаза – окисление субстрата пероксидом водорода. Цитохромы – группа внутриклеточных железосодержащих белков, участвующих в окислительно-восстановительных процессах, но, в отличие от гемоглобина и миоглобина, степень окисления железа $Fe^{3+} \rightleftarrows Fe^{2+}$ в них обратимо изменяется в связи с переносом электронов в аэробных условиях. Как и в гемоглобине железо является комплексообразователем в порфириновых циклах цитохромов, которые переносят электроны от молекул субстрата к кислороду.

К геминовым ферментам относят также каталазу и пероксидазу, в которых роль комплексообразователя выполняют ионы Fe^{3+}. Эти ферменты играют защитную роль, предохраняют клетки и ткани от вредного действия пероксида водорода, образующегося, в результате биохимического окисления и являющегося токсичным веществом:

$$CatFe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow CatFe^{2+} \cdot H_2O_2$$

$$CatFe^{2+} \cdot H_2O_2 + H_2O_2 \rightarrow CatFe^{2+} + 2H_2O + O_2$$

Пероксидаза разрушает H_2O_2 путем переноса атомов водорода с субстрата на пероксид.

20-25% железа в организме является резервным и входит в состав соединений, не содержащих гема (ферритин, трансферрин и др.).

Ферритин растворимый белок, резервная форма Fe(III) в тканях. Главной функцией трансферрина является транспорт железа, всосавшегося из кровеносного русла, в ткани. Всасывание железа через слизистую кишечника регулируется степенью насыщения железом трансферрина крови. При переносе железа из трансферрина в гем ион Fe^{3+} восстанавливается в Fe^{2+}.

Круговорот железа в организме человека представлен на рис. 5, а схема метаболизма железа представлена на рис 6.

Резервное железо содержится в печени, селезенке, почках, костном мозге, в сыворотке крови. Основным депо железа является печень.

При недостатке железа в организме человека развивается железодефицитная анемия.

В медицине в качестве лекарственных препаратов применяют хлорид железа(II), сульфат железа(II), но более эффективны бионеорганические комплексы железа с сахарами, никотинамидом и другими органическими веществами.

Аскорбинат железа(II), лактат железа(II), глицерофосфат железа(III), сульфат железа(II) – $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, ферроплекс, гематоген, гемостимулин, сироп алоэ с железом, ферроцерон, ферковен – препараты на основе железа, применяемые для лечения железодефицитных анемий различной этиологии.

Гексагидрат хлорида железа(III) – $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ – кровеостанавливающее средство. Радиоактивные изотопы железа используют для диагностики анемий.

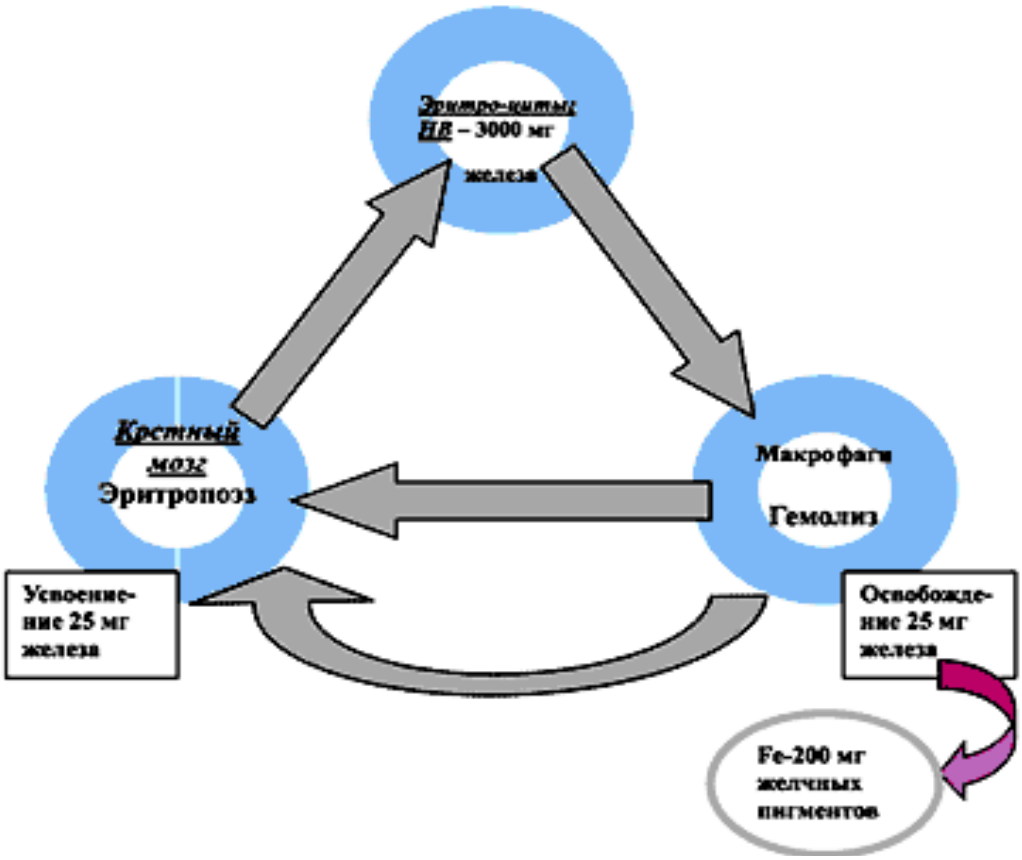


Рис. 5. Круговорот железа в организме

Для лечения железодефицитной анемии с древних времен до настоящего времени применяют «железное вино», которое получают настаиванием виноградного вина на железных опилках. Очевидно, что железо растворяется в вине с образованием комплексных соединений с природными органическими веществами, которые и обеспечивают терапевтический эффект.

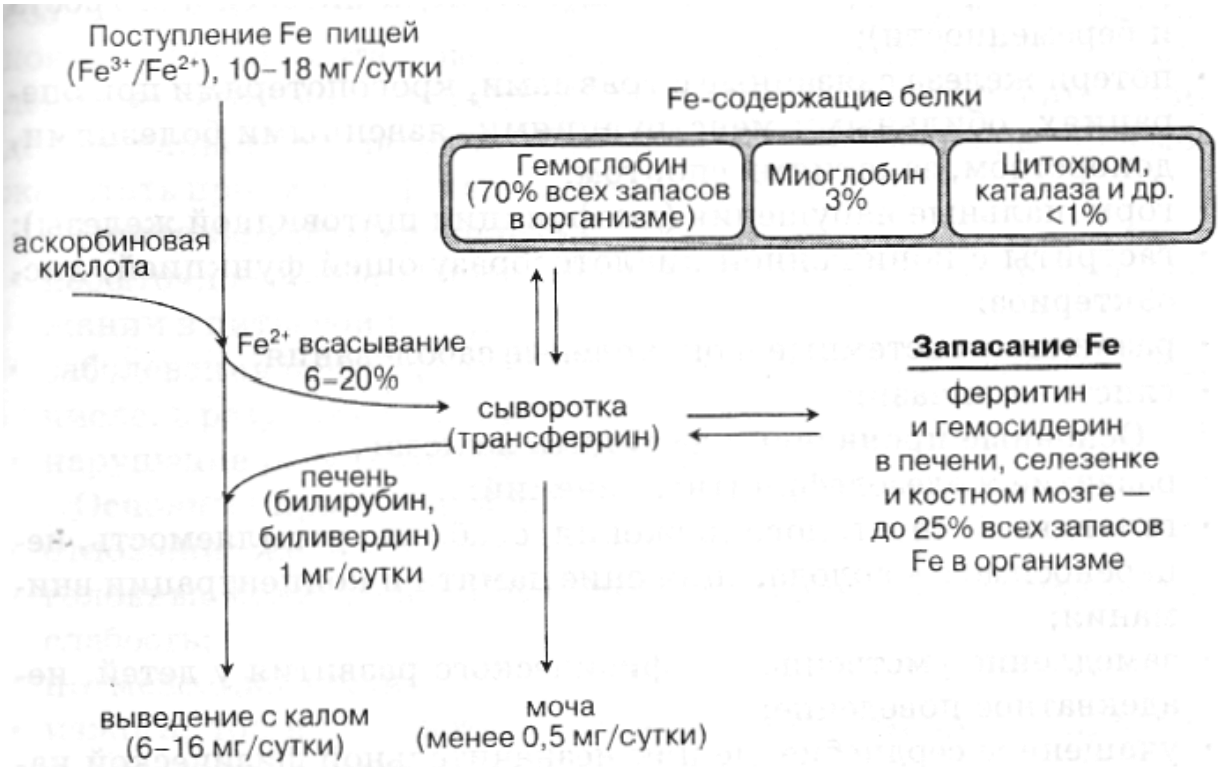


Рис. 6. Обмен железа в организме человека

Кобальт – элемент VIII-Б группы, 4-го периода ПСЭ, порядковй номер 27, атомная масса 58,93.

Открыт в 1735 г. Брандтом, название от немецкого "*Kobold*" (домовой, гном).

Электронная конфигурация: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^{\,7} 4s^2}$. Характерная степень окисления +2 (CoO), координационное число равно 6 и 4. Степень окисления +3 кобальт проявляет в катионных $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, анионных $[CoF_6]^{3-}$ и нейтральных комплексах, координационное число равно 6. Бинарные соединения и соли для Co(III) нехарактерны.

Биологическая роль. Кобальт является жизненно необходимым элементом для человека и для животных.

В организме взрослого человека содержится 1,5 мг кобальта, из которых в печени 0,11 мг, скелетных мышцах – 0,20 мг, костях – 0,28 мг, волосах – 0,31 мг, жировой ткани – 0,36 мг. Оптимальная интенсивность поступления кобальта в организм человека составляет 20-50 мкг/сутки.

Кобальт в организме в основном содержится в витамине B_{12}, который является сложным макроциклическим азотсодержащим органическим комплексом Co^{3+} (координационное число равно 6).

Витамин B_{12} необходим для нормального кроветворения и созревания эритроцитов (эритропоэз), синтеза аминокислот, белков, РНК, ДНК и

др. соединений. Установлено, что аналоги цианокобаламина (B_{12}) являются активаторами – кофакторами различных ферментов, участвующих в эритропоэзе. Недостаток кофакторов проявляется в дефиците гемоглобина и эритроцитов. Дефицит витамина B_{12} приводит к тяжелому заболеванию – злокачественной анемии (малокровии).

Известно, что при введении кобальта в костный мозг увеличивается образование молодых эритроцитов и гемоглобина, однако для этого необходимо наличие достаточного количества железа.

Витамин B_{12} обладает способностью восстанавливать –S–S-группы, участвующие в процессах блокирования и утилизации токсических элементов.

Под влиянием кобальта активизируется костная и мышечная фосфотаза, карбоксилаза, каталаза и многие пептидазы.

Растения и животные не могут синтезировать витамин B_{12}, его вырабатывают некоторые виды бактерий, которые имеются в желудочно-кишечном тракте человека, они синтезируют достаточное количество витамина B_{12}.

В организм кобальт поступает с пищей. Особенно много кобальта в печени, молоке, красной свекле, редиске, зеленом луке, капусте, петрушке, салате и чесноке.

Токсическая доза для человека: 500 мг.

Летальная доза: данные отсутствуют.

В медицине применяют витамин B_{12}, хлорид кобальта(II) в виде 20%-ного раствора используется при лечении гипертонии. Радиоактивные изотопы кобальта применятся в радиоизотопной диагностике и для лучевой терапии (Co-60). Сейчас во всем мире для облучения пораженных раком тканей применяют (в тех случаях, когда такое лечение вообще возможно) радиоактивный изотоп кобальта – ^{60}Co, дающий наиболее однородное излучение. В аппарате для облучения глубокозалегающих злокачественных опухолей, «кобальтовой пушке» ГУТ-400 (гамма-установка терапевтическая), количество кобальта-60 соответствует по своей активности 400 г радия. Это очень большая величина, такого количества радия нет ни в одной лаборатории. Но именно высокая активность ^{60}Co позволяет предпринимать попытки лечения опухолей, расположенных в глубине организма больного.

Марганец – элемент VIIБ-группы, 4-го периода ПСЭ, порядковй номер 25, атомная масса 54,94.

Впервые открыт Ю. Ганом в 1774 г. (В 1774 г. шведский химик К. Шееле показал, что в руде содержится неизвестный металл. Он послал образцы руды своему другу химику Ю. Гану, который, нагревая в печке пиролюзит с углем, получил металлический марганец). В начале 19 в. для

него было принято название «манганум» (от немецкого Manganerz — марганцевая руда).

Марганец — 14-й элемент по распространённости на Земле, а после железа — второй тяжёлый металл, содержащийся в земной коре (0,03 % от общего числа атомов земной коры). Сопутствует железу во многих его рудах, однако встречаются и самостоятельные месторождения марганца.

Электронная конфигурация: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^5 4s^2}$. Для марганца характерны степени окисления: +2, +3, +4, +6, +7 (например, $\overset{+2}{Mn}O, \overset{+3}{Mn}_2O_3, \overset{+4}{Mn}O_2, \overset{+6}{Mn}O_3, \overset{+7}{Mn}_2O_7$). В соединениях кислородного и солевого характера устойчивыми являются степени окисления марганца +2, +4, +7. В промежуточной степени окисления (+4) соединения марганца проявляют амфотерность.

В медицинской практике используются соединения марганца(II) и марганца(VII).

В опыте *in vitro* Mn^{2+} проявляет восстановительные свойства, а в *in vivo* его восстановительные свойства выражены слабо. Устойчивые биокомплексы Mn^{2+} *in vivo* стабилизируют эту степень окисления.

Кислородные соединения марганца в высших степенях окисления в организме не существуют, вследствие высокой окислительной способности, поэтому в организме человека марганец присутствует в виде ионов Mn^{2+} или его комплексов с белками, нуклеиновыми кислотами и аминокислотами.

Биологическая роль. Марганец является эссенциальным элементом для человека и животных, его незначительные количества имеются во всех растительных и животных организмах. Его нет только в белке куриного яйца и очень мало – в молоке. В организме человека содержится около 12 мг марганца, 43% этого количества находится в костях, остальное в мягких тканях.

Среднесуточная потребность в марганце человека составляет 2,5-5 мг. Биоусвояемость марганца невысока и составляет 3-5%. Много марганца содержится в ржаном хлебе, пшеничных и рисовых отрубях, сое, горохе, картофеле, свекле, помидорах, чернике и в некоторых лекарственных растениях (багульник, эвкалипт, лапчатка, вахта трехлистная).

Марганец является хорошим комплексообразователем с кислород- и азотсодержащими лигандами, координационное число равно 6. Активно участвует в процессе биохимического окисления за счет изменения степени окисления. Доказано участие марганца в важных физиологических процессах: кроветворении, формировании костной ткани, размножении, росте, белковом, углеводном и жировом обменах,

тканевом дыхании; он повышает защитные функции организма, стабилизирует структуру нуклеиновых кислот, участвует в синтезе РНК, влияет на синтез витаминов С и B_1.

Свое влияние на эти функции марганец осуществляет через связь с ферментами, гормонами и витаминами. Так, марганец либо входит в состав ферментов, либо служит их активатором, т.е. биологическая функция ионов Mn^{2+} состоит в регуляции активности ферментов (трансфераз, гидролаз, изомераз, липаз). Марганец входит в состав многих металлоферментов, например, дегидрогеназ, изолимонной и яблочной кислот, декарбоксилазы пировиноградной кислоты, без которых не может работать цикл кребса – один из важнейших биохимических циклов любой живой клетки, вырабатывающий энергию и запасающий ее в АТФ.

Марганец влияет на деятельность надпочечников, влияет на регуляцию артериального давления, установлено его влияние на деятельность щитовидной железы. Марганец также влияет на содержание витамина B_1, аскорбиновой кислоты, витаминов Е, А.

Токсическая доза для человека – 40 мг/день. ПДК в расчете на марганец для воздуха 0,03 мг/м^3.

В медицине в качестве антисептического средства широко применяют перманганат калия ($KMnO_4$), в виде водных растворов для полосканий, спринцеваний, смазывания язвенных и ожоговых поверхностей, промывания мочевого пузыря и мочевыводящих путей. Массовая доля $KMnO_4$ в применяемых водных растворах равна от 0,01 до 5%. В качестве кровоостанавливающего средства применяют 5%-ный раствор $KMnO_4$. При лечении малокровия используют сульфат и хлорид марганца(II). Радиоактивные изотопы марганца применяют в исследовательских целях.

Молибден – элемент VIБ-группы, 5-го периода ПСЭ, порядковый номер 42. Атомная масса 95,94.

Молибден открыл в 1778 г. К. Шееле, выделивший молибденовую кислоту. В 1790 г. П. Гьельм впервые выделил металлический молибден, который был загрязнен углеродом и карбидом молибдена. Чистый металл получил Й. Берцелиус в 1817 г. Название этого элемента происходит от латинского слова *molybdaena*, которым в средние века называли все минералы, способные оставлять след на бумаге.

Электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^5 5s^1}$. Молибден проявляет в соединениях переменные степени окисления: +2 ($MoCl_2$), +3($MoBr_3$); +4($MoBr_4$); +5($MoCl_5$); +6(Na_2MoO_4). Наиболее устойчивыми являются соединения в степени окисления +5 и особенно +6. В отличие от соединений хрома (VI), которые являются сильными окислителями, соединения молибдена(VI) проявляют окислительные свойства только с

наиболее сильными восстановителями, например с водородом, в момент выделения.

Биологическая роль. В организме взрослого человека содержится около 9 мг молибдена, из них 5 мг – в костях, 2 мг – в печени. Суточная потребность 0,075-0,250 мг.

Среднее содержание молибдена в плазме крови составляет 0,3–1,2 мкг/л. Общебиологическая роль молибдена обусловлена тем, что молибденсодержащие ферменты (например, нитрогеназа) участвуют в процессе мягкой фиксации азота воздуха, они катализируют процесс превращения молекулярного азота в аммиак и другие азотсодержащие продукты.

В крови преобладает Mo(VI). В биокомплексах молибден образует связь прежде всего с карбоксильной, гидроксильной и тиольными группами биолигандов. Молибден образует устойчивые оксокомплексы $[MoO(оксалат)(H_2O)_2O_2]^{2-}$ или $[MoO_3(OH)_2]$ и, поэтому, очевидно, входит в состав ферментов, обеспечивающих перенос оксогрупп. Атомы молибдена также склонны образовывать между собой кислород- или кислородсодержащие мостики Mo–O–Mo, Mo–S–Mo, а также ковалентную связь с другими металлами. Эта способность молибдена реализуется в ферментах, например, в нитрогеназе, содержащей в активном центре ионы железа и молибдена одновременно.

Молибден входит в состав ряда ферментов альдегидоксидаза, сульфитоксидаза, ксантиноксидаза, ксантиндегидрогеназа и др., которые катализируют окислительно-восстановительные реакции. В частности, ксантиноксидаза (КОКС) катализирует окисление ксантина кислородом в мочевую кислоту:

$$\text{Ксантин} + O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{КОКС}} \text{Мочевая кислота} + H_2O_2$$

В условиях повышенного содержания молибдена во внешней среде наблюдается увеличение синтеза фермента ксантиноксидазы, что является причиной эндемической подагры, возникающей за счет увеличения содержания мочевой кислоты как продукта пуринового обмена.

Имеются сведения, что молибден играет важную роль в процессе включения фтора в зубную эмаль.

Токсическая доза для человека: 5 мг.

Летальная доза: 50 мг.

В медицине в диагностических целях применяют радиоизотопы молибдена; изучают эффективность тетрамолибдата аммония в терапии новообразований головного мозга и при мужском бесплодии.

Медь – элемент IБ-группы, 4-го периода ПСЭ, порядковый номер 29, атомная масса 63,55.

Медь – один из первых металлов, ставших известными человеку. Считают, что медь начали использовать около 5000 лет до н.э. Латинское

название меди происходит от названия острова Кипра (Cuprus), где в древности добывали медную руду; однозначного объяснения происхождения этого слова в русском языке нет.

Редко медь встречается в самородном виде. Известно 170 медьсодержащих минералов, из которых 17 используются в промышленных масштабах. Главное применение металла – в качестве проводника электрического тока.

Электронная конфигурация: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^{10} 4s^1}$ (за счет «проскока» 1 электрона с 4*s* подуровня на 3*d* подуровень). В соединениях медь проявляет, как правило, степень окисления +1 (Cu_2O) и +2 (CuO). Валентность соответственно I и II. Cu_2O проявляет основные свойства (CuOH – неустойчив), а CuO и $Cu(OH)_2$ проявляют слабые амфотерные свойства.

Катионы Cu^+ склонны к окислительно-восстановительной дисмутации: $2Cu^+ \rightleftarrows Cu + Cu^{2+}$. Катион Cu^{2+} – достаточно сильный окислитель.

Катионы меди сильные комплексообразователи и особенно с лигандами содержащими карбоксильную ($–COO^–$), амино- ($–NH_2$), циано- ($-CN^–$) и тиольную (–SH) группы. За счет реакции с тиольными группами белков катионы меди(II) инактивируют ферменты и разрушают нативную конформацию белка на этом основано их антимикробное действие.

Биологическая роль. Всего в организме среднего человека (масса тела 70 кг) содержится 72 мг меди, в основном в мышцах, коже, костях, печени, головном мозге, крови (1,01 мг/л). В крови медь связывается с сывороточным альбумином (12-17%), аминокислотами – гистидином, треонином, глутамином (10-15%), транспортным транскуприном (12-14%) и церулоплазмином (до 60-65%).

Оптимальная интенсивность поступления меди в организм взрослых составляет 2-3 мг/сутки, детей – 1,0 мг. В организм медь поступает с пищей. Поступая с пищей, медь всасывается в кишечнике, связывается с белком сыворотки крови — альбумином, затем поглощается печенью, откуда в составе белка церулоплазмина возвращается в кровь и доставляется к органам и тканям. Много меди содержится в говяжей печени, морских продуктах, бобовых, капусте, картофеле, крапиве, кукурузе, шпинате, яблоках, какао-бобах, землянике, клубнике, клюкве.

Это интересно! *Недавние опросы показали, что лишь 25% населения потребляет достаточно меди, большинство получают только 50-60% рекомендуемого ежедневного количества. Вегетарианцы могут испытывать нехватку меди, а растущее потребление подсластителей с высоким содержанием фруктозы усиливает этот дефицит. Молочная и некоторые виды мясной диеты, на которой так любят сидеть желающие похудеть, также истощают запасы меди в организме.*

Ион меди служит катализатором и характеризуется высокой

специфичностью. В связи с тем, что медь легко переходит из одного валентного состояния в другое, она обладает ярко выраженными метаболическими функциями, а также на все виды обмена веществ (белков, жиров и углеводов).

Всего в организме обнаружено около 30 медьсодержащих ферментов. Достаточно хорошо изучена роль меди в окислительных ферментах. Большинство медьпротеидов представляют собой комплексные соединения, содержащие порфириновые циклы, как и в железопротеидах. Так, в составе цитохромоксидазы (ЦХО), участвующей в тканевом дыхании, в каждой субединице фермента содержится одна группа гема и два атома меди, взаимодействуя с кислородом они передают электроны с субстрата на кислород, одновременно происходит превращение Cu^{+} в Cu^{2+} и восстановление кислорода в H_2O и H_2O_2.

$$2[Fe^{2+}ЦХОCu^{+}] + O_2 + 4H^{+} \rightarrow 2[Fe^{3+}ЦХОCu^{2+}] + 2H_2O$$

К группе окислительных ферментов относится и церулоплазмин [$ЦПCu^{2+}$]. Он служит резервуаром меди в организме, выполняет транспортную функцию (обеспечивает выведение избытка меди из организма) и катализирует окисление Fe^{2+} в Fe^{3+}, участвуя в кроветворении:

$$Fe^{2+} + [ЦПCu^{2+}] \rightarrow Fe^{3+} + [ЦПCu^{+}]$$

Восстановленная форма церулоплазмина катализирует (подобно ЦХО) восстановление молекулярного кислорода.

Фермент супероксиддисмутаза [$СОДCu^{2+}$] выполняет также очень важную функцию в организме, ускоряя реакцию разложения супероксид-иона $\bullet O_2^-$, возникающую при свободнорадикальном окислении веществ в клетке:

$$[СОДCu^{2+}] + \bullet O_2^- = [СОДCu^{+}] + O_2$$

$$[СОДCu^{+}] + \bullet O_2^- + 2H^{+} = [СОДCu^{2+}] + H_2O_2$$

У моллюсков и членистоногих кислород переносится гемоцианином [$ГЦCu^{+}$], который в отличие от гемоглобина содержится только в плазме. В процессе связывания и освобождения кислорода происходит изменение степени окисления меди, чем и объясняется голубой цвет крови у этих организмов:

$$[ГЦCu^{+}] + O_2 \rightleftarrows [ГЦCu^{2+}]O_2 + e$$

бесцветная форма — синяя форма

Доказано, что медь влияет на действие витаминов А, Е, Р. Очень важным является влияние меди на активизацию иммунитета в организме. Механизм положительного действия меди связано с окислением токсинов, усилением действия антибиотиков. Ионы меди повышают эффективность действия ряда лекарств в результате образования с ними комплексов, проникающих через клеточные мембраны.

Доказано ростостимулирующее действие меди, которое обусловлено ее активизирующим влиянием на окислительные ферментные процессы в

организме. Снижение процессов тканевого дыхания, вызванное снижением содержания меди, является наиболее вероятной причиной торможения роста.

Недостаточность меди приводит также к нарушению остеогенеза, к изменениям скелета, аналогичным при рахите.

Токсическая доза для человека: более 250 мг. ПДК для аэрозолей меди составляет 1 мг/м^3, для питьевой воды – 1,0 мг/л. Однако, на сегодня не зарегистрировано ни одного случая в медицинской практике отравления медью в мире, не смотря на более чем тысячелетнюю историю использования медной посуды.

В медицине в качестве противомикробного и прижигающего средства применяют сульфат меди(II). Препараты различных солей меди используют наружно для промываний и спринцеваний; в виде мазей при воспалительных процессах слизистых оболочек; в физиотерапии. Медьсодержащие препараты используются в лечении и профилактике заболеваний опорно-двигательного аппарата, гипотиреоза. В качестве средства контрацепции широко применяется медная внутриматочная спираль.

Пентагидрат сульфата меди – $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – антисептическое, противовоспалительное, вяжущее, прижигающее средство применяется при лечении глазных и кожных заболеваний. Пентагидрат цитрата меди – $Cu(C_6H_4O_7) \cdot 5H_2O$ – антисептическое, противовоспалительное средство применяется при лечении глазных заболеваний. Купир – $CuCl_2 \cdot 2B_6$ – при активации процессов кроветворения, при лечении туберкулеза, гепатита.

Некоторые соединения меди могут быть токсичны при превышении ПДК в пище и воде. Содержание меди в питьевой воде не должно превышать 2 мг/л (средняя величина за период из 14 суток), однако недостаток меди в питьевой воде также нежелателен. Всемирная Организация Здравоохранения (ВОЗ) сформулировала в 1998 году это правило так: "Риски для здоровья человека от недостатка меди в организме многократно выше, чем риски от ее избытка". В 2003 году в результате интенсивных исследований ВОЗ пересмотрела прежние оценки токсичности меди. Было признано, что медь не является причиной расстройств пищеварительного тракта.

Существовали опасения, что гепатоцеребральная дистрофия (болезнь Вильсона — Коновалова) сопровождается накоплением меди в организме, так как она не выделяется печень в желчь. Эта болезнь вызывает повреждение мозга и печени. Однако причинно-следственная связь между возникновением заболевания и приемом меди внутрь подтверждения не нашла. Установлена лишь повышенная чуствительность лиц, в отношении которых диагностировано это заболевание к повышенному содержанию меди в пище и воде. Общее число лиц, пораженных заболеванием, например, в США, составляет ок. 35000 человек, т.е. 0,01% от общего числа водопользователей.

Системные исследования бактерицидных свойств меди ведутся уже более 50

лет в разных странах мира. Агенство по охране окружающей среды США (US EPA) в 2008 году после длительных испытаний зарегистрировало медь, как материал, обладающий бактерицидными свойствами. Доказано, что медь подавляет рост супермикробов MRSA (метицилин-резистентный штамм стафилококка золотистого), аэробных микробов, способствующих обрастанию биопленкой внутренних стенок питьевых пластиковых и стальных трубопроводов.

Цинк – элемент IIБ-группы, 4-го периода ПСЭ, порядковый номер 30, атомная масса 65,38, синевато-белый металл.

Сплав цинка с медью — латунь был известен ещё древним грекам и египтянам. Чистый цинк долгое время не удавалось выделить. В 1746 А. С. Маргграф разработал способ получения металла прокаливанием смеси его окиси с углём без доступа воздуха в глиняных огнеупорных ретортах с последующей конденсацией паров цинка в холодильниках. Латинское *zincum* переводится как «белый налет».

Электронная конфигурация: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^{10} 4s^2}$. Поскольку валентные возможности определяются ионизацией $4s^2$ электронов, то цинк имеет постоянную валентность равную двум и степень окисления +2 (ZnO, $Zn(OH)_2$, $ZnCl_2$), что и обуславливает содержание цинка в ферментах, катализирующих процессы гидролиза.

Цинк активный комплексообразователь, координационное число равно 4 и 6.

Биологическая роль. В организме человека содержится цинка 2-3 г. Наиболее высокую концентрацию цинка отмечают в предстательной железе. Цинк содержится в железах внутренней секреции, в мышцах, в крови, печени. Суточная потребность взрослых в цинке составляет 10-15 мг, детей – 5 мг. Поступает в организм с продуктами питания, особенно много его содержится в говядине, печени, морских продуктах (устрицы, моллюски, сельдь), пшеничных зародышах, рисовых отрубях, овсяной муке, моркови, горохе, луке, шпинате, орехах. Депонируется цинк в печени.

Содержание цинка в цельной крови 0,8-0,9 г, из которых в сыворотке – 12%, в лейкоцитах – 3%, в эритроцитах – 85%.

Цинк физиологически незаменимый элемент, роль его в организме человека очень разнообразна и достаточно хорошо изучена.

Цинк оказывает влияние на основные жизненные процессы: кроветворение, размножение, рост и развитие, обмен углеводов, жиров и белков, окислительно-восстановительные и энергетические процессы. Цинк входит в состав более 100 ферментов: карбоангидразы, карбоксипептидазы, щелочной фосфатазы и др., без которых не возможен гидролиз белков, полисахаридов. липидов, АТФ и т.д.

Высокое содержание цинка в эритроцитах объясняется тем, что большая часть его входит в состав карбоангидраы, участвующей в газообмене и тканевом дыхании. Карбоангидраза катализирует реакции:

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

$$OH^- + CO_2 \rightleftarrows HCO_3^-$$

Предполагается участие цинка в окислительном фосфорилировании, которое происходит в митохондриях.

Велико влияние цинка на углеводный обмен. Взаимодействие цинка с инсулином приводит к стабилизации молекулы инсулина, активации его гипогликемического действия, к угнетению процесса энзиматического разрушения инсулина в тканях. Цинк активизирует биосинтез витаминов С и В. Установлено его стимулирующее влияние на фагоцитарную активность лейкоцитов, он активирует процесс гемоглобинообразования.

Карбоксипептидазы, содержащие Zn^{2+}, катализируют гидролиз пептидов с образованием свободных аминокислот. Например:

Пептидил-L-лизин + $H_2O \rightarrow$ пептид + L-лизин

Цинк способствует всасыванию витамина Е, играет немаловажную роль в переработке организмом алкоголя, поэтому его недостаток может повышать предрасположенность к алкоголизму (особенно у детей и подростков).

Цинк необходим для поддержания кожи в нормальном состоянии, роста волос и ногтей, а также при заживлении ран.

Особенно нуждаются в цинке дети, так как он регулирует рост человека, влияет на умственное и физическое развитие, играет большую роль в синтезе гормонов.

К частым причинам развития недостаточности цинка у взрослых относятся:

- заболевания кишечника, печени, почек;
- хронические стрессы, курение, алкоголизм, наркомания;
- прием некоторых лекарственных препаратов (противозачаточные, антацидные средства, стероиды, антигистаминные препараты, лучевая терапия;
- производственные и бытовые интоксикации (например, тяжелые металлы, пестициды), несбалансированное питание (например, вегетарианство).

Токсическая доза для человека составляет 600 мг/день. На промышленных предприятиях, где используются цинк и его соединения, возможны острые и хронические отравления (профессиональная вредность). ПДК в воздухе рабочей зоны для оксида цинка составляет 0,5 мг/м^3.

В медицине еще со времен Парацельса в фармакопее значатся глазные капли (0,25% раствор $ZnSO_4$), с давних времен в качестве присыпки применяется стеарат цинка. Фенолсульфонат цинка – хороший антисептик. Суспензия, в которую входит инсулин, протамин и хлорид цинка – эффективное средство против диабета.

В последние годы соединения цинка (глюконат, аспарагинат, пиколинат и др.) широко стали применяться в дерматологии, при лечении иммунодефицитных состояний.

Гептагидрат сульфата цинка $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – антисептическое средство, применяется в глазной практике, при лечении ЛОР-заболеваний, в урологии и гинекологии. Оксид цинка ZnO применяется наружно в виде присыпок, паст, мазей. Цинк-инсулин – препарат для лечения сахарного диабета.

Хлорид цинка $ZnCl_2$ используется в качестве прижигающего средства в стоматологии.

В диагностических целях применяют радиоизотопы цинка.

Ферменты, в которых ионы различных «металлов жизни» выполняют сходные функции, представлены в табл.8.

Таблица 8

Фермент	Микроэлементы, активирующие фермент
Карбоксилаза	Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}
Полипептидаза	Zn^{2+}, Co^{2+}
Лецитиназа	Zn^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}
Аргиназа	Co^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}

Краткая суммарная информация о важнейших биогенных элементах представлена в табл.9.

Таблица 9

Жизненно необходимые химические элементы и их биологическая роль

Элемент	Краткая химическая характеристика	Содержание в организме	Биологическая роль
1	2	3	4
Водород (H)	*s*-элемент, в природных соединениях проявляет СО +1, с элементами-органогенами образует только ковалентные связи, ион H^+– активный ком-	9,7%. Связан полярной ковалентной связью с другими биогенными элементами или в виде свободного H^+.	Органогенный макроэлемент; в связанном виде ОВ-свойств не проявляет, H^+ – активный участник ОВР, не изменяет СО, но способствует пре-

	плексообразователь, носитель кислотных свойств, атомы Н сильнополярных связей О–Н, N–Н образуют водородные связи		вращению биосубстратов
Кислород (О)	*p*-элемент, имеет высокую электроотрицательность, в связи с чем образует полярные связи с другими элементами; окислитель; молекула имеет структуру бирадикала; малоактивный лиганд; плохо растворим в плазме крови	62,4%, в 1 литре плазмы растворено 5 мл кислорода, в виде оксигемоглобина 1 литр крови переносит 250 мл кислорода; кислородсодержащие соединения	Органогенный макроэлемент; главная функция в живой природе – окислительная, необходимый участник биологического окисления как свободного, так и сопряженного, в норме в клетках происходит полная утилизация O_2: $O_2+4e+4H^+ \rightarrow 2H_2O$
Углерод (С)	*p*-элемент, СО от –4 до +4, легкость гибридизации атомных орбиталей, способность образовывать ординарные, двойные и тройные связи между собой и с другими атомами элементов-органогенов; в соединениях образует прочные ковалентные связи с достаточно лабильными электронными парами этих связей	21%, входит в состав всех органических соединений, образует важнейшие соединения: оксид углерода (IV), бикарбонатный буфер, карбонаты и гидрокарбонаты;	Органогенный макроэлемент; при взаимодействии сильных окислителей с органическими веществами протекает полное или неполное окисление атомов углерода этих соединений, атомы углерода в многообразных реакциях могут быть как окислителями, так и восстановителями
Азот (N)	*p*-элемент, имеет высокое значение энергии ионизации и небольшой R_i, высокую электроотрицательность, образует ковалентные полярные	3,1%; необходимый компонент аминокислот, белков, нуклеиновых кислот и др. азотсодержащих соединений	Органогенный макроэлемент; основной компонент воздуха, в молекулярном виде не усваивается; простейший азотсо-

	связи, обладает электронодонорной способностью; валентность 3 и 4, СО от –3 до +5		держащий метаболит – аммиак, который благодаря нуклеофильности легко ацилируется, несмотря на СО = –3, в условиях организма устойчив к окислению; оксиды азота (II, IV), нитриты, нитраты токсичны для организма
Фосфор (P)	*p*-элемент, валентность 3 и 5, СО от –3 до +5; для фосфорных кислот характерны электрофильно-нуклеофильные реакции, что проявляется в их взаимодействии со спиртами с образованием эфиров, а также гидролизе этих эфиров	0,95%, только в виде фосфатов, неорганических и органических	Органогенный макроэлемент; фосфаты служат структурными компонентами скелета, клеточных мембран и нуклеиновых кислот; полифосфаты аккумулируют и переносят энергию от экзэргонических к эндэргоническим реакциям и процессам; совокупность кислых фосфатов в крови образует фосфатную буферную систему
Сера (S)	P-элемент, валентность 4 и 6, СО от –2 до +6; большой R_i, невысокая электроотрицательность, наличие внутреннего электронного экрана $2s^2 2p^6$ и вакантных 3*d*-орбиталей во внешнем слое способствуют уменьше-	0,16%; в серусодержащих биосубстратах сера имеет СО –2, что способствует высокой восстановительной активности этих соединений	Органогенный макроэлемент; тиолы R–SH проявляют защитные свойства относительно окислителей и активных радикалов, участвуют в синтезе метаболитов, поддержании тиол-

	нию энергии серусодержащих связей и увеличивают поляризуемость как связей, так и неподеленных пар электронов внешнего слоя; атом серы – мягкий центр		дисульфидного равновесия в антиоксидантной системе

Металлы жизни

Калий (K)	*s*-элемент, валентность 1, СО +1, устойчивая электронная структура, ионы K^+ не подвергаются гидролизу, практически не проявляют склонность к комплексообразованию, характерна отрицательная гидратация	160 г, (0,23%), гидратированный катион, неустойчивые аква- и гидроксокомплексы	Макроэлемент, преимущественно внутриклеточный катион, антагонист Na^+, обеспечивает осмотическое давление внутри клетки, активацию ферментных систем для синтеза белка на рибосомах и гликолиза, участвует в работе гемоглобиновой и оксигемоглобиновой буферных систем, активирует карбоангидразу; избыток K^+ в клетках коры головного мозга возбуждает ЦНС
Натрий (Na)	*s*-элемент, валентность 1, СО +1, устойчивая электронная структура, ионы Na^+ не подвергаются гидролизу, практически не проявляют склонность к комплексообразованию, характерна положительная гидратация	60 г, (0,08%), гидратированный катион, неустойчивые аква- и гидроксокомплексы	Макроэлемент, Na^+ – преимущественно компонент межклеточных жидкостей, поддерживает осмотическое давление, удерживает воду, участвует в регуляции водного обмена, способствует кислотно-основному равновесию, участвует в процессе передачи нервных импульсов и поддерживает нормальную возбудимость мышечных клеток; вместе с ионами K^+ активирует АТФ-азу клеточных мембран; избыток ионов Na^+ в клетках коры

			головного мозга вызывает депрессию
Кальций (Ca)	*s*-элемент, валентность 2, СО +2, катион кальция не гидролизуется, склонен к комплексообразованию, более мягкий комплексообразователь в сравнении с Mg^{2+}	1000 г, (1,4%), гидратированный катион, аква-, гидроксо- и др. комплексы различной устойчивости, водонерастворимые соединения; 99% кальция находится в костной ткани	Макроэлемент, костная ткань – кальциевый буфер организма, ионы кальция участвуют в передаче нервного импульса, сокращении мышц, регуляции сердечного ритма, процессе свертывания крови, понижают возбудимость ЦНС, влияют на кислотно-основной баланс организма, действие эндокринных желез, обладают противовоспалительным и антиаллергическим действием; являются биологическими антагонистами Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+}
Магний (Mg)	*s*-элемент, валентность 2, СО +2, катион магния гидролизуется, склонен к комплексообразованию, более жесткий комплексообразователь в сравнении с Ca^{2+}, лучше гидратируется	20 г, (0,03%), гидратированный катион, аква-, гидроксо и др. комплексы различной устойчивости, водонерастворимые соединения, 50% магния находится в костной ткани	Макроэлемент, преимущественно внутриклеточный катион, поддерживает осмотическое давление внутри клеток, активирует ферменты окислительного фосфорилирования, репликации ДНК, минерализации костной ткани, участвует в формировании рибосом из РНК и белков, способствует гидролизу АТФ; ионы магния подавляют в мозгу центры регуляции дыхания и кровеносных сосудов, вызывая понижение АД крови, способствуют выведению холестерина из организма, усилению перистальтики кишечника и секреции желчи
Марганец	*d*-элемент 4 периода VIIБ-группы,	12 мг, $1{,}6\cdot10^{-5}$%, из них 43% – в	Микроэлемент, ионы Mn^{2+} стабилизируют конформа-

(Mn)	СО от +2 до +7	костях; в биологических системах присутствует в виде Mn^{2+} или его комплексов с белками, аминокислотами, нуклеиновыми кислотами	цию нуклеиновых кислот, участвуют в процессах репликации ДНК, синтезе РНК и белка, оказывают влияние на кроветворение, минеральный обмен, рост, размножение; могут выполнять универсальную каталитическую функцию
Железо (Fe)	*d*-элемент 4 периода VIIIБ-группы, характерные СО +2 и +3, сильный комплексообразователь	5 г, 0,007%, из них 70% сосредоточена в гемоглобине крови	Микроэлемент, существует около 50 видов железосодержащих ферментов, важнейшие соединения железа – гемоглобин, миоглобин, каталаза, пероксидаза, цитохромы
Кобальт (Co)	*d*-элемент 4 периода VIIIБ-группы, характерные СО +2 и +3, сильный комплексообразователь	1,2 мг, $2 \cdot 10^{-6}$ %, из них 14% кобальта находится в костях, 43% – в мышцах	Микроэлемент, содержится в основном в витамине B_{12}, который необходим для нормального кроветворения, синтеза аминокислот, белка
Медь (Cu)	*d*-элемент 4 периода IБ-группы, СО +1, +2, сильный комплексообразователь	100 мг, $1 \cdot 10^{-6}$ %, в основном в печени, головном мозге, крови	Микроэлемент, активно образует устойчивые комплексы с аминокислотами и белками, ионы меди – эффективные катализаторы, легко переходят из одного валентного состояния в другое
Цинк (Zn)	*d*-элемент 4 периода IIБ-группы, СО +2, сильный комплексообразователь, комплексы цинка проявляют амфотерные свойства	1,8г, $2{,}5 \cdot 10^{-3}$%, в том числе 20% – в костях, 65% – в мышцах, 9% – в крови, остальное – в печени и предстательной железе	Микроэлемент, входит в состав более 40 металлоферментов, например, в состав активного центра карбоангидразы, карбоксипептидазы, РНК- и ДНК-полимераз и др.; оказывает влияние на углеводный обмен, взаимодействуя с инсулином, оберегая его от разрушения под действием инсулиназы; активирует биосинтез витаминов В и С, стимулирует фагоцитар-

			ную активность лейкоцитов
Молибден (Mo)	*d*-элемент 5 периода VIБ-группы, СО от +2 до +6, устойчивы соединения Mo в СО +5 и +6, сильный комплексообразователь	9 мг, $5 \cdot 10^{-5}$ %, в основном в костях и печени; в биокомплексах образует связь с карбоксильной, гидроксильной и тиольной группами биолигандов	Микроэлемент, находится в центре основных путей включения азота в растительные и животные организмы, входит в состав нитрогеназы, катализирующей реакцию фиксации молекулярного азота; в организме человека входит в состав ферментов, катализирующих окисление альдегидов, а также сульфита до сульфата, ксантина до мочевой кислоты; избыточное поступление Mo в организм вызывает эндемическое заболевание – «молибденовая подагра»

Элементы – токсиканты

В настоящее время производство многих металлов превышает их естественное содержание в биомассе, вызывает загрязнение окружающей среды. В табл. 10 показано токсическое действие тех *d*-элементов, которых много производится и они могут представлять опасность для человека, животных и экосистем в целом.

Таблица 10

Токсическое действие некоторых металлов на организм человека

Металл	Вид заболевания или поражаемая система организма
Cr	Рак легких, аллергия
Mn	Центральная нервная система
Ni	Нервная система, кишечник, почки
Cu	Печень, почки, ЦНС
Zn	Почки, канцерогенное действие
Cd	Рак, тяжелые поражения нервной системы
Hg	Почки, нервная система

Токсичность переходных и тяжелых металлов обусловлена их способностью участвовать в комплексообразовании. Полагают, что избыточное содержание катионов Cr^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} приводит к замещению ими других катионов в активных центрах ферментов. Катионы

Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} образуют прочные связи с серусодержащими группами ферментов. В обоих случаях ферменты ингибируются. Многие из перечисленных катионов способны связываться с азотистыми основаниями ДНК и фосфатными группами различных биоактивных молекул. Они изменяют проницаемость мембраны, сильно затрудняют окислительное фосфорилирование и синтез белков.

Содержание (Be, Ga, In, Tl, As, Sb, Bi, Gl, Sn, Pb, Te, Se) в организме человека меньше 10^{-5}%, это токсичные элементы, их ПДК ~ 0,01 мг/м^3 и меньше. Биогенная роль многих недостаточно выяснена. Наиболее изучено токсическое действие таких элементов, как свинец (Pb) и мышьяк (As).

Бериллий. Элемент II-А группы ПСЭ, порядковый номер 4, атомная масса 9,01.

Открыт Н.Л. Вокленом (Франция) в 1798 г.

Электронная формула: $1s^2\underline{2s^2}$.

Характерная степень окисления +2 (BeO, $Be(OH)_2$, $BeCO_3$).

Бериллий представляет собой блестящий, мягкий и легкий металл серебристо-белого цвета. Не взаимодействует с воздухом и водой даже при высокой температуре. Природным источником бериллия служат руды и минералы берилл, аквамарин и бертрандит.

Бериллий используется в сплавах с медью и никелем, применяется в атомной, авиационной и космической промышленности, ядерной технике.

Биологическая роль бериллия недостаточно изучена, однако известно, что он может принимать участие в регуляции фосфорно-кальциевого обмена, поддержании иммунного статуса организма. Установлено, что активность соединений бериллия отчетливо проявляется в различных биохимических превращениях, связанных с участием неорганических фосфатов.

Летучие и растворимые соединения бериллия, пыль, содержащая бериллий и его соединения, очень токсичны, вызывают аллергию, дерматозы, конъюнктивиты, трахеобронхит, пневмонию.

Бериллий относится не только к токсичным, но и к канцерогенным и мутагенным элементам. Повышенное содержание бериллия в пище способствует образованию фосфата бериллия. Систематически «отнимая» фосфаты у важнейшей части костей, - фосфата кальция, бериллий ослабляет и разрушает костную ткань. Установлено, что даже небольшое количество бериллия в составе костей приводит к их размягчению (бериллиоз). Патогенное действие бериллия наблюдается при концентрациях, превышающих ПДК в 2 и более раз. Соли бериллия в концентрации 1 мкмоль/л специфически ингибируют активность щелочной фосфатазы, угнетающе действуют на ферменты. Для бериллия и его соединений ПДК в воздухе – 0,001 мг/м^3, в питьевой воде – 0,0002 мг/л.

Антогонистом бериллия является магний. Магний в организме преимущественно находится внутри клеток, где образует соединения с белками и нуклеиновыми кислотами. Сходство физико-химических характеристик ионов бериллия и магния обуславливает их способность к взаимному замещению в таких соединениях. Это объясняет ингибирование магний содержащих ферментов при попадании в организм бериллия.

Для предупреждения развития паталогии, вызываемой контактом с соединеиями бериллия в производственных условиях, необходимо строго придерживаться правил техники безопасности. Для лечения бериллиоза применяются специальные препараты, способные обеспечить связывание и выведение из организма ионов бериллия, препараты магния, стероиды, иммуностимуляторы.

В медицине бериллий применяется для изготовления окошек рентгеновских трубок, т.к. он проницаем для рентгеновских лучей.

Стронций – элемент II-А группы ПСЭ, порядковый номер 38, атомная масса 87,62.

Открыт А. Крофордом (Шотландия) в 1790 г., выделен Деви в 1808 г. Назван в честь Шотландии, лат. *strontian*.

Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{5s^2}$.

Характерная степень окисления +2 (SrO, $Sr(OH)_2$, $SrSO_4$).

Стронций – мягкий металл серебристо-белого цвета, относится к щелочноземельным металлам. В природе встречается преимущественно в виде карбоната и сульфата. Химически очень активен, реагирует с водой, горит на воздухе. Применяется при производстве кинескопов телевизионной аппаратуры, используется в металлургии, при производстве аккумуляторов и пиротехнических средств.

Биологическая роль.Стронций относится к потенциально токсичным микроэлементам. Вместе с пищей в организм взрослого человека поступает 0,8–3,0 мг стронция в сутки. При избыточном поступлении стронция возникает так называемый «стронциевый рахит» или «уровская болезнь». Это эндемическое заболевание, впервые обнаруженное у населения, проживающего вблизи реки Уров в Восточной Сибири. «Стронциевый рахит» возникает вследствие вытеснения ионов кальция ионами стронция из костной ткани или повышенного поступления в организм стронция на фоне дефицита кальция.

$Sr^{2+} + CaSO_4 \rightarrow SrSO_4 \downarrow + Ca^{2+}$

$Sr^{2+} + CaCO_3 \rightarrow SrCO_3 \downarrow + Ca^{2+}$

Подобные реакции возможны потому, что константа растворимости $K_s(SrSO_4) = 5{,}3 \cdot 10^{-7}$ меньше $K_s(CaSO_4) = 2{,}3 \cdot 10^{-5}$, а $K_s(SrCO_3) = 9{,}4 \cdot 10^{-10}$ меньше $K_s(CaCO_3) = 2{,}8 \cdot 10^{-9}$, т.е. стронций образует более прочные соединения.

Извлечь стронций из костей практически невозможно, развивается ломкость костей, «стронциевый рахит», нарушается костномозговое кроветворение.

Накопление в организме стронция приводит к поражению всего организма, однако наиболее типичным для этого заболевания является развитие дистрофических изменений костно-суставной системы в период роста и развития организма. Как правило, это заболевание сопровождается выраженным нарушением фосфорно-кальциевого соотношения в крови, дисбактериозом кишечника.

Особо опасен изотоп стронция ^{90}Sr, который может образовываться при ядерных взрывах и авариях на объектах атомной энергетики и приводить к поражению костного мозга, способствовать развитию лейкемии и рака костей.

Данные о пониженном содержании стронция у человека в литературе отсутствуют.

Для выведения избытка стронция из организма можно использовать препараты магния, кальция, пищевые волокна, сульфат натрия и сульфат бария. В случае интоксикации стронцием показано применение хелатирующей терапии.

В медицине радиоактивные изотопы ^{89}Sr и ^{90}Sr применяют в лучевой терапии костных опухолей.

Барий – элемент II-А группы ПСЭ, порядковый номер 56, атомная масса 137,33.

Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 \underline{6s^2}$.

Характерная степень окисления +2 (BaO, $Ba(OH)_2$, $BaSO_4$).

Открыт Г.Дэви (Англия) в 1808 г. Название произошло от греч. *barys* (тяжелый).

Барий представляет собой мягкий серебристо-белый металл, химически очень активен, взаимодействует с воздухом и водой, воспламеняется при нагревании. Природным источником бария служат минералы барит и антерит.

Используется барий преимущественно в виде сульфата бария в нефтяной и газодобывающей промышленности, при производстве красок, эмалей, стекол.

Биологическая роль бария изучена недостаточно, хотя установлено, что при ишемичной болезни сердца, хронической коронарной недостаточности, заболеваниях органов пищеварения содержание бария в тканях снижается. Даже в ничтожных концентрациях барий оказывает выраженное влияние на гладкие мышцы.

Барий относится к токсичным ультрамикроэлементам, однако, этот элемент не считается мутагенным или канцерогенным. Токсичны все соединения бария, кроме сульфата бария.

Содержание бария в организме взрослого человека составляет около 20 мг. В незначительных количествах он находится во всех органах и тканях, однако, около 90 % всего содержащегося в организме бария концентрируется в костях и зубах.

Кальций, в основном находящийся в составе костной ткани, по своим свойствам близок к барию, поэтому ионы бария могут замещать кальций в костях. При этом наблюдаются случаи, как синергизма, так и антогонизма.

Достоверные данные о клинических проявлениях, вызванных дефицитом бария, отсутствуют.

При остром отравлении барием возникает жжение во рту и пищеводе, тошнота, рвота, бледность кожных покровов, слабость пульса. При хроническом отравлении может возникнуть пневмокониоз (баритоз).

Растворимые соли бария токсичны, ПДК 0,5 г/см^3.

При отравлении солями бария в качестве антидотов применяют растворимые сернокислые соли натрия и магния, способствующие образованию труднорастворимых сульфатов бария, которые затем удаляются из организма.

В медицине используется сульфат бария как контрастное вещество при рентгенологических исследованиях желудочно-кишечного тракта, так как он поглощает рентгеновские лучи, не растворяется в соляной кислоте желудочного сока.

Кадмий – элемент II-Б группы ПСЭ, порядковый номер 48, атомная масса 112,41. Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^{10} 5s^2}$.

Характерная степень окисления +2 (CdO, $Cd(OH)_2$, $CdCO_3$).

Открыт Ф. Штроймером (Германия) в 1817 г. Название произошло от лат. *cadmea* (цинковая руда).

Кадмий представляет собой металл серебристого цвета, на воздухе покрывается оксидной пленкой, растворим в кислотах, не растворим в щелочах.

Биологическая роль кадмия изучена недостаточно. Кадмий обнаруживается в составе так называемого «металлотионенина» – белка, для которого характерно высокое содержание сульфгидрильных групп и тяжелых металлов. Функция тионенина заключается в связывании и транспортировке тяжелых металлов и их детоксикации. In vitro кадмий активирует несколько цинкзависимых ферментов: триптофан оксигеназу, карбоксипептидазу. Однако, ферментов, которые бы активировались только кадмием, не обнаружено.

Кадмий относят к иммунотоксичным элементам, многие соединения кадмия ядовиты. При хроническом кадмиозе в первую очередь поражаются мочевыводящая и половая системы. Поражение бронхолегочной системы сопровождается фиброзными изменениями и повышением риска развития эмфиземы, а также развивается анемия, связанная со снижением всасывания железа в кишечнике и лизисом эритроцитов, повышается артериальное давление. Отмечаются остеопластические и остеопорозные изменения костной ткани, что связано с нарушением абсорбции кальция в кишечнике и эндокринными расстройствами.

Выкуривание всего одной сигареты увеличивает поступление кадмия на 0,1 мкг, т.е. существенно повышает риск интоксикации кадмием. Доказана роль кадмия в индукции рака легких и рака почек у курящих, развитии патологии предстательной железы.

Для профилактики кадмиоза необходимо избегать контактов с кадмием, строго выполнять правила техники безопасности на производстве, придерживаться личной гигиены.

Токсичны не только соединения кадмия, но и его пары, причем кадмий может накапливаться в организме. Симптомы острого отравления солями кадмия – рвота и судороги, а хроническое отравление приводит в анемии и разрушению костей.

При остром и хроническом отравлении кадмием назначают хелатирующую терапию в комбинации с гемодиализом.

Кадмий применяют в ядерной энергетике, электронной и радиотехнической промышленности, а также при производстве различных сплавов и красок. Кадмий попадает в окружающую среду с отходами цветной металлургии и при производстве минеральных удобрений.

ПДК для солей кадмия в сточных водах – 0,1 мг/л, в питьевой воде – 0,01 мг/л.

В медицине сульфат кадмия используют при проведении исследований свертываемости крови.

Ртуть – элемент II-Б группы ПСЭ, порядковый номер 80, атомная масса 200,59.

Электронная формула

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{10} 5s^2 5p^6 \underline{5d^{10} 6s^2}$

Ртуть известна со времен древних цивилизаций и свое название получила в честь планеты Меркурий, от лат. *hydrargyrum* (жидкое серебро).

Характерные степени окисления +1, +2.

Примеры соединений: Hg_2Cl_2, HgO; $Hg(NO_3)_2$, $HgCl_2$.

Ртуть представляет собой жидкий металл серебристого цвета, устойчива к действию воздуха и воды, не реагирует с кислотами и щелочами.

Биологическая роль ртути практически не изучена, но ртуть обнаружена во всех органах и тканях человека. Есть сведения о положительном влиянии ее на фагоцитарную активность лейкоцитов и иммунологическую устойчивость организма. Ртуть попадает в организм человека с морской рыбой, морепродуктами и рисом, общим количеством до 0,2 мг/кг в сутки.

Негативная физиологическая активность ртути связана с образованием ее устойчивых комплексов с ферментами, что приводит к их ингибированию.

Как и другие тяжелые металлы, ртуть тормозит действие гидролитических и окислительных энзимов. Поэтому малые дозы ее ионов вызывают бактериостатический эффект, а большие – приводят к тяжелым отравлениям. Высокая устойчивость комплексов ртути с белками и денатурация белков под действием ионов Hg^{2+} объясняют ее накопление в живом организме и трудность выведения.

С точки зрения токсикологии наиболее важными являются метилртутные соединения, так как они могут образовываться в оганизме за счет метилирования биосубстратами поступивших соединений ртути. В отличие от неорганических солей ртути, они способны проникать в клеточные мембраны и накапливаться в жировой ткани.

Металлическая ртуть летуча при комнатной температуре, попадая в ток крови, ртуть длительное время циркулирует в организме и депонируется в печени, почках, селезенке, мозге. Ртутное отравление приводит к поражению нервной системы, почек, печени, органов дыхания и кровообращения.

По санитарным нормам предельно допустимое содержание паров ртути в воздухе не должно превышать 0,00001 мг/л.

Токсическое действие ртути в организме может быть уменьшено за счет связывания ее в достаточно прочные соединения, которые могут быть выведены из организма в виде HgI_2, $[HgI_4]^{2-}$, а также в соединениях с селеном.

Для ликвидации загрязнения помещений металлической ртутью существует несколько способов:

1. окисление ртути в каломель подкисленным раствором перманганата калия;

2. более надежный способ – обработка 10-12% -ным раствором $FeCl_3$ (в расчете на безводную соль), при этом ртуть превращается в хлориды, которые легко удаляются промыванием водой;

3. обработка поверхности элементарной серой и др.

В медицине применение ртутных соединений в качестве лечебных средств началось в глубокой древности при лечении кожных заболеваний.

В современной медицине используется противовоспалительное, антисептическое и дезинфицирующее действие ртути. Хлорид ртути(II) (сулема) – $HgCl_2$ применяется для дезинфекции помещений, инструментов, предметов ухода за больными в разведении 1:1000. Хлорид ртути(I) (каломель) Hg_2Cl_2 - для лечения глазных болезней. Оксид ртути(II) HgO – желтая ртутная мазь используется для лечения кожных болезней; амидохлорид ртути – $Hg(NH_2)Cl$ – белая ртутная мазь также применяется для лечения кожных заболеваний; оксицианид ртути $Hg(CN)_2HgO$ – дезинфицирующее средство в венерологии; меркузал, пормеран – органические соединения ртути(II) мочегонные средства при отеках, асцитах, застойных явлениях в легких, печени и др.

Ртуть используется в термометрах, монометрах, ртутно-кварцевых лампах и других приборах медицинского назначения. Ртутные лампы используются для получения ультрафиолетового излучения в физиотерапии, для дезинфекции помещений

Алюминий – элемент III-А группы ПСЭ, порядковый номер 13, атомная масса 26,98.

Открыт Х.К. Эрстедом (Дания) в 1825 г. Название получил от лат. *alumen* (квасцы).

Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^1}$.

Характерная степень окисления +3 (Al_2O_3, $Al(OH)_3$, $Al_2(SO_4)_3$).

Алюминий легкий серебристо-белый металл с высокой электропроводностью, химически активен, на воздухе покрыается оксидной пленкой, которая защищает металл от взаимодействия с кислородом и водой. Растворим в горячих концентрированных растворах HCl и NaOH.

По распространенности в природе алюминий занимает 3 место среди химических элементов (после кислорода и кремния) и первое место среди металлов. На алюминий приходится более 8% массы земной коры. Известно несколько сотен минералов содержащих алюминий, к которым в первую очередь относятся бокситы и алюмосиликаты. Получают алюминий путем электролиза глинозема. Соединения алюминия широко используют в авиационной промышленности, металлургии, электротехнике, пищевой промышленности и ряде других областей.

Биологическая роль алюминия в организме достаточно важна, он входит в состав множества биомолекул, образовывая прочные связи с атомами кислорода или азота. Алюминий является постоянной составной частью клеток, где преимущественно находится в виде иона Al^{3+}. Он также участвует в образовании фосфатных и белковых комплексов, в процессах регенерации костной, соединительной и эпителиальной ткани, оказывает, в зависимости от концентрации, тормозящее или активирующее действие на пищеварительные ферменты, способен влиять на функцию око-

лощитовидных желез, его присутствие в том или ином виде обнаружено практически во всех органах человека.

В организм человека ежесуточно поступает от 5 до 50 мг алюминия, в зависимости от региона проживания, а усваивается только 1 мг. Растительные продукты содержат в 50–100 раз больше алюминия, чем продукты животного происхождения. Содержание алюминия в организме взрослого человека невелико – 30-50 мг. Больше всего алюминия содержится в легких, печени, головном мозгу (особенно в сосудистых сплетениях и оболочках мозга). С возрастом содержание этого элемента в легких и головном мозге увеличивается. Нейротоксическое действие алюминия в настоящее время доказано. Некоторые специалисты считают, что болезнь Альцгеймера (старческое слабоумие) связана с алюминиевым нейротоксикозом. Избыточное накопление алюминия в организме называют алюминоз. В виде фосфата алюминий может откладываться в миокарде. Избыток алюминия в организме тормозит синтез гемоглобина за счет образования комплексов алюминия с ферментами процесса кровеобразования.

Алюминий в небольших количествах необходим для организма, и особенно для костной ткани; в случае же его избытка, он может представлять серьезную опасность для здоровья, поэтому в целом алюминий относят к иммунотоксичным элементам. Токсической считается доза, соответствующая 5 г в пересчете на элементный алюминий.

Токсичность алюминия во многом связана с его антогонизмом по отношению к кальцию и магнию, он тормозит усвоение многих биоэлементов и витаминов, таких как железо, витамин B_6, аскорбиновая кислота, серусодержащих аминокислот.

При острой и хронической интоксикации алюминием обычно используют комплексообразователи и антогонисты алюминия (кальций, магний, железо, медь, марганец, фосфор, цинк), а также симптоматические средства (мочегонные, желчегонные препараты, антиоксиданты).

В медицине используются адсорбирующие, обволакивающие, антацидные, защитные и обезболивающие свойства препаратов содержащих алюминий. Силикат алюминия (белая глина, каолин) и жженые квасцы применяют наружно, как правило, в виде присыпок, мазей и паст при лечении кожных заболеваний. Гидроксид алюминия используют внутрь как антацидное средство при язвенной болезни желудка двенадцатиперстной кишки, острых и хронических гастритах и пищевых отравлениях. Гидроксид алюминия вместе с оксидом магния входит в состав комбинированного препарата «Альмагель» и ряда других подобных лекарств, применяемых в качестве обволакивающего средства. Фосфат алюминия обладает противоязвенным, адсорбирующим, обволакивающим действием, снижает кислотность желудочного сока. Алюмо-калиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

(сульфат калия-алюмния) употребляются для ингаляций, полосканий, примочек, в виде карандашей для прижиганий, как кровоостанавливающее средство при порезах. 8% -ный раствор гидроксокарбоната алюминия $AlOHCO_3$ применяется при ушибах.

Таллий – элемент IIIA-группы ПСЭ, порядковый номер 81, атомная масса 204,37. Открыт У. Круксом (Англия) в1861 г., название получил от греч. *thallos* (зеленый).

Электронная формула:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} \underline{6s^2 6p^1}$**.**

Таллий – мягкий металл серебристо-белого цвета, образует сплавы с большим колличеством других металлов. Соединения таллия с мышьяком и фосфором используются в качестве полупроводников.

Таллий обладает выраженной токсичностью, которая обусловлена нарушением ионного баланса главных катионов организма – натрия и калия. Ион таллия склонен образовывать прочные соединения с серосодержащими лигандами и таким образом подавлять активность ферментов, содержащих тиогруппы. Поскольку ионные радиусы калия и таллия близки, они обладают сходными свойствами и способны замещать друг друга в ферментах. Катион таллия обладает большей по сравнению с калием способностью проникать через клеточную мембрану внутрь клетки. При этом скорость проникновения таллия в 100 раз выше, чем у щелочных металлов. Это вызывает резкое смещение равновесия «натрий/калий», что приводит к функциональным нарушениям нервной системы. Кроме того, таллий нарушает функционирование различных ферментных систем, ингибирует их, препятствуя тем самым синтезу белков. Тот факт, что таллий является изоморфным «микроаналогом» калия, в значительной мере объясняет, почему токсичность его соединений для человека существенно выше, чем токсичность свинца, ртути и мышьяка.

При остром отравлении таллием в первую очередь поражается периферическая нервная система, ЦНС, сердце, гладкая мускулатура, печень, почки, пищеварительный тракт, кожа и волосы. Одним из симптомов отравления таллием является выпадение волос (алопеция). Таллий – кумулятивный яд, в 4 раза токсичнее мышьяка.

Антидотами при отравлении таллием являются серусодержащие соединения – цистин, метионин и др., которые связывают таллий и способствуют его выведению из организма, также показаны препараты калия, магния, селена, цинка, витамины и симптоматические средства.

В медицине используют таллиевый пластырь, содержащий ацетат таллия, для лечебной депиляции.

Свинец – элемент IVA-группы ПСЭ, порядковый номер 82, атомная масса 207,19. Характерные степени окисления +2, +4 ($PbCl_2$, PbO_2).

Электронная формула:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} \underline{6s^2 6p^2}$

Свинец известен еще со времен древних цивилизаций, его название произошло от лат. *plumbum*.

Свинец это мягкий, ковкий, пластичный металл тускло-серого цвета. На влажном воздухе свинец покрывается оксидной пленкой, однако устойчив к действию кислорода и воды; растворим в азотной кислоте. Свинец широко используется в промышленности.

Биологическая роль свинца в жизнедеятельности организма изучена недостаточно. Известно, что свинец участвует в обменных процессах костной ткани, но с другой стороны, он является канцерогеном для организма, действующим преимущественно на нервную, сосудистую системы и непосредственно на кровь. Установлено, что свинец, содержащийся в продуктах питания, влияет на развитие кариеса.

В организме взрослого человека содержится 10^{-6}% свинца. Ежесуточно человек поглощает до 100 мкг свинца с пищей, водой, воздухом. Безопасным считается поступление 0,2 - 2 мг свинца в сутки. Свинец депонируется преимущественно в скелете (до 90%) в виде малорастворимого фофата $Pb_3(PO_4)_2$.

Химизм токсического действия достаточно сложен, свинец обладает способностью образовывать связи с большим числом анионов – лигандов, к которым относятся сульфгидрильные группы, производные цистеина, имидазольные и карбоксильные группы, фосфаты. В результате связывания ангидридов со свинцом угнетается синтез белков и активность ферментов, например, АТФ–азы. Свинец нарушает синтез гема и глобина, вмешиваясь в порфириновый обмен, индуцирует дефекты мембран эритроцитов.

Соединения свинца влияют на синтез белка, энергетический баланс клетки и ее генетический аппарат. Токсичность различных соединений свинца зависит от химического состава, структуры и физического состояния. Наиболее токсичны солянокислая, азотнокислая соли, как наиболее растворимые в воде ПДК 0,01 мг/м^3.

Свинец выделяется из организма главным образом через кишечник и почки, его обнаруживают в желудочном соке, желчи, слюне, грудном молоке.

Для коррекции избытка свинца в организме используют сульфатные минеральные воды, поливитамины, препараты кальция, магния, фосфора, цинка, железа, а также хелатирующую терапию.

В медицине применяют свинцовые примочки, а ацетат свинца в косметологии – для окраски седых волос. Вступая в реакцию с цитоплазмой микробных клеток и тканей, ионы свинца образуют гелеобразные альбуминаты. В небольших дозах соли свинца проявляют вяжущее действие, вызывая гелефикацию белков. Образование гелей препятствует проникновению микробов вглубь клеток и уменьшает воспалительную реакцию. На этом основано действие свинцовых примочек.

Мышьяк – элемент VA-группы ПСЭ, порядковый номер 33, атомная масса 74,92. Открыт Альбертом Великим в XIII в. Название произошло от греч. *arsenikon* (желтый пигмент). Русское название этому элементу дало слово «мышь», поскольку препараты мышьяка применялись для истребления мышей и крыс.

Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} \underline{4s^2 4p^3}$.

Характерные степени окисления –3, +3, +5 (AsH_3; As_2O_3; As_2O_5)

Оксиды мышьяка As_2O_3 и As_2O_5 обладают кислотными свойствами, им соответствуют мышьяковистая H_3AsO_3 и мышьяковая H_3AsO_4 кислоты. H_3AsO_3 обладает восстановительными свойствами в щелочной среде, H_3AsO_4 – окислитель в кислой среде.

Арсин AsH_3 образуется при восстановлении любых соединений мышьяка водородом в момент выделения:

$$As_2O_3 + 6Zn + 12HCl = AsH_3 + 6ZnCl_2 + 3H_2O.$$

За зоной нагрева стеклянной трубки при прохождении AsH_3 образуется характерное «черное зеркало»: $2AsH_3 = 2As + 3H_2$ (проба на мышьяк Марша, судебная медицина). Арсин очень токсичен, ПДК 0,0003 мг/л.

Мышьяк является неметаллом и существует в нескольких аллотропных формах. Серая форма мышьяка по своему внешнему виду представляет собой мягкий и хрупкий металл. Мышьяк устойчив к воздействию воды, кислот и щелочей. В природе он встречается в элементном состоянии, а также в виде арсенидов и арсеносульфидов тяжелых металлов.

Мышьяк применяется для производства различных сплавов, полупроводников, красителей, пестицидов, в кожевенной и стекольной промышленности.

Биологическая роль. Мышьяк относят к условно эссенциальным, иммунотоксичным элементам. Известно, что мышьяк взаимодействует с тиоловыми группами белков, цистеином, глутатионом, липоевой кислотой, оказывает влияние на окислительные процессы в метахондриях, принимает участие во многих важных биохимических процессах.

Мышьяк – постоянная составная часть протоплазмы клеток животных и человека, накапливается в печени, почках, селезенке, легких; в волосах и костях мышьяк задерживается на годы, что используется в судебной медицине. Мышьяк принимает активное участие в биохимических

процессах, оказывает положительное влияние на процессы кроветворения, участвует в синтезе гемоглобина, в процессах нуклеинового обмена. Однако в больших дозах мышьяк и его соли – сильнейшие яды. Установлено угнетающее действие мышьяка на активность ферментов.

В организм человека соединения мышьяка поступают с питьевой и минеральной водой, виноградными винами и соками, морепродуктами, медицинскими препаратами, пестицидами, может поступать в повышенных количествах с атмосферным воздухом. Мышьяк накапливается в костях, волосах и на протяжении многих лет не выводится из них полностью. Эта особенность используется в судебной экспертизе для решения вопроса об отравлении соединениями мышьяка. Смертельная доза для человека составляет 0,1 – 0,3 г мышьяка.

Мышьяк относится к так называемым «тиоловым ядам», механизм его токсичности связан с нарушением обмена серы, селена и фосфора. Токсичность мышьяка зависит от его химических свойств и снижается в следующем порядке ряда: арсин – неорганический As^{3+} – органический As^{3+} – неорганический As^{5+} – элементарный мышьяк.

Отравление мышьяком происходит при употреблении отравленной пищи и воды, вдыхании соединений мышьяка в виде пыли в производственных условиях, применении некоторых медикаментов. Органами – мишенями при избыточном содержании мышьяка в организме являются костный мозг, желудочно-кишечный тракт, кожа, легкие и почки, увеличивается риск развития новообразований. При острой интоксикации возникает внутрисосудистый гемолиз, острая почечная недостаточность, кардиогенный шок, поражения нервной системы, иммунодефицит.

При отравлении мышьяком производят промывание желудка, а в случае поражения почек – гемодиализ, в качестве антидотов используют унитиол, димеркоптопропан-сульфонат, а также антогонистические свойства селена, серы, фосфора и цинка.

В медицине соединения мышьяка используются более 2000 лет. В настоящее время неорганические соединения мышьяка в незначительных количествах входят в состав общеукрепляющих и тонизирующих средств, содержатся в лечебных минеральных водах и грязях, а органические соединения мышьяка используются как антимикробные и противопротозойные препараты при лечении сифилиса и амебиоза.

Арсенит калия $KAsO_2$ применяют как тонизирующее средство при малокровии и истощении нервной системы; гидроарсенат натрия Na_2HAsO_4 применяют в виде 0,5-1%-ного раствора при малокровии и неврозах; оксид мышьяка(III) As_2O_3 используют для лечения кожных заболеваний, малокровии, неврастении. В стоматологии As_2O_3 применяют для некротизации пульпы.

Другие химические элементы (неметаллы и металлы), обладающие биологической активностью (бор, кремний, селен, галогены, хром, никель, литий, серебро, золото)

Бор – элемент III-А группы ПСЭ, порядковый номер 5, атомная масса 10,81.

Название произошло от лат.*borax* (бура), открыт в 1808 г. Ж.Л. Гей-Люссаком и Л.Ж. Тенаром (Франция).

Электронная формула $1s^2\underline{2s^2}2p^1$. Характерная степень окисления +3 (B_2O_3, $B(OH)_3$). Бор является неметаллом, который похож по своим характеристикам на кремний. В аморфном состоянии представляет собой темный порошок, не взаимодействующий с кислородом, водой, кислотами и щелочами. В природе встречается преимущественно в виде буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, кернита - $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$. По твердости бор занимает второе место после алмаза. Химически бор довольно инертен. Соединения бора применяются для насыщения поверхностей стальных изделий, с целью повышения их твердости и жаропрочности; при строительстве атомных реакторов, ракет; в стекольной и химической промышленности.

Биологическая роль. В организм человека бор поступает с пищей. Соединения бора, находящиеся в пищевых продуктах (борат натрия и борная кислота), быстро всасываются ЖКТ. Усвоение бора организмом очень велико и составляет более 90 %.

Среднесуточная потребность человека в боре составляет 1-2 мг. В организме взрослого человека содержится около 20 мг бора, он концентрируется главным образом в легких (0,34 мг), щитовидной железе (0,30 мг), селезенке (0,26 мг), печени, мозге (0,22 г), почках, сердечной мышце (0,21 мг), костной ткани и зубной эмали. Больше половины общего количества бора находится в скелете, а около 10% приходится на мягкие ткани.

Биологическая роль бора недостаточно изучена. Установлено, что бор взаимодействует с рядом биологически активных соединений (ферментами, витаминами, гормонами). Под влиянием боратов инактивируются витамины B_2 и B_{12}, угнетается окисление адреналина. In vitro бор ингибирует активность ферментов, таких как алкогольдегидрогеназа, альдегиддегидрогеназа, цитохром-B_5-редуктаза, а также связывается с активными центрами таких ферментов как химотрипсин, субтилизин, глицеральдегид-3-фосфатдегидрогеназа.

Недостаток содержания бора в организме на фоне дефицита витамина D, вызывает повышение активности щелочной фосфатазы в плазме крови и задержку роста. Недостаточное содержание витамина D усиливает влияние дефицита бора на обмен кальция, магния и фосфора. При выявлении дефицита бора рекомендуется употреблять в пищу больше проуктов с

высоким содержанием бора: фрукты, орехи, зелень, листовые овощи, много бора содержится в вине, пиве, сидре, меньше – в мясных, рыбных и молочных продуктах.

В медицине издавна применяют соединения бора, такие как борная кислота, бура в качестве мягкого антисептического средства для наружного применения.

Декагидрат тетрабората натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура) – наружное антисептическое средство, за счет образующейся при гидролизе борной кислоты: $Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightleftarrows 4H_3BO_3 + 2NaOH$.

Известно, что соединения бора обладают противовоспалительным, гиполипидемическим и противоопухолевым действием. Препараты бора оказывают лечебный эффект при остеопорозе, артритах и костном флюорозе. Бура назначается при начальных стадиях развития эпилепсии. В настоящее время известно, что бор особенно необходим для растений, в частности из-за активного участия этого биоэлемента в синтезе биофлавоноидов. В бытовых условиях человек контатирует с соединениями бора при использовании препарата для борьбы с тараканами «Боракс», моющих, отбеливающих средств, содержащих перборат натрия, микроудобрений для растений.

Существуют биогеохимические провинции с избытком бора. Например, концентрация борной кислоты аномально высока в озерах Тосканы (Италия). Аналогичная биогеохимическая провинция охватывает степные зоны Новосибирской, Омской областей и республики Алтай. Избыток бора у животных вызывает борный энтерит, а у человека поступление избытка бора пищей может вызвать – бороз. Смертельная доза борной килоты или тетрабората натрия для взрослого человека 15-30 г.

Кремний – элемент IV-А группы периодической системы элементов, порядковый номер 14, атомная масса 28,08. Содержание кремния в земной коре составляет 27,6 мас. долей,% и по распространенности он уступает только кислороду.

Название происходит от лат. *silicis* (кремень), открыт Й. Берцелиусом в 1824 г. (Швеция).

Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^2}$. В наиболее стабильных соединениях кремний проявляет степени окисления +4, 0, –4, степень окисления +2 мало характерна для кремния.

Кремний является типовым аналогом углерода. Как и у углерода, у атома кремния в невозбужденном состоянии на *s*-орбитали находятся два спаренных электрона, а *p*-орбитали имеют два неспаренных электрона, т.е.

число валентных электронов равно числу валентных орбиталей. Существенной особенностью химии кремния является возможность вовлечения в связеобразование 3*d*-орбиталей, это приводит к увеличению валентных возможностей атома кремния. В связи с увеличением числа электронных слоев, в сравнении с углеродом, у кремния наблюдается рост радиуса, понижение потенциала ионозации, уменьшение сродства к электрону и ОЭО. Увеличение радиуса ведет к снижению прочности межатомных связей, поэтому кремний не образует устойчивых цепей из многих атомов. Вследствие этого, углерод в виде алмаза является изолятором, а кремний – полупроводник, т.е. нарастают металлические свойства. Кремний имеет большое сродство к кислороду, что обусловлено энергией связи атомов кремния с кислородом, которая превосходит энергию связи между атомами кремния в 2,5 раза, поэтому не случайно земная кора более чем на половину состоит из кремнезема SiO_2, его гидратных форм $xSiO_2 \cdot yH_2O$, различных силикатных и алюмосиликатных пород.

Чистый кристаллический кремний образует темно-серые, блестящие, непрозрачные октаэдры правильной формы, характеризуется значительной твердостью, но хрупок. Химически не особенно активен, но при высоких температурах его активность возрастает: он соединяется с кислородом и азотом, с металлами образует силициды. Аморфный кремний (состоит из мелких кристалликов кубической формы) легче вступает в химические взаимодействия, чем кристаллические компактные образцы.

Наиболее существенное применение кремния основано на его полупроводниковых свойствах. Кремний - составной компонент большого числа железных и цветных сплавов, полимеров. Диоксид кремния – основа для производства обыкновенного и кварцевого стекла.

Биологическая роль. Кремний относится к числу эссенциальных для человека и животных элементов. Хотя кремний является одним из наиболее распространенных в земной коре химических элементов, в обычных условиях он усваивается организмом в очень малых количествах. Всего в организме взрослого человека содержится около 1 г кремния. В наиболее высоких концентрациях кремний содержится в соединительной ткани: стенках аорты, трахеи, связках, костях, коже (особенно в эпидермисе), волосах и лимфоузлах корней легких. Количество кремния в организме от рождения до старости увеличивается в десятки раз. В легких человека за время его жизни содержание крения возрастает со 140 до 20000 мкг SiO_2 на 1 г сухой ткани, а в лимфоузлах корней легких – с 270 до 50000 мкг SiO_2 на 1 г сухой ткани. В коже, наоборот, количество кремния в коже новорожденных максимально, а с возрастом оно уменьшается.

В организме человека кремний присутствует в 3-х формах:

1) растворимые в воде неорганические соединения, которые проникают через стенки клеток и могут легко выводится из организма (ортокремниевая кислота – H_2SiO_3, ионы орто- и олигокремниевых кислот);
2) растворимые в органических растворителях кремний – органические и комплексные соединения (орто- и олигокремниевые эфиры углеводов, белков, холестерина и других стеринов);
3) нерастворимые полимеры (поликремниевая кислота, аморфный кремнезем, нерастворимые силикаты и кварц).

Соединения кремния облегчают удаление с мочой метаболитов, чужеродных и токсических веществ, служат барьером, задерживающим развитие дегенеративных процессов, активизирует обмен коллагена и костной ткани.

Обмен кремния тесно связан с обменом кальция. Старение организма сопряжено с нарушением равновесия Si–Ca: снижение содержания кремния и повышение содержания Ca в соединительной ткани. Обмен Si также связан с обменом P, Cl, F, K, Na, Al, Mo и Co.

Человеку ежедневно требуется 20-30 мг кремния, который поступает с водой и пищей. Понижение поступления кремния в организм приводит к «силикозной» анемии, наблюдаемой при рахите, заболеваниях лимфосистемы и др. Избыток алюминия в организме может вызывать снижение содержания кремния. При потреблении рафинированных пищевых продуктов уровень кремния в организме снижается, а при рационе, богатом пищевыми волокнами – возрастает. Повышенное поступление кремния в организм наблюдается в кремниевых биогеохимических провинциях (в местах выхода кремниевых пород). Это приводит к нарушениям фосфорнокальциевого обмена, образованию камней в мочевых путях. При высоком содержании пыли оксида кремния(IV) (SiO_2) в воздухе, она попадает в легкие человека и вызывает заболевание – силикоз (у бурильщиков кварцевых пород, точильщиков, горняков). При силикозе кремневая кислота вызывает глубокие изменения в процессах обмена веществ.

В медицине кремний применяется в составе силиконов, - высокомолекулярных инертных соединений, которые используются в качестве покрытий для медицинской техники. В последние годы появились БАД и лекарственные препараты, обагащенные кремнием, используемые для профилактики и лечения остеопороза, атеросклероза, заболеваний ногтей, волос и кожи.

Селен – элемент VI-А-группы периодической системы элементов, порядковый номер 34, атомная масса 78,96.

Открыт Й.Берцелиусом в 1817 г. (Швеция), название произошло от греч. *selen* (луна).

Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} \underline{4s^2 4p^4}$. Характерные степени окисления –2, +4 и +6 (H_2Se, H_2SeO_3, SeF_6).

Селен получают в виде серебристой металлической модификации или в виде красного аморфного порошка. Селен горит на воздухе, не взаимодействует с водой, растворяется в концентрированной азотной кислоте и щелочах, во многих отношениях селен является аналогом серы. Природным источником селена служат следы в сульфидных рудах, получают селен как побочный продукт очистки меди. Соединения селена широко используют в фотоэлектрических ячейках, фотокопирующих устройствах, солнечных батареях и полупроводниках.

Биологическая роль. Суточная потребность организма человека в селене составляет 30 – 100 мкг. Естественным источником селена для человека являются пищевые продукты. Высоко содержание селена в чесноке, свином сале, белых грибах, оливковом масле, морских водорослях, кокосах, фисташках, пивных дрожжах. Всасывание селена происходит в дистальном отделе тонкого кишечника, где из растворимых соединений селена, образуются соединения селена с метионином и цистеином. Накапливается селен, прежде всего, в почках, печени, костном мозге, сердечной мышце, поджелудочной железе, легких, коже и волосах.

В организме селен стимулирует процессы обмена веществ, его важной биохимической функцией является участие в построении и функционировании глутатионпероксидазы, глицинредуктазы и цитохрома-С – основных антиоксидантных соединений. Селен также является основным компонентом фермента пероксидазы глютатиона, который защищает организм от вредных веществ, образующихся при распаде токсинов. Селен антогонист мышьяка и ртути, способен защитить организм от кадмия, свинца, таллия.

Недостаток в организме селена ведет к нарушению целостности клеточных мембран, значительному снижению активности сгруппированных в них ферментов, накоплению кальция внутри клеток, нарушению метаболизма аминокислот и кетоновых кислот, снижению энергопродуцирующих процессов. Существует высокая степень корреляции между дефицитом селена и опухолевыми заболеваниями. В Росии к селен-дефицитным регионам относятся Северо-Западный район, Верхнее Поволжье, Удмуртия и Забайкалье.

Избыточное поступление селена и его соединений отмечается у рабочих, занятых в электронной, литейной, медеплавильной, стекольной, нефтеперерабатывающей, химической и фармацевтической промышленности. Основными проявлениями избытка селена являются нестабильные эмоциональные состояния, тошнота, рвота, бронхопневмония, отек легких, выпадение волос, ломкость ногтей.

В медицине селен в виде селенита, селената натрия, селенцистеина, селенометионина, селенсодержащих дрожжах применяют для профилактики и лечения многих заболеваний. Радиоактивные изотопы селена используются в радиоизотопной диагностике.

Соединения селена очень ядовиты; сам селен менее токсичен, но пары его ядовиты, предельно допустимая концентрация аморфного селена в воздухе - 2 мг/м^3; SeO_2 , Na_2SeO_3 , -0,1 мг/м^3; селена в воде - 0,01 мг/л.

При потреблении более 200 мкг (0,2 мг) селена в сутки на коже появляется сыпь, повреждаются волосы и ногти, возникают проблемы с желудком и быстрая утомляемость. Увеличение дозы селена до 2500 мкг в сутки приводит к тошноте, выпадению волос, нарушению дыхания, поражению печени, появляются неврологические проблемы, от человека пахнет чесноком. В то же время недостаток селена вызывает множество недугов, первым признаком этого может быть упадок духа, снижение жизненного тонуса. Результаты испытаний показали, что умеренные дозы селена заметно снижают вероятность онкологических заболеваний, поддерживают иммунитет, помогают обуздать вирусы - от обычной простуды до СПИДа - и даже замедляют старение организма. Как же поддерживать столь необходимый селеновый баланс? Оказывается, повышенные концентрации селена есть во многих продуктах. Американцам рекомендуется потребление морских продуктов (тунец, устрицы, меч-рыба), а также орехов, особенно бразильских (растут на богатой селеном почве), а для нас, Россиян - цельное зерно, печенка, семечки подсолнуха и, самое главное, чеснок.

Галогены

Галогены – элементы VII-А группы, неметаллы.

Свободные галогены – энергичные окислители, это свойство проявляется при взаимодействии с простыми и сложными веществами:

$Na + Cl_2 = NaCl$; $2Al + 3I_2 = 2AlI_3$

$F_2 + Xe = XeF_2$, XeF_4, XeF_6

$F_2 + SiO_2 = SiF_4 + O_2$; $F_2 + H_2O = 2HF + O$.

Окислительная способность галогенов падает в ряду:

F_2–Cl_2–Br_2–I_2–At_2 и нарастает восстановительная активность ионов Hal^-: F^-–Cl^-–Br^-–I^-–At^-.

Более активный галоген способен вытеснять (окислять) галогенид-ион менее активный из его соединений с водородом или металлом:

$2KBr + Cl_2 = Br_2 + 2KCl$

$2KI + Br_2 = I_2 + 2KBr$

Наоборот, менее активный галоген способен вытеснять (восстанавливать) более активный галоген (окислитель) из его кислородсодержащих соединений: $Br_2 + 2KClO_3 = 2KBrO_3 + Cl_2$

Водородные соединения HHal образуются при непосредственном взаимодействии элементов. Условия и механизм этих реакций различны.

$F_2 + H_2 \rightarrow 2HF$ (в темноте при низкой температуре со взрывом)

$Cl_2 + H_2 \rightarrow 2HCl$ (на свету, фотохимический цепной процесс)

$Br_2 + H_2 \rightarrow 2HBr$ (при 200^o-300^o)

$I_2 + H_2 \rightarrow 2HI$ (при 300^o идет медленно и не до конца – степень диссоциации при этой температуре 19%)

Галогеноводороды – бесцветные газы с резким запахом, хорошо растворимы в воде, при этом диссоциируют нацело. Сила кислот в ряду HF–HCl–HBr–HI возрастает, что связано с увеличением атомного радиуса галогенов. HF – слабая кислота за счет сильных водородных связей.

Галогенид-ионы – восстановители. Восстановительная способность в ряду Cl^-–Br^-–I^- возрастает.

Галогенид-ионы склонны к процессу комплексообразования и входят во внутреннюю сферу в качестве лигандов:

$[SiF_6]^{2-}$, $[AlCl_4]^-$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[HgI_4]^{2-}$

С кислородом галогены непосредственно не взаимодействуют, их оксиды (Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_6, Cl_2O_7, Br_2O и т.д.) получают косвенным путем.

Галогены образуют следующие кислородсодержащие кислоты

со / элемент	+1	+3	+5	+7
Cl	HOCl хлорноватистая соли – гипохлориты	$HClO_2$ хлористая соли – хлориты	$HClO_3$ хлорноватая соли – хлораты	$HClO_4$ хлорная соли – перхлораты
Br	HOBr бромноватистая соли – гипобромиты		$HBrO_3$ бромноватая соли – броматы	
I	HOI иодноватистая соли – гипоиодиты		HIO_3 иодноватая соли – иодаты	H_5IO_6 иодная соли – периодаты

Кислоты HOHal образуются при взаимодействии галогенов с водой:

$Hal_2 + H_2O \rightleftarrows HOHal + HHal$

В ряду $Cl_2 \rightarrow Br_2 \rightarrow I_2$ данные равновесия все больше смещаются влево. При добавлении щелочи равновесие смещается вправо благодаря образованию слабого электролита – воды:

$Hal_2 + 2KOH \rightleftarrows KOHal + KHal + H_2O$

HOHal – слабые кислоты, существуют только в водных растворах.

В ряду HOCl–HOBr–HOI сила кислот, устойчивость и окислительная способность снижаются. HOCl под действием света в разбавленных растворах легко диспропорционирует: $3HOCl = 2HCl + HClO_3$.

При взаимодействии хлора с сухим $Ca(OH)_2$ получают смесь хлорида и гипохлорита кальция – белильную (хлорную) известь:

$Cl_2 + Ca(OH)_2 = CaOCl_2 + H_2O$.

Хлорная известь – белый порошок с резким запахом хлора, сильный окислитель, используется для отбеливания растительных волокон, для дезинфекции.

Хлористая кислота $HClO_2$ неустойчива в свободном виде, в растворе быстро разлагается: $4HClO_2 = HCl + HClO_3 + 2ClO_2 + H_2O$

Кислоты $HHalO_3$ – сильные одноосновные кислоты, обладают окислительными свойствами. В ряду наблюдается:

$HClO_3$ $HBrO_3$ HIO_3 →

снижение окислительной активности и силы кислот

При нагревании сухие соли разлагаются, например, $KClO_3$ (бертолетова соль) с участием катализатора (MnO_2) разлагаются с выделением кислорода: $2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$

Хлорная кислота $HClO_4$ – самая сильная из минеральных кислот, но в отличие от других кислородных кислот галогенов она обладает меньшей окислительной способностью. В водных растворах $HClO_4$ не является окислителем.

В ряду кислородных кислот хлора наблюдается:

$HOCl$ $HClO_2$ $HClO_3$ $HClO_4$ →

повышение устойчивости, усиление кислотности

← усиление окислительных свойств

Фтор – элемент VII-А группы ПСЭ, порядковый номер 9, атомная масса 18,99.

Впервые выделен А. Муасаном в 1886 г. (Франция). Название произошло от лат. *fluere* (течь).

Электронная формула: $1s^2\underline{2s^2 2p^5}$. Фтор - самый активный, самый электроотрицательный, самый реакционно-способный, самый агрессивный элемент, самый типичный неметалл. Во всех соединениях фтор имеет только две степени окисления – 0 и –1, он может быть только окислителем, соединения с положительной степенью окисления неизвестны.

Фтор представляет собой бледно-желтый газ с резким запахом, является самым активным неметаллом и реагирует со всеми элементами, кроме гелия и неона.

Фтор содержится в минералах флюоит, криолит, фторапатит, свободный фтор получают электролизом.

Среднее содержание фтора в почвах равно 0,02%. В каждом литре морской воды 0,3 мг фтора. В раковинах устриц его в 20 раз больше. В коралловых рифах заключены миллионы тонн фторидов. Среднее содержание фтора в живых организмах в 200 раз меньше, чем в земной коре.

Соединения фтора широко используются в металлургии и химической промышленности, для синтеза фторорганических соединений, фторопластов, фреонов и красителей.

Биологическая роль. Фтор жизненно необходим для нормального роста и развития: участвует в процессах костеобразования, формирования зубной эмали и дентина. Он участвует во многих важных биохимических реакциях – активирует аденилатциклазу, ингибирует липазы, эстеразу и т.д. Суточная потребность организма во фторе – 2–3 мг.

В организме фтор находится в связанном состоянии, обычно в виде труднорастворимых солей с кальцием, магнием, железом. Соединения фтора входят в состав всех тканей человеческого тела, особенно много фтора, 99% всего его количества, приходится на кости и зубную эмаль. В организме среднего человека (масса тела 70 кг) содержится 2,6 г фтора.

Недостаточное содержание фтора в организме обычно связано с его пониженным уровнем в питьевой воде (менее 0,7 мг/л). Основным проявлением дефицита фтора является кариес зубов, поражение костей (остеопороз). При недостатке фтора следует проводить фторирование – обогащение соединениями фтора воды и пищевых продуктов, это способствует предупреждению развития остеопороза и кариеса зубов.

Некоторые соединения фтора (например, HF) очень токсичны. При остром отравлении фтором преобладают симптомы поражения центральной нервной системы и ЖКТ, падение артериального давления, развитие коматозного состояния.

Хроническая интоксикация обычно развивается при употреблении питьевой воды с повышенным содержанием фтора (более 4 мг/л). При этом основные патологические изменеия возникают в костях и зубах: появление меловидных пятен на зубах, разрушение зубной эмали, хрупкость зубов, остеосклероз (флюороз), также наблюдаются расстройство обмена веществ, нарушение свертываемости крови, торможение деятельности щитовидной железы. При хронической интоксикации необходимо ограничить поступление фтора в организм и проводить симптоматическое лече-

ние. ПДК для содержания в воде фторид-ионов составляет 0,7 мг/л. ПДК газообразного фтора в воздухе 0,03 мг/м^3.

В медицине фторсодержащие препараты служат для лечения гипофтороза, выпускаются в виде таблеток, лечебных пленок, лаков для зубов, используются как наркотические средства, кровезаменители и т.д. Фтор находит широкое применение при синтезе различных медицинских препаратов. Фторорганические соединения успешно применяются для лечения болезней щитовидной железы, особенно базедовой болезни, хронических форм диабета, бронхиальных и ревматических заболеваний, глаукомы и рака. Они также пригодны для профилактики и лечения малярии и служат хорошим средством против стрептококковых и стафилококковых инфекций. Некоторые фторорганические препараты – надежные обезболивающие средства. Фторотан, флюорол – эффективные средства для ингаляционного наркоза.

Фторпан, трифтортирозин, фторпиримидин, фторметасарколизин – вещества, обладающие высокой противоопухолевой активностью.

Радиоактивные изотопы фтора применяются в медико-биологических исследованиях.

Хлор – элемент VII-А группы ПСЭ, порядковый номер 17, атомная масса 35,45.

Открыт и выделен К. Шееле в 1774 г. (Швеция).

Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^5}$. При взаимодействии атомов хлора между собой и с другими элементами хлор проявляет степени окисления: -1, 0, +1, +3, +4, +5, +6 и +7.

Хлор это тяжелый, с резким, удушающим запахом газ, желто-зеленого цвета. Газообразный Cl_2, является сильным окислителем и представляет собой отравляющее вещество. Хлор очень активен, соединяется почти со всеми элементами и в природе встречается только в виде соединений (чаще всего в виде NaCl).

Наиболее распространенными хлорсодержащими минералами являются галит, карнолит, сильвин и ряд других. Природный источник хлора – хлорид натрия. Получают хлор при электролизе хлорида натрия. Соединения хлора используют в приготовлении пищи (NaCl), для обеззараживания питьевой воды (хлорирование), дезинфекции, отбеливания тканей, также он широко используется в химической и целлюлозно-бумажной промышленности при производстве органических растворителей и полимеров.

Биологическая роль хлора имеет большое значение для живых организмов. Перечислим наиболее важные:

1) ионы хлора участвуют в поддержании осмотического равновесия, так как хлорид – ион является основным внеклеточным анионом организма;
2) ионы хлора оказывают тормозящий эффект на нейроны путем снижения потенциала действия;
3) создают благоприятную среду для действия протеолитических ферментов желудочного сока;
4) активизируют ряд ферментов.

Хлорид-ион имеет оптимальный радиус для проникновения через мембрану клеток. Именно этим объясняется его совместное участие с ионами натрия и калия в создании определенного осмотического давления и регуляции водно-солевого обмена. Хлорные каналы представлены во многих типах клеток, митохондриальных мембранах и скелетных мышцах. Эти каналы выполняют важные функции в регуляции объема жидкости, трансэпителиальном транспорте ионов и стабилизации мембранных потенциалов, участвуют в поддержании pH клеток.

Ионы хлора входят в состав соляной кислоты, которая играет важную роль в пищеварении. В желудочном соке здорового человека содержится около 0,5% соляной кислоты. При различных заболеваниях желудка содержание HCl в желудочном соке меняется, поэтому ее определение в желудочном соке имеет важное диагностическое значение. Атомы хлора взаимодействуют с аминогруппами аминокислот микробных клеток и разрушают их структуру, вызывая тем самым гибель последних.

Человек потребляет 5 – 10 г NaCl в сутки, минимальная потребность в хлоре составляет около 800 мг в сутки. В клетках аккумулируется 10 – 15% всего хлора, из этого количества до 1/2 - в эритроцитах и около 85 % хлора находится во внеклеточном пространстве. Хлор накапливается в висцеральной ткани, коже и скелетных мышцах.

При пониженном содержании хлора в организме у человека отмечается возникновение алкалоза, анорексии, нарушение оъема внеклеточной жидкости, расстройство кислотно-щелочного баланса и гомеостаза. При избыточном поступлении может наблюдаться угнетение роста.

Необходимо поддерживать поступление в организм хлора и натрия в пропорции 1:2.

Присутствие в воздухе около 0,0001% хлора уже раздражающе действует на слизистые оболочки. Постоянное пребывание в такой атмосфере может привести к заболеванию бронхов, резко ухудшает аппетит, придает зеленоватый оттенок коже. Если содержание хлора в воздухе составляет 0,1%, то может наступить острое отравление, первый признак которого – приступы сильнейшего кашля. При отравлении хлором необходим абсолютный покой; полезно вдыхать кислород, или аммиак (нюхая нашатыр-

ный спирт), или пары спирта с эфиром. По существующим санитарным нормам содержание хлора в воздухе производственных помещений не должно превышать 0,001 мг/л, т.е. 0,00003%.

В медицине широко используются бактерицидные свойства хлорсодержащих препаратов, он также входит в состав препаратов для лечения ряда желудочно-кишечных заболеваний. Бактерицидная активность ионов Cl^- обеспечивается способностью его атомов денатурировать белки при соединении с аминокислотами. Широко применяются такие хлориды: NaCl, KCl, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и др.

Соляная кислота HCl применяется в виде разбавленных растворов при низкой кислотности желудочного сока.

NaCl – противоядие при передозировке $AgNO_3$:

$NaCl + AgNO_3 \rightarrow NaNO_3 + AgCl\downarrow$.

NaCl – противоядие при отравлении солями лития.

В небольших дозах ядовитый хлор иногда может служить и противоядием. Так, пострадавшим от сероводорода дают нюхать нестойкую хлорную известь. Взаимодействуя, два яда взаимно нейтрализуются.

Как опасен может быть элемент №17 в руках воинствующих безумцев свидетельствуют исторические факты: применение хлора Германией в первой мировой войне (хлор поразил около 15 тысяч человек, причем примерно 5 тысяч – на смерть), а также 12 июля 1917 года в районе города Ипр (Фландрия) было впервые применено отравляющее вещество, названное впоследствии ипритом. Иприт – это производное хлора, дихлордиэтилсульфид.

Бром – элемент VII-А группы ПСЭ, порядковый номер 35, атомная масса 79,90.

Открыт в 1826 г. А.Ж. Беларом (Франция) и С. Левигом (Германия), название произошло от греч. *bromos* (зловоние).

Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} \underline{4s^2 4p^5}$. Для брома наиболее характерны степени окисления -1, +1, +3, +5. Образование устойчивых соединений брома в степени окисления +7 не характерно.

Бром это тяжелая (в 6 раз тяжелее воздуха) жидкость красно-бурого цвета, парящая на воздухе, с резким и неприятным запахом. Немногочисленные соединения Br(VII) с наиболее электроотрицательными лигандами – фтором BrF_7, и кислородом BrO_4^- – являются сильными окислителями.

Море – главный поставщик брома, где бром находится в виде бромидов натрия, калия и магния. Природным источником брома служат также соляные озера, подземные скважины. Довольно много брома в организмах рыб. Он всегда присутствует и в организмах земных животных, не исключая человека. Потребность в броме у разных органов и систем разная. В

человеческом организме этот элемент обнаружен в крови, почках, печени и больше всего в мозге.

Соединения брома используются в фотографии, при производстве пестицидов и инсектицидов.

Биологическая роль брома еще мало изучена. Бром относят к условно-эссенциальным элементам. Бромид натрия участвует в активации пепсина, активизирует некоторые ферменты, в частности, липазы и амилазы поджелудочной железы, которые участвуют в переваривании жиров и углеводов. Ионы Br^- угнетают деятельность щитовидной железы, являясь антогонистами иодидов, и при хроническом воздействии замедляют их усвоение. Бромиды участвуют в регуляции ЦНС, усиливая процессы торможения, в биосинтезе половых гормонов (тестостерона) и регулируют функцию половых желез.

В организм человека бром попадает с растительной пищей, главным образом, с зерновыми, орехами и рыбой. Суточное поступление этого биоэлемента в организм человека составляет 2 – 8 мг. Бром можно обнаружить в крови (до 10 мг/л), костной и мышечной ткани; наиболее высока концентрация брома в почках, гипофизе, щитовидной железе. В организме взрослого человека содержится около 260 мг брома. Бромид натрия участвует в активации пепсина, активизирует некоторые ферменты, в частности, липазы и амилазы поджелудочной железы, которые участвуют в переваривании жиров и углеводов. Ионы Br^- угнетают деятельность щитовидной железы, являясь антогонистами иодидов, и при хроническом воздействии замедляют их усвоение. Бромиды участвуют в регуляции ЦНС, усиливая процессы торможения. Дефицит брома у некоторых диализных больных вызывал бессонницу.

При хронической интоксикации соединениями брома в условиях производства, при длительном приеме внутрь препаратов брома или их индивидуальной непереносимости, могут развиваться симптомокомплексы, известные как бромизм и бромодерма. Может наблюдаться кожная сыпь, ринит, бронхит, нарушения пищеварения, расстройства сна и речи. При остром отравлении наблюдается «бромистое оглушение» с ослаблением внимания к внешним воздействиям, расстройством походки, затруднением речи.

Коррекция дисбаланса брома заключается, в основном, в ограничении поступления бромидов в организм человека.

ПДК паров брома 0,5 мг/м^3. Уже при содержании брома в воздухе в концентрации около 0,001% (по объему) наблюдается раздражение слизистых оболочек, головокружение, а при более высоких концентрациях – спазмы дыхательных путей, удушье. При попадании брома в организм токсическая доза составляет 3 г, летальная – от 35 г. При отравлении па-

рами брома пострадавшего нужно немедленно вывести на свежий воздух, для восстановления дыхания можно на небольшое время пользоваться тампоном, смоченным нашатырным спиртом, на короткое время периодически поднося его к носу пострадавшего. Дальнейшее лечение должно проводиться под наблюдением врача. Жидкий бром при попадании на кожу вызывает болезненные ожоги. Если жидкий бром попал на руки, то во избежание ожогов и медленно заживающих язв, его необходимо сразу же смыть большим количеством воды, а еще лучше раствором соды. Затем пораженное место нужно смазать мазью, содержащей бикарбонат натрия.

В медицине широко применяются лекарственные средства, содержащие соединения брома. К их числу относятся комплексные препараты, оказывающие выраженное седативное, снотворное и противосудорожное действие. Иодобромные ванны используются в физиотерапии. Основной областью применения бромидов является лечение истерии и неврастении.

В наше время растворы бромидов натрия и калия в медицине применяются все реже. Их стали вытеснять броморганические препараты, более эффективные и в отличие от бромидов не раздражающие слизистые оболочки. Сейчас соединения брома используют не только как успокаивающие, их применяют при лечении некоторых сердечнососудистых заболеваний, при язвенной болезни, при эпилепсии. Год от года расширяется бромистый «арсенал» медицины. Как хорошие успокаивающие средства применяют бометон, бромалин, бромурал. Последний используют и как снотворное, а в больших дозах – и для наркоза. Четырехзамещенные бромиды аммония и ксероформ (трибромфенолят висмута) – прекрасные антисептики. Бромом модифицируют даже антибиотики; бромтетрациклин нашел широкое применение в борьбе с инфекциями.

Иод – элемент VII-А группы ПСЭ, порядковый номер 53, атомная масса 126,90.

Название происходит от греч. *iodes* (фиолетовый), поскольку такой цвет имеют пары иода. Открыт в 1811 г. Б. Куртуа (Франция).

Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} \underline{5s^2 5p^5}$, валентные электроны $5s^2 5p^5$. Обладает высокой химической активностью и способностью к перемене валентности, может иметь степени окисления –1, 0, +1, +3, +5, +7.

Йод твердый, черный блестящий неметалл, испаряется при обычной температуре, а при нагревании возгоняется. Йод плохо растворим в воде, значительно лучше растворяется в органических растворителях.

В природе встречается в виде солей (иодидов и иодатов) и в составе морской соли, преимущественно в виде иодистого натрия и иодистого магния. В морской воде содержится до 50 мкг/л йода, морские водоросли, такие как ламинария

и др., могут содержать до 1% йода. В древнем Китае, еще за 3000 лет до н.э., сожженные морские губки и водоросли применялись для лечения щитовидной железы.

В промышленности йод применяется для изготовления красителей, искусственных каучуков, чистых металлов, в фото- и кинопромышленности.

Биологическая роль. Йод является жизненно-важным элементом. Оптимальная интенсивность поступления йода в организм составляет 100 – 150 мкг/день, дефицит йода может развиться при поступлении менее, чем 10 мкг/день, а порог токсичности равен 5 мг/день. В норме в организме человека содержится 15 – 25 мг йода, причем половина этого количества находится в щитовидной железе. Почти весь йод, содержащийся в этой железе, входит в состав различных производных тирозина – гормона щитовидной железы, и только незначительная часть его, около 1%, находится в виде неорганического иода I^-.

В организм йод поступает с продуктами растительного и животного происхождения и отчасти с водой. Наиболее богаты йодом такие морепродукты, как треска, палтус, сельдь, сардины, креветки, красные и бурые водоросли. Количество йода во фруктах и овощах зависит от состава почвы и удобрений, а также от того какую обработку прошли эти продукты. Прием натуральных продуктов не вызывает побочных эффектов, даже при избыточном содержании в них йода.

Йод выплняет важные функции в организме:

- является обязательным структурным компонентом тиреотропного гормона и тиреоидных гормонов щитовидной железы;
- участвует в регуляции скорости биохимических реакций;
- участвует в регуляции обмена энергии, температуры тела;
- в регуляции белкового, жирового и водно-электролитного обмена;
- участвует в регуляции дифференцировки тканей, процессах роста и развития организма;
- индуцирует повышение потребления кислорода тканями.

Около 1 млрд. человек на земле страдают от дефицита йода. Основной причиной снижения содержания йода в организме является недостаточный уровень этого элемента в пище и воде, что в свою очередь, приводит к развитию йододефицитных состояний и заболеваний: эндемический зоб, гипотериоз (нервно-психические расстройства, вялость, сонливость), кретинизм, разнообразные функциональные и структурные нарушения.

В России предпринимаются меры по снижению йододефицитных заболеваний: йодирование соли, хлеба, масла, рекламирование обогащенных йодом биологически активных добавок к пище.

При повышенном поступлении йода может развиться токсикодермия (йодерма), обусловленная избытком или непереносимостью препаратов иода, может возникнуть асептическое воспаление (йодизм) слизистых оболочек в местах выделения йода (дыхательные пути, слюнные железы, околоносовые пазухи). При избытке йода следует ограничить поступление этого элемента и контакты с ним, использовать препараты, содержащие антогонисты йода: марганец, фтор, бром, кобадьт.

В медицине йод используется в лекарственных препаратах, применяемых при заболеваниях щитовидной железы («Йодтирокс»), входит в состав «бытовой» настойки йода на спирте, раствора Люголя, в качестве антисептического средства, для обработки ран, подготовки операционного поля в виде (5-10%) спиртовых растворов.

Иодиды натрия и калия (KI и NaI) применяют при эндемическом зобе, заболеваниях глаз (катаракта, глаукома), горла, бронхиальной астме, при отравлениях солями ртути. Таблетки иодида калия (антиструмин) применяют для предупреждения эндемического зоба.

Радиоактивный йод ^{123}I и ^{131}I применяется для диагностики и лечения заболеваний щитовидной железы.

Некоторые препараты йода служат в качестве рентгеноконтрастных веществ при исследованиях сосудов и сердца, печени, желчного пузыря, матки и фаллопиевых труб («Йодолипол», «Билигност»).

Содержание иода в крови человека зависит от времени года: с сентября по январь концентрация иода в крови снижается, с февраля начинается новый подъем, а в мае — июне иодное зеркало достигает наивысшего уровня. Эти колебания имеют сравнительно небольшую амплитуду, и их причины до сих пор остаются загадкой.

Хром – элемент VI-Б группы периодической системы элементов, порядковый номер 24, атомная масса 51,99.

Открыт и выделен Н. Вокленом в 1780 г. (Франция). Название произошло от греч. *chroma* (краска, цвет), из-за яркой окраски соединений хрома.

Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^5 4s^1}$. В результате проскока электрона наблюдается конфигурация с шестью неспаренными электронами, которые обеспечивают максимальный ковалентный вклад. Характерные степени окисления: +2, +3, +6. С возрастанием СО уменьшается основный и усиливается кислотный характер оксидов, гидроксидов:

CrO – основный, Cr_2O_3 – амфотерный, CrO_3 – кислотный.

Известны прочные комплексы Cr^{3+} со многими лигандами, в том числе с SCN^-, F^-, NH_3, а также разнообразными полидентатными лиганда-

ми. Все они медленно образуются и медленно диссоциируют. Катион Cr^{3+} образует многочисленные кинетически инертные комплексы, которые превращаются друг в друга лишь при нагревании:

$$\underset{\text{сине-фиолетовый}}{[Cr(H_2O)_6]Cl_3} \xrightarrow{t} \underset{\text{светло-зеленый}}{[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O} \rightarrow \underset{\text{темно-зеленый}}{[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O}$$

Хром – твердый, голубовато-серебристый металл, не окисляющийся на воздухе. При комнатной температуре химически малоактивен и чрезвычайно стоек к действию обычных корродирующих реагентов, так как на его поверхности образуется тонкая, плотная и стойкая оксидная пленка. Хромирование – покрытие металлов тонким слоем хрома – один из методов защиты металла от коррозии. Природными источниками хрома являются минералы – хромиты. Соединения хрома широко используются в сталелитейной промышленности, при производстве стекла, резины, керамики, при крашении тканей и т.д.

Биологическая роль. Естественным источником хрома для человека являются растения. Хром содержится во многих овощах и фруктах, в некоторых лекарственных растениях, а также в рыбе, креветках, крабах, печени, куриных яйцах, пивных дрожжах и черном перце.

В организме человека содержится около 6 мг хрома, а в сутки потребность человеческого организма в хроме составляет 50–200 мкг.

Хром – жизненно важный микроэлемент, который является постоянной составной частью клеток всех органов и тканей. Биологическое действие хрома объясняется, в основном, его способностью образовывать комплексные соединения. Наибольшая комплексообразующая способность у Cr^{3+}.Также один из биологических эффектов хрома связан с его влиянием на так называемый фактор толерантности к глюкозе, активность которого падает при дефиците хрома и восстанавливается после его добавления. Синдром нарушения толерантности к глюкозе сопутствует сахарному диабету и проявляется в виде гипергликемии на фоне дефицита хрома, так как ионы Cr^{3+} выступают в качестве кофактора инсулина. Все эти нарушения купируются введением хрома и инсулина.

Хром участвует в регуляции синтеза жиров и обмена углеводов, способствует превращению избыточного количества углеводов в жиры, участвует в регуляции работы сердечной мышцы и функционировании кровеносных сосудов, участвует в стабилизации структур нуклеиновых кислот, в тканевом дыхании, активизирует пероксидазу, влияет на содержание аскорбиновой кислоты, способствует насыщению трансферина сыворотки крови железом, оказывает влияние на иммунные свойства организма. Определение содержания хрома в плазме и сыворотке крови не представляет интереса с токсилогической точки зрения, поскольку в этих биосубстратах он находится в виде относительно безопасной «трехва-

лентной фракции». Шестивалентный хром накапливается в клетках, поэтому его определение в эритроцитах имеет значение для диагностики в медицине труда. Соединения хрома(VI) являются сильными канцерогенами, способными повреждать клеточные структуры, проникая через клеточные мембраны. Доказано, что хром(VI) проникает в эритроциты, а Cr(III) прочно связывается с плазменными белками. Это требует особых мер предосторожности на производствах, связанных с применением хрома и его соединений (гальваника, красильные цехи текстильных производств, кожевенные заводы, химические предприятия). Сточные воды этих производств должны подвергаться тщательной очистке, ПДК (предельно допустимая концентрация) хрома 0,1 мг/л.

Как дефицит, так и избыток хрома в организме способен привести к существенному нарушению здоровья человека.

При недостаточном поступлении хрома в организм необходимо увеличить в рационе количество продуктов с повышенным содержанием хрома. При интоксикации необходимо прекратить его поступление в организм и применить хелатирующую терапию.

В медицине отдельные изотопы хрома используют в радиоизотопной диагностике. Пиколинат, аспарагинат хрома применяют в качестве биологически активной добавки к пище, а также как компонент витаминно-минеральных комплексов.

Никель – элемент VIII-Б группы периодической системы элементов, порядковый номер 28, атомная масса 58,69.

Название произошло от нем. *kupiernickel* (дьявольская медь). Открыт А.Кронштедтом (Швеция) в 1751 г.

Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^8 4s^2}$. В результате повышенной прочности связи 3*d*-электронов с ядром степень окисления, отвечающая номеру группы не достигается, для никеля более стабильна и характерна степень окисления +2.

Никель представляет собой серебристо-белый металл, блестящий, ковкий и пластичный. Устойчив к коррозии, растворяется в кислотах, не взаимодействует со щелочами. При высоких температурах никель активен по отношению ко всем неметаллам. Природным источником никеля служат руды гарниерит, пенландит.

Биологическая роль. В организм соединения никеля поступают с пищей. Много никеля содержится в чае, какао, гречихе, моркови и листовом салате. В желудочно-кишечном тракте человека всасывается от 1 до 10 % поступившего никеля. В день оптимальная интенсивность поступления никеля в организм составляет 100-200 мкг.

Между тканями организма никель распределяется примерно равномерно, преимущественно депонируется в печени, почках, костном мозге,

крови, в легких его содержание с возрастом увеличивается, а в 20 веке было установлено, что никелем богата поджелудочная железа. Биологическая роль никеля изучается. Установлено, что никель влияет на ферментативные процессы, ускоряет окисление сульфгидрильных групп в дисульфидные, участвует в окислении аскорбиновой кислоты, активирует ферментативные процессы гидролиза. Например, никель (Ni^{2+}) входит в состав фермента уреазы, который катализирует гидролитическое расщепление мочевины: $CO(NH_2)_2 + H_2O \xrightarrow{уреаза} 2NH_3 + CO_2$

Ионы Ni^{2+} в молекуле уреазы образуют комплексное соединение с аммиаком. Для никеля характерно образование и других комплексных соединений с водой, аммиаком, этилендиамином, ацидолигандами различной геометрической конфигурации.

На его роль в биохимических процессах указывает факт существования специфического никельсодержащего белка класса макроглобулинов-никелоплазмина.

Высказаны предположения об участии никеля в процессах кроветворения. Изменение содержания никеля в крови наблюдается при различных формах лейкозов.

При введении вслед за инсулином никеля, продлевается действие инсулина, и тем самым повышается гипогликемическая активность. Избыточное поступление в организм никеля может вызвать депигментацию кожи (витилиго).

В плазме крови никель находится в основном в связанном состоянии с белками никелоплазмином (альфа-2-макроглобулин) и альфа-1-гликопротеином.

Никель и его соединения, поступающие в организм с пищей, как правило, относительно нетоксичны. Однако, при избыточном поступлении никеля может развиться не только контактный дерматит, но и системная гиперчувствительность к никелю. При длительном, профессиональном контакте с сульфидом или оксидом никеля могут образовываться карциномы легких и носоглотки, аллергические реакции (папулезные сыпи), снижается иммунная защита, повышается риск развития новообразований в легких, почках, на коже.

При интоксикации никелем следует ограничить его поступление в организм, проводить симптоматическое лечение, хелатирующую терапию.

В медицине никель применяется при производстве медицинского оборудования и имплантантов.

Литий – элемент I-А группы ПСЭ, порядковый номер 3, атомная масса 6,94.

Название произошло от греч. *lithos* (камень). Открыт А. Арфведсоном (Швеция) в 1817 г.

Электронная формула $1s^2\underline{2s^1}$. Литий стабильно проявляет степень окисления +1 и в этой степени окисления является лучшим комплекообразователем по сравнению с другими элементами I А-группы.

Литий самый легкий щелочной металл, белый, мягкий, серебристого цвета. Имеет сродство к кислороду, водороду и азоту, с которыми активно взаимодействует.

Природным источником лития служат минералы сподумен, лепидолит и др. Соединения лития широко используются в атомной промышленности, металлургии, органическом синтезе, производстве стекол, глазурей, эмалей.

Биологическая роль. В течение суток в организм взрослого человека поступает около 100 мкг лития. В организме среднего человека (масса 70 кг) содержится около 0,7 мг лития. Ионы лития быстро и практически полностью абсорбируются из желудочно-кишечного тракта, легко проникают через биологические мембраны. Токсическая доза 90-200 мг.

В организме литий способствует высвобождению магния из клеточных «депо» и тормозит передачу нервного импульса, тем самым, снижая возбудимость нервной системы. В обменных процессах литий активно взаимодействует с ионами натрия и калия, но назначение препаратов лития на фоне дефицита натрия опасно для здоровья, так как может вызывать поражение почек. Имеются данные о влиянии лития на нейроэндокринные процессы, жировой и углеводный обмен. Под влиянием лития возрастает поглощение глюкозы, синтез гликогена и уровень инсулина в сыворотке крови. Литий можно обнаружить в лимфоузлах, легких, костях, кишечнике, надпочечниках.

Данные о клинических проявлениях, вызываемых дефицитом лития, ограничены. А.В. Скальным установлено, что у больных хроническим алкоголизмом наблюдаются пониженные концентрации лития, также дефицит лития встречается при иммунодефицитных состояниях и некоторых новообразованиях. Встречаются данные о связи между содержанием лития в питьевой воде и частотой депрессий у населения различных регионов. Для устранения дефицита следует увеличить количество продуктов, содержащих соединения лития, применять минеральные воды и БАДП.

Механизм токсического действия лития остается недостаточно изученным. Предполагают, что литий влияет на механизмы поддержания гомеостаза натрия, калия, магния и кальция. Пищевые отравления литием наблюдаются достаточно редко, чаще они встречаются при отравлении препаратами лития в психиатрической практике. Токсические эффекты солей лития начинают проявлятся при концентрации лития в плазме крови свыше 10 мкг/л. «Мишенями» вредного воздействия лития являются кожа и слизистые оболочки ЖКТ (токсический дерматит, тошнота, рвота, диа-

рея), дыхательные пути (трахеит, бронхит, пневмония), ЦНС (спутанность сознания, кома). При избытке лития следует использовать симптоматические средства, вводить в организм дополнительное количество NaCl и электролитные смеси.

В медицине применение лития ограничено. Соли лития (Li_2CO_3) используются в психиатрии при лечении маниакально-депрессивных психозов, т.к. ионы лития выравнивают натрий-калиевый баланс в клетках мозга. В последние годы появились сведения об эффективности препаратов лития при лечении новообразований, сахарного диабета и алкоголизма.

Серебро – элемент I-Б группы периодической системы элементов, порядковый номер 47, атомная масса 107,87.

Серебро известно с древнейших времен. Ни один из прославленных ученых к открытию серебра не причастен. Серебром люди стали пользоваться еще тогда, когда не было ученых. Название произошло от англ. *siolfur* (серебро) и от лат. *argentum*.

Серебро – самый распространенный из благородных металлов, его содержание в земной коре составляет $7 \cdot 10^{-6}$% по массе. В природе встречаются как самородное серебро, так и различные минералы.

Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^{10} 5s^1}$. Для серебра характерна степень окисления+1 (Ag_2O, AgCl);со степенью окисления +3 серебро существует в Ag_2O_3 и $K[AgF_4]$, однако, устойчивость соединений в более высоких состояниях окисления невелика.

Серебро представляет собой мягкий, ковкий металл с характерным «серебристым блеском». Устойчив к действию воды и большинства кислот, но на воздухе взаимодействует с соединениями серы с образованием черного сульфидного слоя. Растворяется в соляной кислоте, образуя хлористое серебро. Хорошо проводит электрический ток.

Распространены соли серебра (I): $AgNO_3$ (хорошо растворимая соль), трудно растворимые галогениды – AgCl (белый), AgBr и AgI светло-желтые). В ряду AgCl–AgBr–AgI растворимость понижается. Хлорид и бромид серебра растворяются в избытке раствора аммиака с образованием аммиакатов (к.ч. = 2): $AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl$.

Иодид серебра AgI не растворяется в этих условиях. AgI можно растворить в избытке иодида калия: $AgI + KI = K[AgI_2]$

Галогениды серебра легко растворяются в тиосульфате натрия:

$$AgCl + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaCl.$$

Ионы серебра восстанавливаются углем, водородом, другими восстановителями до металлического серебра.

Специфическое химическое свойство серебра – способность образовывать коллоидное серебро в растворе. Серебро в коллоидном состоянии

– энергичный восстановитель, катализатор окисления, бактерицидный препарат (колларгол, протаргол).

Биологическая роль. Серебро – ультрамикроэлемент, обнаружен во многих органах, например, в пигментной оболочке глаза, в железах внутренней секреции, в крови.

Серебро пока не относят к жизненно необходимым элементам, однако уже экспериментально установлено его повышенное содержание в мозге человека, в железах внутренней секреции, печени. В организм серебро поступает с растительной пищей, например, с огурцами и капустой.

У серебра явно выражена способность к образованию комплексных соединений с азот- и серусодержащими лигандами. Предполагаются каталитические функции серебра, участие его в увеличении сопротивляемости организма. В то же время, известно ингибирующее действие ионов серебра на ферменты. Присоединение ионов серебра к вакантным функциональным группам биолигандов приводит к изменению конформации фермента и к подавлению его активности, поэтому серебро относят к потенциально – токсичным элементам. На этом основано и бактерицидное действие ионов серебра.

При длительном контакте с серебром в производственных условиях могут наблюдаться признаки поражения центральной нервной системы, расстройства зрения, снижение кровяного давления, увеличение печени, сероватый оттенок кожи. С целью выведения из организма избытка серебра назначают средства дренажного действия на органы, накапливающие серебро (печень, почки), а также препараты меди, так как медь является антогонистом серебра.

В медицине используется бактерицидное, антацидное, вяжущее действие серебра. В XVIII – XIX вв. препараты серебра применялись в качестве средств лечения при нервных болезнях (невралгии, эпилепсии) и желудочно-кишечных заболеваниях. В настоящее время лекарства на основе серебра (протаргол, колларгол и др.) используют в стоматологии, при эрозиях, язвах, остром конъюктевите, трахоме, ларингите. Раствор коллоидного серебра (колларгол) применяют также для промывания гнойных ран, мочевого пузыря, при хронических циститах и уретитах, а также в виде глазных капель при гнойных конъюктивитах и бленнорее.

Нитрат серебра (ляпис) – $AgNO_3$ – вяжущее, противовоспалительное, бактерицидное, антисептическое средство, которое применяется при лечении кожных, глазных заболеваний, в гастроэнтерологии, в стоматологии. Бумага, марля, вата пропитанные $AgNO_3$ и $AgCl$ – бактерицидный перевязочный материал. Карандаши из нитрата серебра применяют для прижигания бородавок, грануляций. Разбавленные растворы (0,1-0,25%) нитрата серебра используют как вяжущее и противомикробное средство

для примочек, а также в качестве глазных капель. Ученые считают, что прижигающее действие нитрата серебра связано с его взаимодействием с белками тканей, что приводит к образованию белковых солей серебра – альбуминатов.

Некоторые изотопы радиоактивного серебра нашли свое применение в лучевой терапии.

В особо крупных масштабах воду «серебрят» на океанских кораблях. В специальной установке, ионаторе, пропускают переменный ток через воду. Электродами служат серебряные пластинки. За час в раствор переходит до 10 г серебра.
Этого количества достаточно, чтобы дезинфицировать 50 кубометров питьевой воды. Насыщение воды ионами серебра строго дозируют: избыток ионов представляет определенную опасность – в больших дозах серебро токсично.

Золото – элемент I-Б группы ПСЭ, порядковый номер 79, атомная масса 196,97.

Название произошло от лат. *aurum* (желтый). Золото является одним из первых открытых человеком металлов и известно со времен древних цивилизаций. В природе встречается преимущественно в виде самородного золота.

Электронная формула золота $[Xe]4f^{14}\underline{5d^{10}6s^{1}}$. Золото проявляет степени окисления +1 и +3, наиболее характерная из них +3. Для золота типична способность к комплексообразованию, координационное число атома равно 4. Золотохлористоводородная комплексная кислота $H[AuCl_4]$ образуется при растворении золота в «царской водке».

Золото представляет собой мягкий, ковкий металл желтого цвета, химически инертен, устойчив к действию воды, кислот и щелочей.

Сплавы золота с другими благородными металлами широко применяются в приборостроении, в космической, электронной и медицинской промышленности, при изготовлении ювелирных изделий, медалей и монет.

Биологическая роль. В организме взрослого человека содержится около 10 мг золота, примерно половина от этого количества сконцентрирована в костях. Распределение золота в организме зависит от растворимости его соединений. Коллоидные соединения в большей степени накапливаются в печени, тогда как растворимые – в почках.

Механизм действия соединений золота до конца не ясен, однако в настоящее время известно, что золото может входить в состав металлопротеидов, взаимодействовать с медью и протеазами, гидролизующими коллаген, также и с другими активными компонентами соединительной

ткани. Золото может вовлекаться в процессы связывания гормонов в тканях. Данные о пониженном содержании золота в организме отсутствуют.

Металлическое золото почти не всасывается, данные о его токсичности также отсутствуют. В то же время, некоторые соли золота обладают токсическим действием, сходным с действием ртути. Механизм токсичности основан на большом сродстве этого элемента к сульфгидрильным группам SH– содержащих белков, в результате чего золото ингибирует SH-ферменты. Появляются симптомы угнетения ЦНС, боли по ходу нервов, отеки, боли в костях и суставах, металлический вкус во рту.

При интоксикации золотом используются комплексообразователи – димеркаптол, купренил, депен, купримин.

В медицине золото использовали еще со средних веков, при лечении больных с такими заболеваниями как туберкулез, проказа, сифилис, эпилепсия, глазные болезни, злокачественные опухоли. В настоящее время препараты на основе различных солей золота используются в терапии больных ревматоидными и псориатическими артритами, красной волчанкой. Тиосульфат золота и натрия $AuNaS_2O_3$ успешно применяется для лечения трудноизлечимого кожного заболевания – эритематозной волчанки.

В медицинской практике применяются и органические соединения золота, прежде всего кризолган и трифал. Кризолган одно время широко применяли в Европе для борьбы с туберкулезом, а трифал, менее токсичный и более эффективный, чем тиосульфат золота и натрия, – как лекарство от эритематозной волчанки. В Советском Союзе был синтезирован высокоактивный препарат – кризанол $(Au–S–CH_2–CHOH–CH_2SO_3)_2Ca$ для лечения волчанки, туберкулеза, проказы.

После открытия радиоактивных изотопов золота его роль в медицине заметно возросла. Коллоидные частицы изотопов используют для лечения злокачественных опухолей. Эти частицы физиологически инертны, и потому их не обязательно как можно скорее выводить из организма. Введенные в отдельные области опухоли, они облучают только пораженные места, поэтому при помощи радиоактивного золота удается излечивать некоторые формы рака. Создан специальный «радиоактивный пистолет», в обойме которого 15 стерженьков из радиоактивного золота с периодом полураспада в 2,7 суток. Практика показала, что лечение «радиоактивными иголками» дает возможность ликвидировать поверхностно расположенную опухоль молочной железы уже на 25-й день.

Радиактивное золото (Au-198) применяется при лечении в первую очередь рака легких. Оно оказывает антисептическое действие на бактерии и вирусы. Вводятся препараты золота как внутрь, так и парентерально, в виде коллоидных растворов (хризотерапия). Как правило, применение препаратов золота связано с большим числом побочных эффектов.

Первые попытки применять золото в медицинских целях относятся еще ко временам алхимии, но они были немногим успешнее поисков философского камня.

В XVI в. Парацельс пытался использовать препараты золота для лечения некоторых болезней, в частности сифилиса. «Не превращение металлов в золото должно быть целью химии, а приготовление лекарств», – писал он.

Значительно позднее соединения, содержащие золото, были предложены в качестве лекарства против туберкулеза. Было бы неверным считать, что это предложение лишено разумных оснований: in vitro, т.е. вне организма, «в пробирке», эти соли губительно действуют на туберкулезную палочку, но для эффективной борьбы с болезнью нужна довольно высокая концентрация этих солей. В наши дни соли золота имеют значение для борьбы с туберкулезом лишь постольку, поскольку они повышают сопротивляемость заболеванию.

Учебный материал для студентов стоматологического факультета

Состав слюны и ротовой жидкости

Слюна (*saliva*) – секрет слюнных желез, выделяющийся в полость рта. В норме у взрослого человека за сутки выделяется до 2 л слюны. Слюна состоит из 99,0–99,4 % воды и 1,0 - 0,6 % растворенных в ней органических и минеральных веществ. Минеральные вещества, входящие в состав слюны представлены анионами хлоридов, бромидов, фторидов, йодидов, фосфатов, бикарбонатов, катионами натрия, калия, кальция, магния, железа, меди, стронция и др.

Содержание ионов калия в слюне составляет 20-30 ммоль/л, ионов натрия – до 100 ммоль/л, бикарбонатов – 5-60 ммоль/л, хлоридов – 5-70 ммоль/л. Концентрация ионов кальция и фосфатов подвержена значительным индивидуальным колебаниям (1-2 и 4-6 ммоль/л, соответственно), которые находятся, в основном, в связанном состоянии с белками слюны. Содержание ионов кальция в слюне (1,2 ммоль/л) ниже, чем в сыворотке крови, а фосфора (3,2 ммоль/л) – в 2 раза выше. В ротовой жидкости содержится также фтор, количество которого определяется его поступлением в организм (в среднем 0,01-0,05мг%). Ионная активность кальция и фосфора в ротовой жидкости является показателем растворимости гидрокси- и фторапатитов. Установлено, что слюна в физиологических условиях пересыщена по гидроксиапатиту, что позволяет говорить о

ней как о минерализующем растворе. Следует отметить, что перенасыщенное состояние в нормальных условиях не приводит к отложению минеральных компонентов на поверхностях зубов. Заслуживает внимания тот факт, что растворимость гидроксиапатита в ротовой жидкости значительно увеличивается при снижении ее pH. Значение pH, при котором ротовая жидкость насыщена эмалевым апатитом, рассматривается как критическая величина и, в соответствии с расчетами, подтвержденными клиническими данными, варьируется от 4,5 до 5,5. При pH 4,0–5,0, когда ротовая жидкость не насыщена как гидроксиапатитом, так и фторапатитом, происходит растворение поверхностного слоя эмали по типу эрозии. В тех случаях, когда слюна не насыщена гидроксиапатитом, но пересыщена фторапатитом, процесс идет по типу подповерхностной деминерализации, что характерно для кариеса. Таким образом, уровень pH определяет характер деминерализации эмали. Колебания pH слюны зависят от гигиенического состояния полости рта, характера пищи, скорости секреции (при низкой скорости секреции pH слюны сдвигается в кислую сторону, при стимуляции слюноотделения – в щелочную). pH смешанной слюны 5,8–7,4; pH слюны околоушных желез ниже (5,81), чем подчелюстных (6,39).

Органические компоненты ротовой жидкости многочисленны. В ней содержатся белки, синтезируемые как в слюнных железах, так и вне их. В слюнных железах вырабатываются ферменты: гликопротеиды, амилаза, муцин, а также иммуноглобулины класса А. Видоспецифические антитела и антигены, входящие в состав слюны, соответствуют группе крови. Методом электрофореза выделено до 17 белковых фракций слюны.

Ротовая жидкость, как основной источник поступления кальция, фосфора и других минеральных элементов в эмаль зуба влияет на физические и химические свойства эмали зуба, в том числе на резистентность к кариесу. Изменения количества и качества ротовой жидкости имеют важное значение для возникновения и течения кариеса зубов.

Количество, химический состав и свойства слюны меняются в зависимости от характера возбудителя секреции (например, вида принимаемой пищи), скорости секреции. Так, при употреблении в пищу печенья, конфет в смешанной слюне временно возрастает уровень глюкозы и лактата; при стимуляции слюноотделения в слюне резко увеличивается концентрация натрия и бикарбонатов, не меняется или несколько снижается уровень калия и йода, в слюне курильщиков в несколько раз больше роданидов, чем у некурящих.

Химический состав слюны подвержен суточным колебаниям, он также зависит от возраста (у пожилых людей, например, значительно повышается количество кальция, что имеет значение для образования зубного и слюнного камня). Изменения в составе слюны могут быть связаны с

приемом лекарственных веществ и интоксикациями. Состав слюны меняется также при ряде патологических состояний и заболеваний. Так, при обезвоживании организма происходит резкое снижение слюноотделения; при сахарном диабете в слюне увеличивается количество глюкозы; при уремии в слюне значительно возрастает содержание остаточного азота.

Вещества и материалы, применяемые в стоматологии

Стоматологические материалы подразделяются на две группы.

I. *Основные (конструкционные) материалы*:

1. Металлы и их сплавы
2. Керамика
3. Полимеры
4. Пломбировочные материалы
5. Композиционные материалы.

II. *Вспомогательные материалы*

1. Оттискные
2. Абразивные
3. Моделировочные
4. Формовочные
5. Изоляционные и др.

Металлы и сплавы, применяемые в стоматологии, должны обладать:

- высокой коррозионной стойкостью в полости рта;
- высокими механическими свойствами (прочность, пластичность, упругость и т.д.)
- хорошими технологическими свойствами (легко подвергаться пайке, литью, сварке, штамповке, полировке, протяжке);
- необходимыми физическими характеристиками (цвет, малая усадка, невысокая температура плавления).

Сплавы подразделяются на:

1. Механические смеси, например, свинец и сурьма;
2. Твердые растворы, например, никель и хром, никель и медь;
3. Химические соединения, например, $AuHg_2$, Au_2Hg.

К химическим свойствам металлов и их сплавов относят:

1. Растворимость;
2. Окисляемость;
3. Коррозионная стойкость.

В стоматологической практике применяют **более 500 различных сплавов**:

- Сплавы благородных металлов на основе золота;

- Сплавы благородных металлов, содержащих 25-50% золота или платины;
- Сплавы неблагородных металлов;
- Сплавы для металлокерамических конструкций:
  а) с высоким содержанием золота (более 75%);
  б) с высоким содержанием благородных металлов (золота и платины, или золота и палладия более 75%);
  в) на основе палладия (более 50%);
  г) на основе неблагородных металлов (кобальт, никель, хром, молибден).

Сплавы золота с серебром и медью применяются в стоматологии для протезирования. Сплав 916 пробы, состоящий из 91,6% золота, 4,2% меди и 4,2% серебра, употребляется для изготовления мостовидных протезов, коронок, фасеток и т.д. Сплав 750 пробы содержит 75% золота, 8,3% серебра и 16,7% меди, а сплав 583 пробы – 58,3% золота, 13,7% серебра и 28% меди.

Амальгамы – сплавы ртути с медью, серебром, кадмием, применяются в стоматологии как пломбировочный материал. Амальгамы легко размягчаются при нагревании и затвердевают при температуре тела, они не токсичны, т.к. ртуть с металлами образует интерметаллические соединения.

☝ ***Это интересно!*** *Ртуть десятилетиями использовали зубные врачи для изготовления пломб. Специальный ртутный сплав (амальгаму) изготовляли непосредственно перед тем, как поставить пломбу, добавляя ртуть к сплаву, содержащему 70% серебра, 26% олова, немного меди и цинка, после чего смесь тщательно растирали. В готовой пломбе после отжима излишка жидкой ртути ее оставалось примерно 40%. После затвердения пломба состояла из трех кристаллических фаз:* Ag_2Hg_3*;* Ag_3Sn *и* Sn_xHg*, где x принимает значения от 7 до 9. Эти интерметаллические соединения при температуре человеческого тела нелетучи и совершенно безопасны.*

Сплавы на основе железа (стали) содержат добавки:

1) марганец – увеличивает прочность, снижает температуру плавления сплава;

2) никель – увеличивает коррозионную стойкость, улучшает упругие свойства, пластичность ковкость, однако избыточное содержание никеля делает сплав токсичным;

3) хром – повышает твердость, устойчивость к коррозии;

4) молибден – повышает прочность;

5) ванадий улучшает технологические свойства.

В сплавы золота добавляют медь, серебро, платину для повышения упругости и твердости, кадмий – для снижения температуры плавления.

Полимеры, их классификация

- Базисные (жесткие полимеры) – пластмассы
- Эластичные полимеры – акрилаты, поливинилхлориды $[–CH_2–CHCl–]_n$, силиконы $[R_2SiO]_n$
- Пластмассовые искусственные зубы
- Полимеры для замещения дефектов твердых тканей зубов (пломбы, штифты, вкладки)
- Полимеры облицовочные, реставрационные
- Полимеры вспомогательные (оттискные массы, временные коронки), клинические.

Пломбировочные материалы подразделяют на группы:

1. ***Цементы***

а) цинк-фосфатный, твердая фаза, порошок, состоит на 75-90% из ZnO, включает MgO, SiO_2, Bi_2O_3, жидкая фаза состоит из воды, ортофосфорной кислоты, фосфатов цинка, алюминия и магния;

б) силикатный, порошок – тонко измельченное стекло: SiO_2, K_2O, NaF, Al_2O_3, пигменты; жидкость – водный раствор ортофосфорной кислоты, фосфатов цинка и магния;

в) силико-фосфатный – смесь а) и б);

г) цинк-эвгенольный;

д) поликарбоксилатный, твердая фаза – оксиды цинка и магния, жидкость – раствор полиакриловой кислоты;

е) полимерный, на основе метилметакрилата.

2. ***Амальгамы*** – металлические системы, одним из компонентов которых – ртуть; при смачивании металла ртутью происходит взаимная их диффузия. А также образуются химические соединения, типа $AuHg_2$, Au_2Hg, Ag_2Hg_3, Cu_3Hg_4 и др. Амальгамы пластичны, отвердевают при 37°С, практически не дают усадки, устойчивы в условиях полости рта, обеспечивают длительный срок службы пломбы;

3. ***Полимерные материалы*** химического или светового отвердения**:**

Полиакрилаты: $\left(–CH_2–\underset{COOR}{CH}–\right)_n$

Полиметакрилаты: $\left(–CH_2–\underset{CH_3}{\overset{COOR}{C}}–\right)_n$

Полиметилметакрилаты: $[–CH_2–C(CH_3)COOCH_3–]_n$

Стоматологический фарфор, ситаллы

Фарфор – белый, спекшийся непроницаемый для воды и газов керамический продукт, который изготавливается из смеси каолина, кварцевого песка, полевого шпата и красителей. Фарфоровые массы – исходный материал для заводского изготовления стандартных искусственных зубов, стандартных фарфоровых коронок, заготовок для фарфоровых вкладок; индивидуального изготовления фарфоровых коронок и вкладок; облицовки цельнолитых каркасов металлических несъемных протезов.

Ситаллы – стеклокристаллические материалы, полученные в результате термообработки определенных составов стекол. Применяются при протезировании первого отдела зубных рядов искусственными коронками и мостовидными протезами небольшой протяженности.

Каолин – белая или светлоокрашенная глина, содержание в фарфоровой массе составляет 3-65%. Чем больше содержание каолина, тем меньше прозрачность и тем выше температура обжига. Каолин обеспечивает механическую прочность и термическую стойкость фарфора.

99% каолина – каолинит $Al_2O_3 \cdot 2Si_2O \cdot 2H_2O$.

Полевой шпат – это безводные алюмосиликаты калия, натрия или кальция ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6Si_2O$), содержание в фарфоровой массе составляет 60-70%. Чем больше полевого шпата, тем прозрачнее фарфоровая масса. Полевой шпат обеспечивает пластичность фарфоровой массы и создает блестящую глазурованную поверхность после обжига.

Кварц – оксид кремния SiO_2, его содержание в фарфоровой массе составляет 25-30%. Кварц уменьшает усадку и хрупкость фарфора, придает керамическому изделию твердость и химическую стойкость.

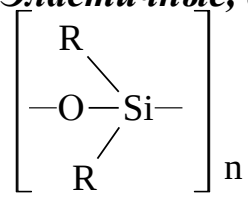
Красители – оксиды металлов, окрашивают фарфоровые массы в цвета, свойственные естественным зубам.

Слепочные материалы:

1. ***Твердые (гипс):***

$$2(CaSO_4 \cdot 2H_2O) \overset{t}{=} (CaSO_4)_2 \cdot H_2O + 3\ H_2O$$

2. ***Эластичные, силиконовые каучуки***:



где R - органическая группа (метиловая, этиловая или фениловая).

3. ***Термопластические*** (парафин, воск и др.)

Контрольные вопросы, задачи и упражнения для самостоятельной подготовки

1. Классификации и распространенность химических элементов в организме человека и окружающей среде. Человек и биосфера. Современные экологические проблемы глобального и регионального характера. Понятие об эндемических заболеваниях, микроэлементозах.
2. Биологические функции химических элементов; элементы-органогены, «металлы жизни», элементы-токсиканты.
3. Связь между строением молекул и биологической активностью веществ. Разобрать на примере таких веществ как хлор, хлороводород, вода, хлорид натрия.
4. Характеристика кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений *s*-, *p*-элементов. Растворимость солей кальция, магния, участие в гетерогенных процессах.
5. Биогенная роль натрия, калия, кальция, магния, бора, углерода, кремния, азота, фосфора, серы, кислорода, фтора, хлора, брома, йода.
6. Применение соединений *s*- *и p*-элементов в медицине.
7. Общая характеристика семейства *d*-элементов.
8. Комплексообразующая способность *d*-элементов.
9. Медь, серебро, цинк, ртуть как комплексообразователи.
10. Биологическая роль меди, серебра, золота.
11. Биологическая роль цинка, токсичность ртути, кадмия.
12. Примеры соединений *d*-элементов IБ и IIБ-групп, их краткая характеристика, применение в медицине.
13. Влияние степени окисления *d*-элементов на кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства их соединений.
14. Краткая характеристика элементов VI-Б группы. Свойства элементов и их соединений на примере хрома. Биогенная роль хрома и молибдена.
15. Краткая общая характеристика элементов VII-Б группы. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства на примере соединений марганца. Биогенная роль марганца и применение его соединений в медицине.
16. Краткая общая характеристика элементов VIII-Б группы (триада железа). Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений железа. Железо как комплексообразователь. Биогенная роль железа и кобальта, применение их соединений в медицине.
17. Приведите электронные и электронно-графические формулы атомов элементов в различных степенях окисления Mg^0, S^0, S^{-2}, S^{+6}, Cl^o, Ca^{2+}, Zn^{2+} и укажите к какому семейству *s*–, *p*–, *d*–элементов они относятся?
18. Назовите элемент по электронной формуле его атома (указаны предвнешний и внешний энергетический уровни):
    а) $\ldots 2s^2 2p^6 3s^2$; б) $\ldots 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$;
    в) $\ldots 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$; г) $\ldots 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$.

19. Укажите валентность и степень окисления атомов элементов в следующих соединениях: HCl, $HClO_4$, NH_4Cl, H_2SO_4, H_2S, H_2O_2.
20. Как меняются свойства *s*-, *p*-элементов и их соединений по периоду и по группе в ПСЭ?
21. Как различаются по своей природе связи в молекуле H_2O, ионе H_3O^+, ассоциате $(H_2O)_n$?
22. Приведите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:

$Na \rightarrow Na_2O_2 \rightarrow Na_2CO_3 \rightarrow NaNO_3$

$Ca \rightarrow CaO \rightarrow CaC_2 \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$

$NH_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 \rightarrow NH_3 \rightarrow NO \rightarrow NO_2 \rightarrow HNO_3 \rightarrow NaNO_3$

$H_2S \rightarrow S \rightarrow SO_2 \rightarrow NaHSO_3 \rightarrow Na_2SO_3 \begin{cases} \rightarrow \text{гидролиз} \\ \rightarrow Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 \end{cases}$

$NaBr \rightarrow NaCl \rightarrow Cl_2 \rightarrow KClO_3 \rightarrow KClO_4$

23. Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель:

а) $Cl_2 + I_2 + H_2O \rightarrow HIO_3 + HCl$

б) $S + NaOH \rightarrow Na_2S + Na_2SO_3 + \ldots$

в) $P + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + NO$

г) $Ca + HNO_3(\text{конц.}) \rightarrow \ldots$

д) $Mg + HNO_3(\text{разб.}) \rightarrow \ldots$

24. Напишите электронные и электронно-графические формулы для атомов меди, цинка, серебра, ртути. Укажите характерные степени окисления, валентные возможности, примеры соединений.
25. Подтвердите уравнениями реакций амфотерный характер $Zn(OH)_2$. Приведите схему его диссоциации.
26. Составьте уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, с помощью которых можно осуществить превращения:

$$Cu \rightarrow CuO \rightarrow CuSO_4 \rightarrow Cu(OH)_2 \begin{cases} + NaOH \rightarrow ? \\ + H_2SO_4 \rightarrow ? \\ + NH_3 \cdot H_2O \rightarrow ? \end{cases}$$

$AgNO_3 \rightarrow AgCl \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl \rightarrow AgCl$

$HgCl_2 + KI(\text{недост}) \rightarrow ? + KI(\text{изб.}) \rightarrow ?$

27. Какая соль лучше гидролизуется $ZnCl_2$ или $CdCl_2$? Почему? Напишите уравнения гидролиза.
28. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций электронным или ионно-электронным методами, определите роль соединений хрома, марганца, железа:

$Cr(NO_3)_3 + NaOH + H_2O_2 \rightarrow Na_2CrO_4 + NaNO_3 + \ldots$

$FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + \ldots$

$KMnO_4 + KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + \ldots$

$KMnO_4 + KI + H_2O \rightarrow I_2 + KOH + \ldots$

$MnSO_4 + Br_2 + NaOH \rightarrow Na_2MnO_4 + NaBr + Na_2SO_4$

$FeCl_3 + H_2S \rightarrow FeCl_2 + S + \ldots$

29. Составьте уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, с помощью которых можно осуществить превращения:

$FeSO_4 + NaOH \rightarrow$ **?** $\begin{cases} + \ NaOH \rightarrow ? \\ + \ H_2SO_4 \rightarrow ? + K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow ? \\ + \ O_2 + H_2O \rightarrow ? \end{cases}$

$FeCl_3 + NaOH \rightarrow$ **?** $\begin{cases} +NaOH \rightarrow ? \\ + H_2SO_4 \rightarrow ? + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow ? \end{cases}$

$Cr_2(SO_4)_3 + NaOH(нед.) \rightarrow$**?** $\begin{cases} + \ NaOH(изб.) \rightarrow ? \\ + \ H_2SO_4 \rightarrow ? \end{cases}$

$Co(NO_3)_2 + ? \rightarrow [Co(NH_3)_6](NO_3)_2$

30. Составьте таблицу для 5 химических элементов, объединяющую их химические свойства и биологическую роль, а также примеры соединений, применяемых в медицине.

Учебно-исследовательская лабораторная работа № 1
Тема: *s-, p-* биогенные элементы

Цель работы:
экспериментально изучить свойства соединений *s-* и *p*-элементов.

Опыт № 1. Образование малорастворимого оксалата кальция

Реактивы: 0,1М р-р $CaCl_2$; конц. р-р $(NH_4)_2C_2O_4$

Порядок выполнения:

В пробирку внесите 20-25 капель раствора $CaCl_2$, затем по каплям добавьте раствор оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ до полного выпадения осадка.

Закончите уравнение реакции, запишите его в ионном виде: $CaCl_2+(NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow$.

Напишите выражение K_s для оксалата кальция. Сравните растворимость оксалата кальция с сульфатом, карбонатом кальция, пользуясь справочными данными.

При каком характере среды мочи образуются оксалаты в организме?

Какие малорастворимые соединения кальция присутствуют в организме? Каковы условия образования осадков?
Сформулируйте выводы

Опыт № 2. Изменение растворимости сульфатов *s*-элементов II-А группы

Реактивы: 0,1 н. р-р $BaCl_2$, насыщ. р-р $SrSO_4$, 1М р-р H_2SO_4; гипсовая вода; 0,5 н. р-р $Sr(NO_3)_2$.

Порядок выполнения:

а) В три пробирки налейте по 5-7 капель раствора хлорида бария.

В 1-ю пробирку добавьте 4-5 капель насыщенного раствора сульфата стронция. Что наблюдаете?

Во 2-ю пробирку добавьте 4-5 капель гипсовой воды. Что наблюдаете?

В 3-ю пробирку добавьте 4-5 капель 1М раствора H_2SO_4. Что наблюдаете?

Сравните результаты.

Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном видах. Какого типа реакции происходят?

Как изменяется растворимость в ряду: $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$? Почему?

б) В пробирку налейте 5-6 капель раствора $Sr(NO_3)_2$ и добавьте гипсовую воду. Что наблюдаете?

Объясните наблюдаемое явление. Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном видах.

Какое соединение более прочное – $SrSO_4$ или $CaSO_4$? Какое это имеет биологическое значение?
Сформулируйте выводы

Опыт № 3. Окислительно-восстановительные свойства нитритов

Реактивы: 0,1 н. р-р $KMnO_4$, 2 н. р-р H_2SO_4; 0,5 н. р-р $NaNO_2$, 0,5М р-р KI.

Порядок выполнения:

В одну пробирку внести 5-6 капель раствора перманганата калия, добавить 2-3 капли раствора серной кислоты и 5-6 капель раствора нитрита натрия. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции, укажите роль нитрита натрия.

Во вторую пробирку внести 5-6 капель раствора нитрита натрия, добавить 2-3 капли раствора разбавленной серной кислоты и 2-4 капли раствора иодида калия. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции, укажите роль нитрита натрия.
Сформулируйте вывод о ОВ-свойствах нитритов.

Опыт № 4. Восстановительные свойства галогенидов (галидов)

Реактивы: 0,1 н. р-р $KMnO_4$, 2 н. р-р H_2SO_4; 0,5М р-р KBr; 0,5М р-р KI.

Порядок выполнения:
Внесите в 2 пробирки по 2-3 капли раствора перманганата калия, добавьте по 2-3 капли раствора серной кислоты и в первую пробирку добавьте 2-3 капли бромида калия, во вторую – 2-3 капли иодида калия.

Что при этом наблюдается? Для этих реакций составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций методом ионно-электронного баланса.

Сделайте вывод о роли галогенидов в ОВР.

Учебно-исследовательская лабораторная работа № 2
Тема: *d*-элементы I-Б и II-Б групп

Цель работы: экспериментально изучить свойства соединений *d*-элементов I-Б, II-Б групп.

Опыт № 1. Гидролиз солей меди(II)

Реактивы: 0,5 н. р-р $CuSO_4$; индикаторная бумага; 2 н. р-р Na_2CO_3.

Порядок выполнения:
В две пробирки внесите по 10 капель раствора сульфата меди(II).
В одну пробирку поместите индикаторную бумагу и определите реакцию среды в растворе соли. Эту пробирку оставьте для сравнения.
Какой процесс происходит в растворе и почему?
Закончите уравнение реакции: $CuSO_4 + H_2O \rightarrow$.
Во вторую пробирку добавьте 3-4 капли подогретого (горячего) раствора карбоната натрия.
Что наблюдаете? Поясните.
Напишите уравнение соответствующей реакции.
Сформулируйте вывод.

Опыт № 2. Получение и исследование свойств гидроксида меди(II)

Реактивы: 2 н. р-р H_2SO_4; 1 н. р-р NaOH; конц. р-р $NH_3 \cdot H_2O$; конц. р-р NaOH.

Порядок выполнения:

В пробирку внесите 1 мл раствора сульфата меди(II) и по каплям добавьте 1 н. раствор гидроксида натрия. Отметьте цвет выпавшего осадка. Разделите осадок на 4 порции. В 1-ю пробирку добавьте конц. раствор NaOH, во 2-ю – несколько капель раствора серной кислоты, а в 3-ю –

конц. раствор гидроксида аммония. Содержимое 4-ой пробирки нагрейте. Осуществленные превращения можно выразить схемой:

$$CuSO_4 \rightarrow Cu(OH)_2 \begin{cases} + NaOH(\text{изб.}) \longrightarrow ? \\ + H_2SO_4 \longrightarrow ? \\ + NH_3 \cdot H_2O \longrightarrow ? \end{cases}$$
$$\downarrow t^o$$
$$CuO$$

Составьте в молекулярном и ионном виде уравнения протекающих реакций, укажите внешние признаки. Для комплексных соединений составьте схемы первичной и вторичной диссоциации, дайте математическое выражение константы нестойкости и сравните их прочность, пользуясь данными справочника, с другими комплексными соединениями меди.

Сделайте вывод о свойствах гидроксида меди(II).

Опыт № 3. Получение и изучение свойств гидроксида цинка

Реактивы: 0,5 н. р-р $Zn(NO_3)_2$; 0,5 н. р-р NaOH; 2 н. р-р H_2SO_4; конц. р-р $NH_3 \cdot H_2O$.

Порядок выполнения:

В пробирку налейте 1 мл раствора нитрата цинка, добавьте по каплям раствор NaOH до образования осадка (избыток NaOH не допускать!). Отметьте внешние признаки. Осадок разделите на 3 порции. В 1-ю пробирку прилейте избыток NaOH, во 2-ю – несколько капель раствора серной кислоты, а в 3-ю – водного раствора аммиака. Отметьте наблюдаемое явление.

Сущность опыта можно выразить схемой:

$$Zn(NO_3)_2 + NaOH(\text{нед.}) \rightarrow Zn(OH)_2 \begin{cases} + NaOH \rightarrow ? \\ + H_2SO_4 \rightarrow ? \\ + NH_3 \cdot H_2O \rightarrow ? \end{cases}$$

Составьте соответствующие уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Для комплексных продуктов реакции составьте схемы первичной и вторичной диссоциации, дайте математическое выражение константы нестойкости и сравните их прочность, пользуясь данными справочника.

Сделайте вывод о свойствах гидроксида цинка.

Учебно-исследовательская лабораторная работа № 3
Тема: *d*-элементы VI-Б, VII-Б, VIII-Б групп

Цель работы: теоретически и экспериментально изучить свойства соединений *d*-элементов VI-Б, VII-Б и VIII-Б групп; научиться объяснять зависимость свойств соединений от их строения.

Опыт № 1. Изучение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений хрома

Реактивы: 0,5 н. р-р $CrCl_3$; 0,5 н. р-р NaOH; 2 н. р-р HCl.

Порядок выполнения:

Возьмите две пробирки. В первую пробирку налейте 0,5 мл раствора сульфата хрома(III) и по каплям добавляйте раствор щелочи, не допуская избытка. Полученный осадок разделите на две порции. К 1-ой порции добавьте по каплям раствор HCl, а ко 2-ой – избыток щелочи. Объясните наблюдаемые признаки реакций.

Во вторую пробирку добавьте 5-6 капель 3%-ного раствора пероксида водорода и слегка нагрейте содержимое пробирки до изменения окраски. Запишите наблюдения в протокол.

Сущность опыта можно выразить схемой:

$$Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \begin{cases} \xrightarrow{+\,HCl} ? \\ \xrightarrow{+\,NaOH(изб.)} ? \xrightarrow{+\,H_2O_2,\ t} ? \end{cases}$$

а) По данной схеме составьте уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Для каждой реакции укажите внешние признаки.

б) Для амфотерного гидроксида хрома(III) составьте уравнения диссоциации.

в) Назовите комплексное соединение, покажите его первичную и вторичную диссоциацию, дайте математическое выражение константы нестойкости комплексного иона.

г) Для ОВР: $Na_3[Cr(OH)_6] + H_2O_2 \rightarrow Na_2CrO_4 + H_2O$ представьте электронно-ионный баланс, укажите роль соединений хрома(III).

д) Для комплексных продуктов реакции составьте схемы первичной и вторичной диссоциации, дайте математическое выражение константы нестойкости и сравните их прочность, пользуясь данными справочника.

Сделайте вывод о свойствах соединений хрома.

Опыт № 2. Получение и изучение свойств гидроксидов железа(II) и железа(III)

Реактивы: крист. $FeSO_4$; р-р H_2SO_4 (1:1); 2 н. р-р KOH; 2%-ный р-р $FeCl_3$.

Порядок выполнения:

В пробирку поместите несколько кристаллов сульфата железа(II) и добавьте 2 мл дистиллированной H_2O и 5 капель раствора H_2SO_4 (1:1). Затем по каплям прибавляйте раствор щелочи до образования осадка. Отметьте

его окраску. Содержимое пробирки разделите на 3 порции. В 1-ю пробирку добавьте избыток раствора щелочи, во 2-ю – раствор серной кислоты, а 3-ю – перемешайте осадок встряхиванием и оставьте на некоторое время. Через 3-5 минут отметьте изменение окраски осадка.

Сущность опыта можно выразить схемой:

$$FeSO_4 + KOH \rightarrow ? \begin{cases} + \ KOH(\text{изб.}) \rightarrow ? \\ + \ H_2SO_4 \rightarrow ? \\ + \ H_2O + O_2 \rightarrow ? \end{cases}$$

Составьте соответствующие уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Укажите внешние признаки реакций.

Аналогичный опыт выполните с раствором $FeCl_3$. Его сущность отражает схема:

$$FeCl_3 + KOH \rightarrow ? \begin{cases} + \ KOH(\text{изб.}) \rightarrow ? \\ + \ H_2SO_4 \rightarrow ? \\ + \ H_2O + O_2 \rightarrow ? \end{cases}$$

Отметьте внешние признаки реакции и составьте молекулярные и ионные уравнения реакций.

Сделайте вывод о свойствах гидроксидов железа.

Тема: Комплексные соединения. Лигандообменные процессы и равновесия

Краткая теоретическая часть

Основные понятия, определения

Все вещества в природе делятся на соединения:

1) I-го порядка – соединения, образование которых можно объяснить с позиций классической теории валентности.
   Например: KCl, $CuCl_2$, Na_2O, CuO и т.д.
2) Высшего порядка, которые делятся на:
   а) двойные соли ($KAl(SO_4)_2$ и др.);
   б) комплексные соединения ($K_4[Fe(CN)_6]$ и др.).

Основные представления о комплексных соединениях введены в химию А. Вернером (1893 г., швейцарский ученый). В России большой вклад в химию координационных (комплексных) соединений внесли Л.А. Чугаев, К.В. Яцимирский, А.А. Гринберг, И.И. Черняев и др.

> **Комплексные соединения** (к.с.) – соединения высшего порядка, в состав которых входят сложные ионы, состоящие из центральных

атомов и лигандов, которые способны самостоятельно существовать как в кристаллах, так и в растворе.

Комплексообразователь (к.о.) – центральный атом (ион), вокруг которого координированы (сгруппированы) другие ионы или атомы (лиганды или адденды).

Различают 2 группы комплексообразователей:

1. Катионы *d*- и *f*-элементов (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, La^{3+}, Nd^{3+} и др.); некоторые p-элементы в положительной степени окисления (P^{5+}, S^{6+}, N^{5+}, Cl^{7+} и др., $[PF_6]^-$, $[BF_4]^-$), а также s-элементы (Na^+, K^+, Be^{2+} и др., $[Be(OH)_4]^-$, $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$.
2. Нейтральные атомы *d*-элементов (Fe, Co, Ni, Cr и т.д.), а также элементы благородных газов, например: $[Co(CO)_4]^o$; $[Xe(H_2O)_6]^o$.

Наибольшей комплексообразующей способностью обладают *d*-элементы (в виде ионов или атомов).

Наименьшей комплексообразующей способностью обладают *s*-элементы.

Лиганды – координированные вокруг комплексообразователя ионы или молекулы.

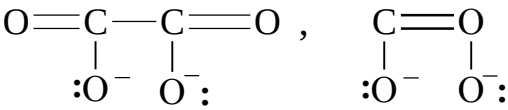
Лигандами могут быть:

1. Анионы (Cl^-, OH^-, F^-, CN^-, NO_2^-, CNS^- и др.).
2. Полярные молекулы (H_2O, NH_3, CO, NO и др.).
3. Неполярные, но хорошо поляризующиеся молекулы органических соединений, например, ($H_2N–CH_2–CH_2–NH_2$ – этилендиаммин, $CO(NH_2)_2$ – мочевина и др.).

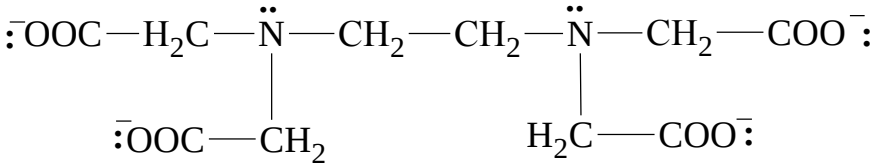
По числу электронных пар, которые идут на образование связей с комплексообразователем различают лиганды:

1) монодентатные – одна электронная пара (:CN^-, :OH^-, :Cl^-, H_2O: и др.);

2) бидентатные – две электронных пары: $H_2\ddot{N}–CH_2–CH_2–\ddot{N}H_2$,



3) полидентатные – несколько электронных пар



Этилендиаминтетраацетат (ЭДТА)

Координационное число (к.ч.) – число, показывающее сколько связей образует комплексообразователь с лигандами.

Координационное число может совпадать с числом лигандов (если лиганд монодентатный) и может не совпадать с числом лигандов (если лиганд би- или полидентатный).

Например: $K_3[Fe(CN)_6]$ – к.ч. = 6, число лигандов шесть;

$[Co(CH_2)_2–(NH_2)_2)_3]Cl_3$ – к.ч. = 6, число лигандов три.

Величина координационного числа зависит от:

1) химической природы комплексообразователя и лиганда; их заряда и радиуса;
2) поляризующей способности комплексообразователя и поляризуемости лигандов;
3) условий комплексообразования: концентрации лигандов и температуры.

Внутренняя сфера комплексного соединения – совокупность центрального атома и лигандов.

Внешняя сфера – ионы, не входящие во внутреннюю сферу и связанные с комплексным ионом ионной связью.

Молекула комплексного соединения всегда электронейтральна, поэтому суммарный заряд ионов внешней сферы равен по значению и противоположен по знаку заряду внутренней сферы. Соединения, имеющие внутреннюю и внешнюю сферы, относят к электролитам. Соединения, не имеющие внешней сферы, – к неэлектролитам. Например, $K_3[Fe(CN)_6]$ – электролит, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ – неэлектролит.

Представление о номенклатуре комплексных соединений

Для составления названия комплексного соединения указывают в следующем порядке: число лигандов (моно-, ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т.д.), название лиганда (если их несколько, то сначала – анионные, потом – нейтральные, перечисление производят в алфавитном порядке) и в последнюю очередь – центральный атом. Комплексные катионы и нейтральные комплексы (молекулы) не имеют отличительных суффиксов, комплексные анионы имеют суффикс *–ат*. который добавляют к латинскому названию атома комплексообразователя. После названия комплексообразователя указывают в скобках степень его окисления.

Названия анионных лигандов оканчиваются на «*о*»:

сульфато-; тиосульфато-; фосфато-; нитрато-.

Для следующих лигандов используются видоизмененные названия:

фторо- (F^-), хлоро- (Cl^-), бромо- (Br^-), меркапто- (HS^-).

В некоторых случаях в названии лиганда отражается способ его присоединения к центральному атому. При координации через серу лиганд SCN^- имеет название – тиоцианато- ; через азот (NCS^-) – изотиоцианато-.

Аналогично лиганд -NO_2^- называют –нитро- (координация через азот), а лиганд –ONO^- (координация через кислород) –нитрито-.

Для нейтральных лигандов используются немодифицированные названия (например, мочевина, пиридин, этилендиамин и др.).

Исключения составляют: вода – «аква» и аммиак – «аммин».

Группы NO и CO, если они связаны непосредственно с ионом металла, называются -нитрозил- и -карбонил-.

Примеры: $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ – хлорид хлоротриамминплатины(II);

$(NH_4)_2[Pt(OH)_2Cl_4]$ – дигидроксотетрахлороплатинат(IV) аммония;

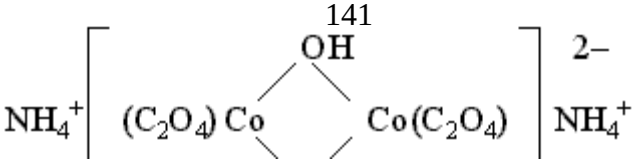
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$–дихлородиамминплатина (степень окисления не указывают, т.к. она определяется алгебраически в силу электронейтральности комплекса).

Классификация комплексных соединений

1. По принадлежности к определенному классу соединений:
   комплексные кислоты – $H_2[SiF_6]$, $H[AuCl_4]$
   комплексные основания – $[Ag(NH_3)_2]OH$
   комплексные соли – $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_2[HgI_4]$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$
2. По природе лигандов:
   аквакомплексы – $[Co(H_2O)_6]SO_4$
   аммиакаты – $[Cu(NH_3)_4]SO_4$
   оксалатные, карбонатные, галогенидные $K_2[HgI_4]$, цианидные и др.
   гидроксокомплексы – $K_3[Cr(OH)_6]$.
3. По знаку заряда комплексного иона:
   катионные – $[Co(NH_3)_6]Cl_3$; $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$
   анионные – $K_3[Fe(CN)_6]$; $K_2[PtCl_6]$
   нейтральные – $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.
4. По внутренней структуре комплексного соединения:
   по числу атомов комплексообразователя: моно- и полиядерные.

Если в комплексном ионе или нейтральном комплексе содержатся два и более комплексообразователей, то этот комплекс называется **многоядерным**. Среди многоядерных комплексов выделяют **мостиковые**, **кластерные** и многоядерные комплексы **смешанного типа**.

Атомы комплексообразователя могут быть связаны между собой с помощью **мостиковых лигандов**, функции которых выполняют ионы OH^-, Cl^-, NH_2^-, O_2^{2-}, SO_4^{2-}и некоторые другие. Так, в комплексном соеди-



нении $(NH_4)_2[Co_2(C_2O_4)_2(OH)_2]$ **мостиковыми** служат **бидентатные гидроксидные лиганды**:

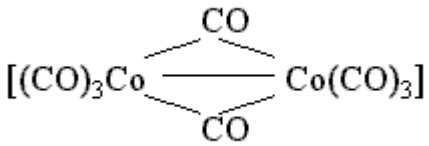
В роли **мостикового лиганда** может выступать полидентатный лиганд, имеющий несколько донорных атомов (например, NCS^- с атомами N и S, способными участвовать в образовании связей по донорно-акцепторному механизму), либо лиганд с несколькими электронными парами при одном и том же атоме (например, Cl^- или OH^-).

В том случае, когда атомы комплексообразователя связаны между собой непосредственно, многоядерный комплекс относят к **кластерному типу**. Так, кластером является комплексный анион $[Re_2Cl_8]^{2-}$:

$$[Cl_4Re \equiv ReCl_4]^{2-}$$

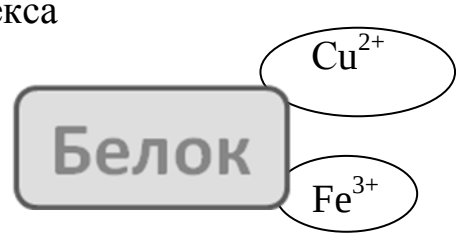
в котором реализуется четверная связь Re – Re: одна σ-связь, две π- связи и одна δ-связь. Особенно большое число кластерных комплексов насчитывается среди производных *d*-элементов.

Многоядерные комплексы **смешанного типа** содержат как связь **комплексообразователь–комплексообразователь**, так и **мостиковые** лиганды. Примером комплекса смешанного типа может служить карбонильный комплекс кобальта состава $[Co_2(CO)_8]$, имеющий следующее строение:



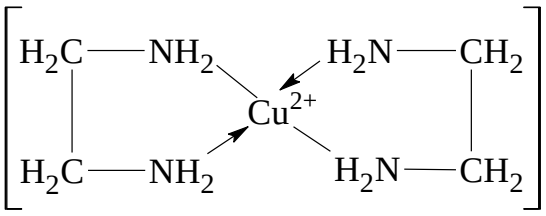
Здесь имеется одинарная связь Co–Co и два бидентатных карбонильных лиганда CO, осуществляющих мостиковое соединение атомов-комплексообразователей.

В организме цитохромоксидаза является примером двухядерного комплекса



5. **Хелатными** называются соединения, в состав которых входят полидентатные лиганды, образующие не менее двух связей с централь-

ным атомом. Отличительная особенность хелатных соединений – наличие циклических группировок атомов, включающих атом металла:

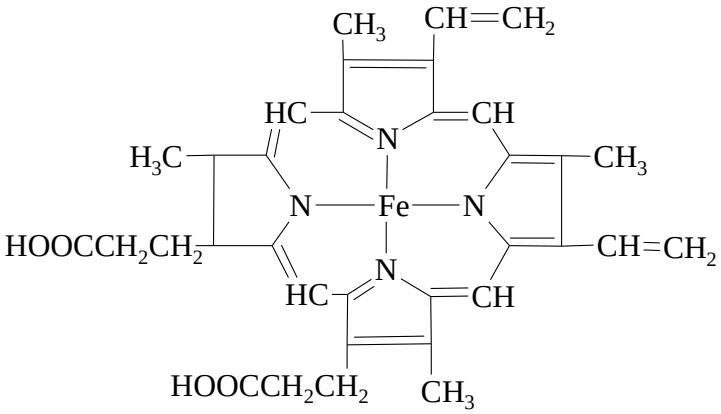


или $[Cu(en)_2]^{2+}$ биэтилендиамин меди(II)

Важнейшие биохимические вещества – гемоглобин, цитохромы, хлорофилл и др. – представляют собой координационные металлорганические хелатные соединения.

Гемоглобин – хелат железа (гем), связанный с белком (глобином), хлорофилл – хелат магния. Оба хелата содержат 4 кольца – пиррола, координированных к центральному иону металла и связанных между собой мостиковыми группами –CH–. В результате образуется, так называемая, порфириновая структура.

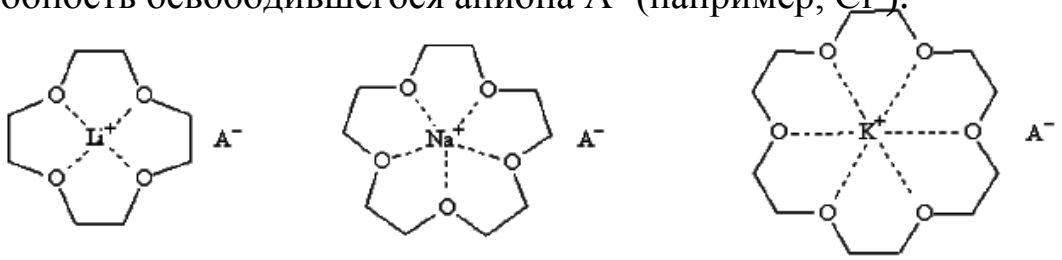
К.ч. катиона Fe^{2+} в этой молекуле равно 6, но лишь 4 положения заняты атомами азота порфиринового лиганда, образуя гем, пятое положение занято азотом гистидина в глобине, а шестое – молекулой H_2O, которая связана с комплексообразователем лабильно. При оксигенации молекула O_2 занимает шестое вакантное место в координационной сфере Fe^{2+}, связывание происходит обратимо, без изменения степени окисления Fe^{2+} с образованием стабильного оксигенированного комплекса HbO_2. В процессе оксигенации Hb проявляет «кооперативный» эффект: одновременно кислород транспортируют 4 гема, связанные с 4 молекулами глобина. Таким образом, одномоментно переносится 4 молекулы O_2.



Некоторые газы (CO, H_2S) реагируют с гемоглобином с образованием более устойчивых веществ, чем продукт его реакции с O_2. Токсичное действие CO объясняется образованием устойчивого комплекса CO с гемоглобином, что нарушает важную функцию гемоглобина – переносчика O_2 в организме и может привести к летальному исходу.

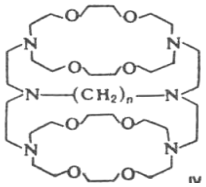
6. **Макроциклические** комплексные соединения образованы полидентатными циклическими лигандами, внутри которых размещается центральный атом. Лиганды называются «хозяин», а центральный атом – «гость». «Гость», размещенный во внутренней полости «хозяина», изолирован от окружающей среды. Например, мембранно-активные комплексы (ионофоры), краун-эфиры, криптанды.

Во внутреннюю полость **краун-эфира** легко входит катион металла и прочно удерживается за счет полярных взаимодействий. Меняя геометрические параметры краун-эфиров, можно заранее наметить размер получающегося цикла и тем самым точно «настроить» его на катион определенного размера (Li^+, Na^+ или K^+). Это заметно повышает растворимость конкретного неорганического соединения и увеличивает реакционную способность освободившегося аниона A^- (например, Cl^-):

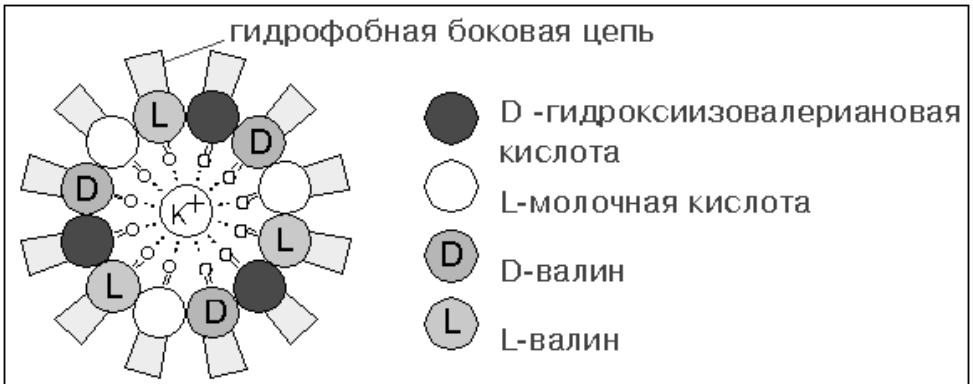


Криптанды – макрогетероциклические соединения, состоящие из 2 или более циклов, содержащих гетероатомы, соединенные между собой этиленовыми мостиками; являются полидентатными лигандами в комплексах с катионами металлов. В молекулах криптандов атомами, общими для всех циклов (узловыми атомами), могут быть C и N, атомами в циклах - O, S и N.

Например:



Ионофоры – органические вещества, осуществляющие перенос катионов щелочных и щеллочно-земельных металлов или NH_4^+ через биологические мембраны. К ионофорам относятся многие антибиотики, например, валиномицин, нактины, энниатины, моненсин, кальцимицин, некоторые макроциклические полиэфиры, криптанды.



Молекула валиномицина, связанная с расположенным в центре кольцевой структуры ионом K^+ при помощи шести атомов кислорода.

В основе действия ионофоров лежит их способность образовывать комплексы с транспортируемыми катионами. Ионофор формирует полость, в которой катион удерживается координационными связями с участием атомов кислорода полярных групп, выстилающих поверхность полости. При этом резко ослабляется взаимодействие катиона с растворителем и противоионами, а комплекс претерпевает конформационную перестройку, в результате которой его периферийная (внешняя) часть становится заполненной преимущественно углеводородными радикалами. Это обеспечивает его растворимость в липидах. Механизм переноса ионов обычно включает следующие стадии. Вначале ионофор, расположенный на поверхности мембраны, взаимодействует с катионом, находящимся в водной фазе с одной стороны мембраны. Образующийся комплекс внедряется в мембрану и перемещается к другой ее стороне под действием электрического поля или градиента концентрации, после чего комплекс диссоциирует. Катион вновь переходит в водную фазу (принцип подвижного переносчика).

В биохимических исследованиях ионофоры используют для регуляции ионного транспорта через мембраны, в химии – для экстракции ионов и мембранного катализа, в технике – для создания ионселективных электродов. В связи с высокой токсичностью ионофоры-антибиотики в медицине не применяются.

Строение комплексных соединений

Первой теорией, которая наиболее удачно объясняла свойства и строение комплексных соединений, была ***теория А. Вернера***, согласно которой, в молекуле комплексного соединения различают две сферы – внутреннюю (координационную) и внешнюю.

Во внутреннюю сферу комплексных соединений входят центральный ион или атом, координирующий вокруг себя некоторое число лигандов (аддендов). Внутреннюю сферу обычно заключают в квадратные скобки и называют комплексным ионом.

Заряд комплексного иона определяется как алгебраическая сумма зарядов всех частиц, входящих в этот ион.

Ионы, не вошедшие в комплексный ион, образует внешнюю сферу, например: $K_3[Al(OH)_6]$, где K_3 – внешняя сфера; $[Al(OH)_6]$ – внутренняя сфера (комплексный ион); Al^{3+} - центральный ион (комплексообразователь); OH^- – лиганд (адденд); координационное число (к.ч.) = 6.

Между внутренней и внешней сферами – связь ионная.

Комплексные ионы образуются в основном вследствие ковалентной связи, образованной по донорно-акцепторному механизму (координационная связь).

Природа координационной связи описывается следующими методами: метод валентных связей (МВС), теория кристаллического поля (ТКП) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

Метод валентных связей

В комплексных соединениях координационная связь образуется вследствие перекрывания валентных вакантных атомных орбиталей комплексообразователей с заполненными валентными орбиталями лиганда. Согласно донорно-акцепторному механизму ковалентной связи: комплексообразователь – акцептор электронной пары, лиганд – донор.

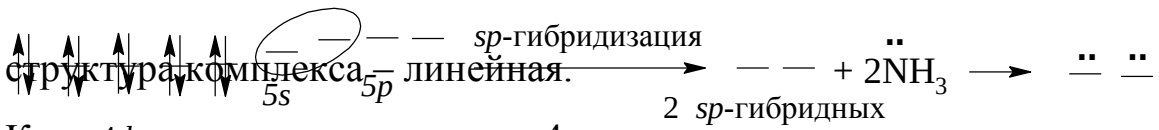
Исходные атомные орбитали должны быть гибридизованы. Пространственное расположение гибридизованных орбиталей определяет геометрическое строение комплексного соединения. Важнейшие типы гибридных орбиталей и типы конфигураций представлены в табл. 11.

Таблица 11

К.Ч.	Тип гибридизации	Геометрия комплекса	Примеры
2	sp	линейная	$[Ag(NH_3)_2]^+$
4	sp^3	Тетраэдр	$[Ni(Cl)_4]^{2-}$, $Zn(OH)_4]^{2-}$
4	dsp^2	Плоский квадрат	$[Pt(Cl)_4]^{2-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$
6	d^2sp^3, sp^3d^2	Октаэдр	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$

Рассмотрим несколько примеров построения диаграмм комплексных ионов:

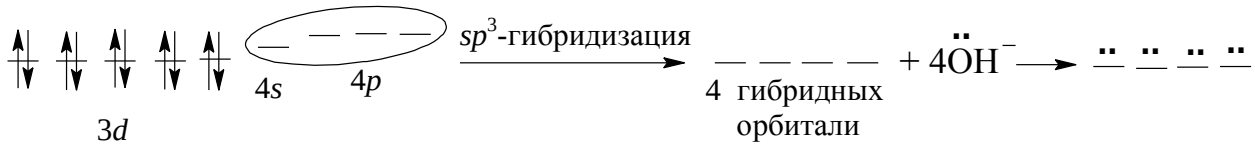
1) Координационное число равно 2, например: $[Ag(NH_3)_2]^+$
   Ag^+ - комплексообразователь, акцептор электронной пары;
   $:NH_3$ – лиганд, донор электронной пары. Координационное число равно двум, так как ион Ag^+ предоставляет две вакантных гибридных *sp*-орбитали для образования связи.
   Схему образования комплексного иона можно представить так:
   $Ag^+ \ldots 4d^{10}5s^0$



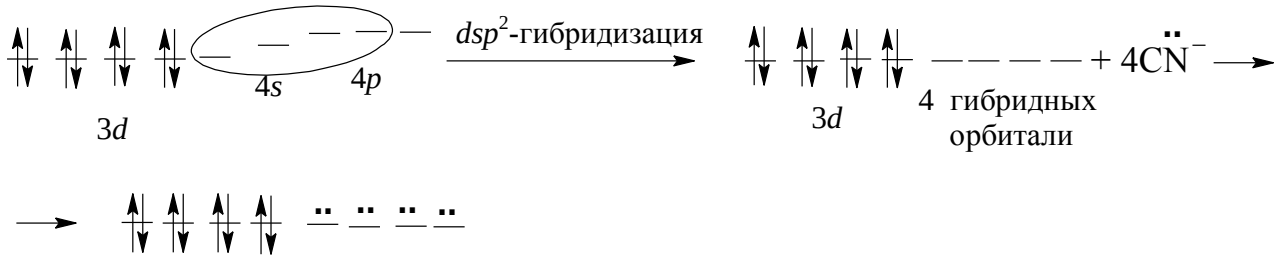
   структура комплекса – линейная.

2) Координационное число равно 4, например:
   а) $[Zn(OH)_4]^{2-}$

Zn^{2+} – комплексообразователь, акцептор электронной пары;
$:OH^-$ – лиганд, донор электронной пары.
Zn^{2+} … $3d^{10}4s^o$

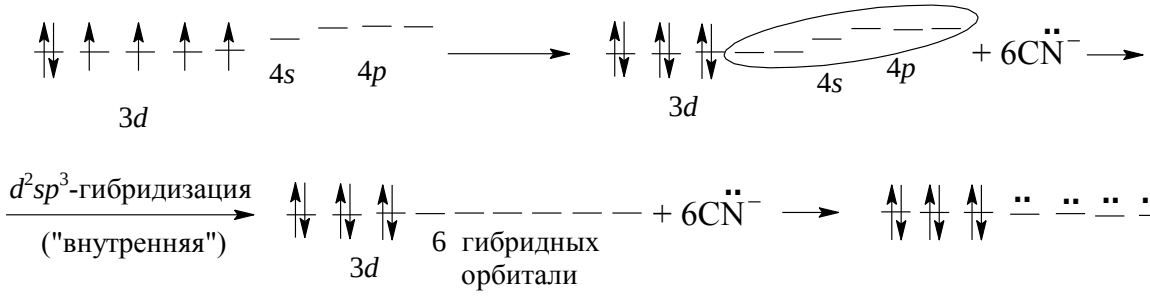


структура комплекса – тетраэдр
б) $[Ni(CN)_4]^{2-}$:
Ni^{2+} – комплексообразователь, акцептор электронной пары;
CN^- – лиганд, донор электронной пары.
Ni^{2+} … $3d^8 4s^o$:



структура комплекса – квадрат.

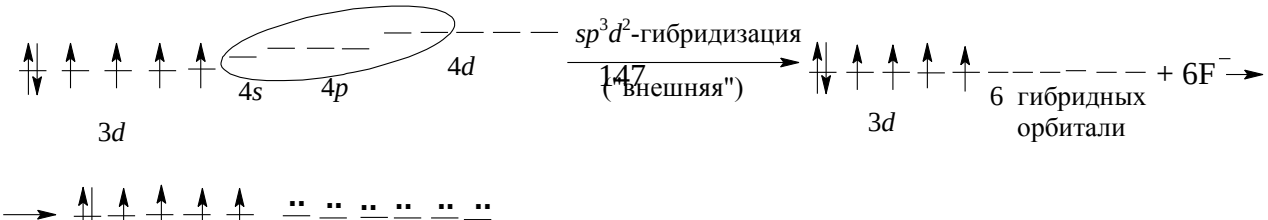
3) Координационное число равно 6, например:
а) $[Fe(CN)_6]^{4-}$
Fe^{2+} – комплексообразователь, акцептор электронной пары;
CN^- – лиганд, донор электронной пары;
Fe^{2+}… $3d^6 4s^o$



структура комплекса – октаэдр.

б) $[FeF_6]^{4-}$
Fe^{2+} – комплексообразователь, акцептор электронной пары;
F^- – лиганд, донор электронной пары;

Fe^{2+} … $3d^6 4s^o$



структура комплекса – октаэдр.

Связи, образованные с участием гибридных (n-1) d^2nsnp^3-орбиталей («внутренние») прочнее, чем с участием гибридных $nsnp^3nd^2$-орбиталей («внешние»).

Метод валентных связей не учитывает влияние поля лигандов на состояние электронов в центральном атоме (ионе), а также не позволяет объяснить многие физико-химические свойства комплексов, их геометрическую конфигурацию. Поэтому предложены другие методы, объясняющие свойства комплексных соединений: метод молекулярных орбиталей, теория кристаллического поля.

Свойства комплексных соединений. Устойчивость комплексных соединений в растворе (диссоциация)

В растворе комплексные соединения диссоциируют на комплексный ион и ионы внешней сферы. Эта диссоциация протекает практически нацело, по типу диссоциации сильных электролитов и называется *первичной:*

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{3+} + 3Cl^-$$

Лиганды связаны с центральным атомом значительно прочнее и отщепляются в незначительной степени. Этот процесс называется *вторичной диссоциацией*, подчиняется закону действующих масс и количественно характеризуется константой равновесия, которая характеризует устойчивость комплексных ионов в растворе и называется константой нестойкости комплексов $K_н$:

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} \rightleftarrows Co^{3+} + 6NH_3$$

$$K_н = \frac{[Co^{3+}]\cdot[NH_3]^6}{[Co(NH_3)_6^{3+}]}$$

Диссоциация комплексных ионов всегда протекает по стадиям аналогично диссоциации многоосновных кислот и солей:

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} \rightleftarrows [Co(NH_3)_5]^{3+} + NH_3 \qquad K_{н\,1}$$

$$[Co(NH_3)_5]^{3+} \rightleftarrows [Co(NH_3)_4]^{3+} + NH_3 \qquad K_{н2}$$

$$[Co(NH_3)_4]^{3+} \rightleftarrows [Co(NH_3)_3]^{3+} + NH_3 \qquad K_{н\,3}$$

$$[Co(NH_3)_3]^{3+} \rightleftarrows [Co(NH_3)_2]^{3+} + NH_3 \qquad K_{н\,4}$$

$$[Co(NH_3)_2]^{3+} \rightleftarrows [Co(NH_3)]^{3+} + NH_3 \qquad K_{н\,5}$$

$[Co(NH_3)]^{3+} \rightleftarrows Co^{3+} + NH_3$ $\qquad\qquad K_{н\,6}$

Константы $K_{н\,1}$, $K_{н\,2}$, $K_{н\,3}$ ….. $K_{н\,6}$ называются ступенчатыми константами нестойкости. Общая (суммарная) константа нестойкости оценивает общую устойчивость комплексных ионов $K_н = K_{н1} \cdot K_{н2} \cdot K_{н3} \cdot K_{н4} \cdot K_{н5} \cdot K_{н6}$ (табл. 12, также приложение 4).

Таблица 12

Константы нестойкости комплексных ионов

Диссоциация комплексного иона	$K_н$	$pK_н = -\lg K_н$
$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-$	$1{,}0 \cdot 10^{-21}$	21,0
$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$	$4{,}0 \cdot 10^{-7}$	6,4
$[Co(NH_3)_6]^{2+} \rightleftarrows Co^{2+} + 6NH_3$	$8{,}0 \cdot 10^{-6}$	5,1
$[Co(NH_3)_6]^{3+} \rightleftarrows Co^{3+} + 6NH_3$	$8{,}0 \cdot 10^{-36}$	35,1
$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + 4NH_3$	$4{,}6 \cdot 10^{-14}$	13,3
$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftarrows Fe^{3+} + 6CN^-$	$1{,}6 \cdot 10^{-44}$	43,8
$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows Fe^{2+} + 6CN^-$	$1{,}0 \cdot 10^{-27}$	27,0
$[PtCl_4]^{2-} \rightleftarrows Pt^{2+} + 4Cl^-$	$1{,}0 \cdot 10^{-16}$	16,0

Чем меньше константа нестойкости, тем устойчивее комплексный ион. Величина обратная константе нестойкости называется константой устойчивости: $K_у = \dfrac{1}{K_н}$.

Изомерия комплексных соединений

В химии комплексных соединений изомерия очень распространена. Различают ионизационную, гидратную, координационную, геометрическую (пространственную), оптическую и другие виды изомерии.

1. **Ионизационная изомерия**. Соединения, которые имеют одинаковый состав, но образуют в растворе разные ионы, называют ионизационными изомерами.

   Примеры: $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ (красно-фиолетовый) и $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ (красный)

$$[Co(NH_3)_5Br]SO_4 \rightarrow [Co(NH_3)_5Br]^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$[Co(NH_3)_5SO_4]Br \rightarrow [Co(NH_3)_5SO_4]^{+} + Br^{-}$$

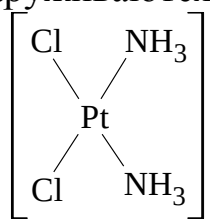
$$[Co(NH_3)_5Br]SO_4 \;\begin{cases} \rightarrow + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow \\ \rightarrow + AgNO_3 \rightarrow Ag_2SO_4\downarrow \end{cases}$$

$$[Co(NH_3)_5SO_4]Br \;\begin{cases} \rightarrow + BaCl_2 \neq \\ \rightarrow + AgNO_3 \rightarrow AgBr\downarrow \end{cases}$$

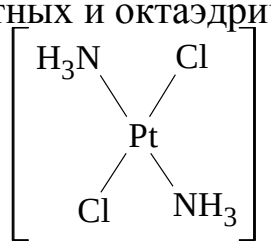
Иногда встречается особый случай ионизационной изомерии, часто называемый гидратной. *Например,* в трех изомерах $CrCl_3 \cdot 6H_2O$:

1) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ – фиолетовый, не теряет воду при высушивании над H_2SO_4, все ионы Cl^- осаждаются ионами Ag^+.
2) $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ – зеленый, теряет одну молекулу H_2O при высушивании над H_2SO_4, два иона Cl^- осаждаются ионами Ag^+.
3) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ – зеленый, теряет две молекулы H_2O при высушивании над H_2SO_4, один ион Cl^- осаждается ионами Ag^+.

2. **Солевая изомерия** – наблюдается для лигандов, способных координироваться более чем одним способом.
   Наиболее известным примером является изомерия нитро- и нитрито-комплексов:
   $[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$ – нитроизомер
   $[Co(NH_3)_5ONO]^{2+}$ – нитритоизомер
3. **Координационная изомерия**. В соединениях, в которых катион и анион являются комплексными, распределение лигандов может изменяться между двумя координационными сферами:
   $[Cu(NH_3)_4]\,[PtCl_4]$ и $[Pt(NH_3)_4]\,[CuCl_4]$ - изомеры
4. **Геометрическая изомерия**. Разные типы геометрической изомерии обнаруживаются в плоских квадратных и октаэдрических комплексах:



цис-изомер
(оранжевые кристаллы)



транс-изомер
(желтые, менее растворимые в воде, кристаллы)

Окраска комплексных соединений

Окраска комплексов катионов переходных металлов обусловлена *d*-*d*-электронными переходами. Электронные переходы между нижним (несвязывающим) и верхним (разрыхляющим) энергетическими подуровнями приводят к поглощению или испусканию видимого света. Для того, чтобы у комплекса была окраска, катион металла должен иметь хотя бы один *d*-электрон, способный переходить между разными энергетическими подуровнями. Ионы непереходных элементов: Na^+, K^+, Ca^{2+} или Al^{3+} – не имеют валентных *d*-электронов и поэтому образуют бесцветные комплексы. Кроме *d*-электронов, необходимо еще наличие хотя бы одной вакан-

сии на верхнем энергетическом подуровне, куда должны переходить *d*-электроны при поглощении света. Это обстоятельство объясняет, почему катионы с десятью *d*-электронами: $Ag^{+}(4d^{10})$, $Zn^{2+}(3d^{10})$, $Cd^{2+}(4d^{10})$, $Hg^{2+}(5d^{10})$, $Cu^{+}(3d^{10})$, $Sn^{2+}(4d^{10}5s^{2})$ – также образуют бесцветные комплексы. Поглощение в видимой части спектра обнаруживается лишь у комплексов катионов, имеющих от одного до девяти *d*-электронов.

$Cu^{+}(3d^{10})$ – бесцветный, $Cu^{2+}(3d^{9})$ – голубого цвета, так как возможен *d*-*d*-электронный переход.

Кислотно-основные свойства комплексных соединений

Комплексообразователь, как акцептор электронной пары, является кислотой Льюиса, а лиганды, доноры электронных пар, – основания Льюиса. Комплексообразование можно рассматривать как разновидность кислотно-основного взаимодействия.

Комплексообразование усиливает кислотно-основные свойства соединений. Это зависит от размера, заряда и поляризационных свойств центрального иона, а также от величины заряда и строения комплексного иона, его устойчивости в растворе и характера взаимного влияния координационных групп. Эти факторы приводят к уменьшению прочности связи в комплексных основаниях и кислотах, что и усиливает их диссоциацию в водных растворах.

Например: $Ni(OH)_2$ – слабое малорастворимое основание,

$[Ni(NH_3)_6](OH)_2$ – относительно сильное основание. Ион Ni^{2+} прочно удерживает ионы OH^{-} (радиус (Ni^{2+}) = 0,78 Å), комплексный ион $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ – слабо удерживает ионы OH^{-} (радиус $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ = 2,58 Å), что приводит к усилению основных свойств.

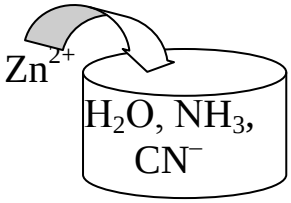
Совмещенные (конкурирующие) лигандообменные процессы

При наличии в растворе нескольких лигандов, способных к образованию копмлексного соединения с ионом металла, наблюдаются совмещенные лигандообменные процессы. Процессы образования комплексного соединения иона металла с каждым из этих лигандов будут конкурирующими между собой; преобладающим будет тот, который приводит к образованию наиболее прочного (т.е. с наименьшей константой нестойкости) комплексного соединения.

Могут быть и такие совмещенные лигандообменные процессы, в которых объектом конкуренции является лиганд, а конкурирующими между собой частицами – ионы металлов.

Пример конкуренции за ион металла. В водный раствор, содержащий, аммиак, цианид-ионы, добавили ионы цинка. Ион цинка способен

образовывать: а) аквакомплекс (лиганд – вода); б) амминокомплекс (лиганд – аммиак); в) цианидный комплекс (лиганд – цианид-анион).



$Zn^{2+} + 4H_2O \rightarrow [Zn(H_2O)_4]^{2+}$, $K_{н1\text{-}4} = 2{,}1\cdot10^{-10}$

$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $K_{н1\text{-}4} = 2\cdot10^{-9}$

$Zn^{2+} + 4CN^{-} \rightarrow [Zn(CN)_4]^{2-}$, $K_{н1\text{-}4} = 5{,}75\cdot10^{-16}$

Поскольку каждый из этих лигандов является монодентатным лигандом, а цинк во всех трех соединениях имеет координационное число 4, устойчивость соединений можно сравнить непосредственно по константам нестойкости. Более прочным является цианидный комплекс (наименьшее значение $K_н$), процесс его образования и будет преобладать в данной системе.

Пример конкуренции за лиганд.

Лиганд - NH_3**; Комплексообразователи:** Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}.

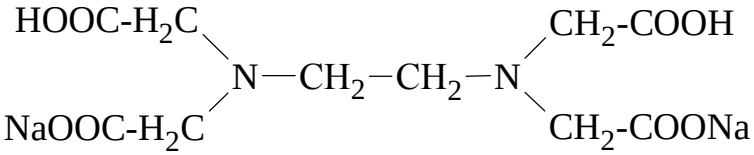
$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow \mathbf{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}$, $K_{н1\text{-}4} = 1{,}07\cdot10^{-12}$

$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightarrow \mathbf{[Zn(NH_3)_4]^{2+}}$, $K_{н1\text{-}4} = 2\cdot10^{-9}$

$Ni^{2+} + 4NH_3 \rightarrow \mathbf{[Ni(NH_3)_4]^{2+}}$, $K_{н1\text{-}4} = 3{,}4\cdot10^{-8}$.

Так как наименьшее значение $K_н$ имеет аммиакат меди(II), то это соединение и будет образовываться в первую очередь.

В настоящее время с различными целями, в том числе и в медицине, используется этилендиаминтетрауксусная кислота, сокращенно ЭДТА, или ее динатриевая соль – ЭДТА натрия (трилон Б, Na_2H_2T).



Для написания формулы ЭДТА и ее анионов часто используют обозначения: $H_4У$; $H_3У^{-}$; $H_2У^{2-}$ и т.д. ЭДТА натрия можно записать как $Na_2H_2У$. ЭДТА и ее соли образуют прочные комплексы почти со всеми металлами (кроме щелочных). Особенностью их взаимодействия является то, что молярное соотношение металл-ЭДТА независимо от заряда иона металла всегда равно 1:1. Допустим, в растворе имеются ионы металлов: магния, цинка, меди(II), кобальта(II), никеля(II), железа(III), хрома(III), марганца(II). При введении в такой раствор ЭДТА в небольшом количестве будет происходить связывание того иона, который образует наиболее прочный комплекс: Fe^{3+}. По мере добавления новых порций ЭДТА будет происходить связывание и других ионов в такой последовательности: Cr^{3+};

Cu^{2+}; Ni^{2+}; Co^{2+}; Zn^{2+}; Mn^{2+}; Mg^{2+} (см. справочные данные по константам устойчивости).

Аналогично тому, как в гетерогенных процессах сравнивать растворимости веществ по константам растворимости можно только для однотипных электролитов, так и в лигандообменных процессах заключение о сравнительной прочности комплексных соединений на основании величин констант нестойкости можно делать также для однотипных соединений. Сравнение констант нестойкости для комплексных ионов разного состава, например, для гексафтороферрата(III) и дитартратаферрата(III) не может дать однозначного ответа относительно полноты связывания иона.

Пример конкурирующих реакций разного типа: растворение осадка хлорида серебра, т.е. совмещение гетерогенного и лигандообменного процессов.

$AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$

Хлорид серебра – малорастворимое вещество, аммиакат серебра – комплексное соединение. Наблюдаем совмещение гетерогенного и лигандообменного процессов:

$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl_{тв}$; $K_s = 1{,}78 \cdot 10^{-10}$;

$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+$; $K_н = 5{,}9 \cdot 10^{-8}$;

$$K_{уст} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2} = 1/K_{\text{н}}$$

Объект конкуренции – ионы серебра.

Общая константа равновесия $K = K_s \cdot 1/K_н = \frac{K_s}{K_н} = 3{,}02 \cdot 10^{-3}$.

Судя по значению общей константы, реакция при с.у. обратима, поэтому для растворения осадка хлорида серебра следует брать избыток аммиака. На практике используют концентрированный раствор аммиака.

Лигандообменные процессы в жизнедеятельности

Практически все ионы *d*-элементов в условиях организма находятся в связанном состоянии, т.к. образуют комплексные соединения с различными биолигандами, в состав которых входят донорные атомы кислорода, азота, серы.

Биокомплексообразователи:

- Fe(II) в составе миоглобина, гемоглобина, ферментов
- Fe(III) в составе цитохромов
- Co(III) в витамине B_{12}

- Cu(I), Cu(II), Zn(II), Cr(III), Mo(VI), Mn(II) в составе ферментов
- Mg(II) в хлорофилле
- K(I), Na(I),Ca(II), Mg(II) в составе ионофоров

Биолиганды:

- Кислород
- Оксид углерода(II)
- Азот
- Аминокислоты
- Пептиды
- Нуклеотиды
- Углеводы
- Лекарства
- Метаболиты

Биокомплексные соединения значительно различаются по своей устойчивости. Одни из них настолько прочны, что постоянно находятся в организме и выполняют определенную функцию. Роль металла в таких комплексах высокоспецифична; замена его даже на близкий по физико-химическим параметрам элемент приводит к значительной или полной утрате физиологической активности. Примерами таких соединений являются гемоглобин (только кобальтовый аналог этого соединения обладает незначительной способностью связывать и переносить кислород), цитохромы, витамин B_{12}, хлорофилл. С другой стороны, в организме есть весьма непрочные комплексные соединения, которые часто образуются только на то время, которое нужно для выполнения определенных функций (например, образование между ионом металла-активатором и ферментом комплексного соединения на период осуществления катализа). Специфичность металла в таких комплексах часто не ярко выражена, он может быть замещен на другой без потери физиологической активности. Например, в состав фермента карбоксипептидазы входит цинк, однако он может быть заменен на ионы кобальта(II), марганца(II), никеля(II). При этом получаются также активные карбоксипептидазы.

К биокомплексным соединениям с невысокими значениями констант устойчивости можно отнести и такие, которые стабилизируют сложные структуры. Образование, например, металлполинуклеотидных комплексов стабилизирует двойную спираль ДНК. Комплексы с ДНК образуют двухзарядные ионы марганца, кобальта, железа, никеля. Они могут заменять друг друга.

Одним из типичных комплексных соединений, отличающихся высокой устойчивостью и большой специфичностью роли металла, является

гемоглобин. Гемоглобин, являясь слабой кислотой, входит в состав наиболее емкой буферной системы крови (рис. 7):

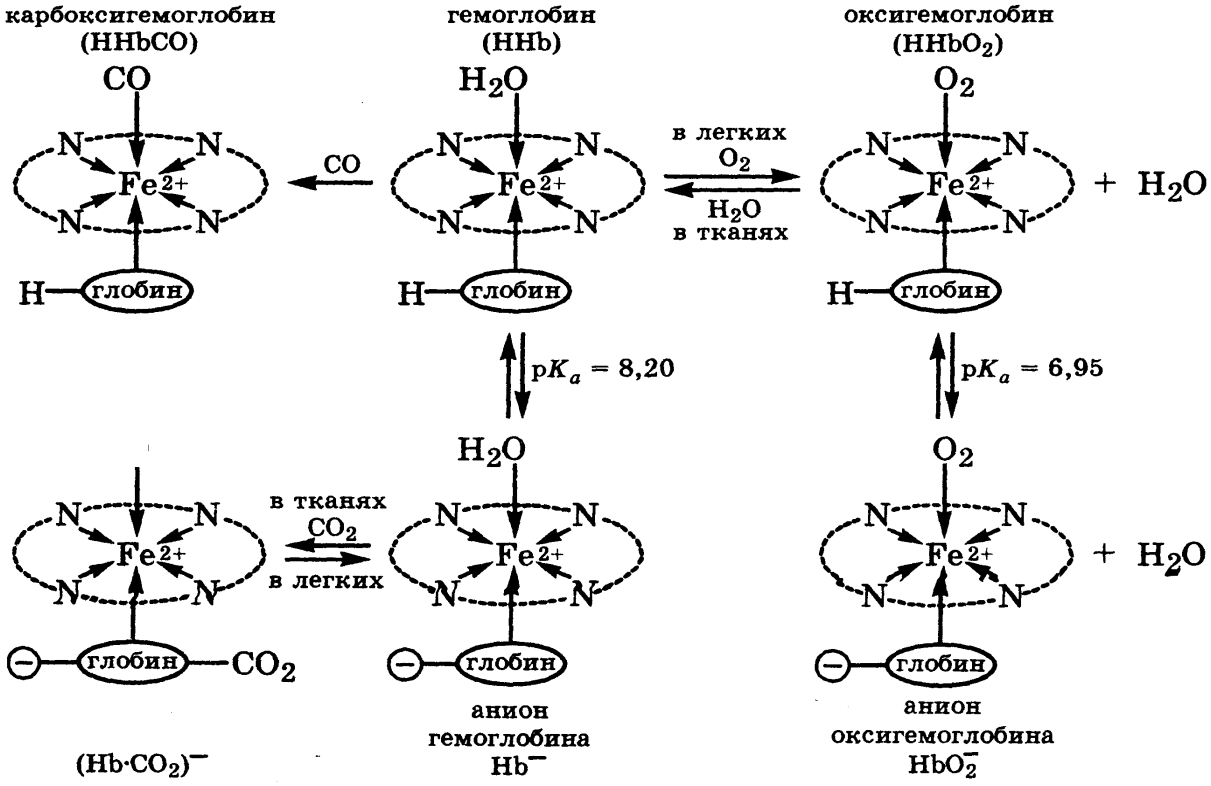


Рис. 7. Схема химических превращений гемоглобина при транспорте газов

В живых организмах в настоящее время известно много ферментов, в состав которых входят ионы металлов. Функции их в основном следующие: во-первых, являясь электрофильной группой активного центра фермента, ион металла облегчает взаимодействие с отрицательно заряженными (нуклеофильными) участками молекул субстрата (каталитическая функция как кислоты Льюиса). Во-вторых, ион металла формирует каталитически активную конформацию структуры фермента. В ряде случаев ионы металлов, которые могут находиться в переменных степенях окисления, участвуют в транспорте электронов.

Понятие о металло-лигандном балансе

Для организма характерно поддержание на постоянном уровне не только концентрации ионов H^+ (pH), других ионов, но и концентрации веществ, участвующих в лигандообменных равновесиях. В организме постоянно происходит образование и разрушение жизненно необходимых биокомплексов $[M_бL_б]$, которые состоят из «металлов жизни» (биометаллов $M_б$) и биолигандов ($L_б$).

Нарушение металло-лигандного баланса возможно в ряде случаев:

а) в организм поступают ионы-токсиканты из окружающей среды; наиболее опасны – ионы ртути, кадмия, таллия. Все они способны образовывать прочные комплексные соединения с биолигандами, серьезно нарушая параметры стационарного состояния;

б) в организм поступают микроэлементы, необходимые для жизни, но в значительно больших количествах. Это может быть обусловлено особенностью биогеохимических провинций (например, для ряда территорий Узбекистана, Дагестана характерен избыток молибдена; для Урала – избыток никеля). Но чаще всего такая ситуация возникает в результате неразумной деятельности человека (например, в земле виноградников отмечается повышенная концентрация солей меди, которые используются для борьбы с болезнями винограда);

в) нарушение металло-лигандного баланса возможно и в результате непоступления (или поступления в значительно меньших количествах) важнейших микроэлементов. Так при лейкемии, в организме в несколько раз падает концентрация цезия, при анемии нарушается равновесное состояние ионов железа и меди. В большинстве случаев это связано с особенностями биогеохимических провинций (например, в местах добычи нефти в Тюменской области – недостаток меди);

г) нарушение концентраций ионов металлов возникает в результате связывания их в комплексы с попадающими извне токсичными лигандами. Например, многие средства химической защиты растений содержат в составе молекул донорные атомы (азот, сера, кислород, фосфор), которые способны координироваться ионами биометаллов;

д) в ряде случаев в организме образуются лиганды, не свойственные ему в норме, так называемые «фальшивые» лиганды. Такое явление часто называют лигандной патологией. Например, при красной волчанке происходит «незапланированный» гидролиз пептидов, в результате которых образуются соединения, успешно конкурирующие с другими лигандами, в основном ферментами, за ионы меди. Связанные «фальшивыми» лигандами ионы меди не могут образовывать жизненно необходимые биокомплексы (конкуренция между «фальшивым» и настоящим биолигандом за ион).

Химизм токсического действия ионов тяжелых металлов можно объяснить с точки зрения теории ЖМКО. Кислотами по Льюису являются частицы, содержащие атомы-акцепторы электронов, основаниями – атомы-доноры. В соответствии с этим ионы металлов (Al^{3+}, Fe^{3+}, Pb^{2+} и др.) являются кислотами. Оксид O^{2-} и сульфид S^{2-} рассматриваются как основания. Разберем некоторые положения теории «жестких» и «мягких» кислот и оснований (ЖМКО). Для «мягких» частиц характерно наличие достаточно большого радиуса и низкого заряда. Сочетание этих факторов

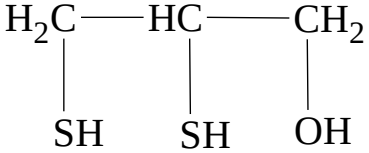
обусловливает большую поляризуемость частицы. Для «жестких» частиц, наоборот, характерно наличие достаточно высокого заряда при небольшом размере. «Жесткие» частицы трудно поляризуются. Таким образом, по мере продвижения вниз по группе периодической системы для ионов одинаковых зарядов будет наблюдаться переход от «жестких» частиц к «мягким» (оксид-ион будет «жестким» основанием, а сульфид-ион – «мягким»; ион цинка – «жесткой» кислотой, ион ртути – «мягкой» кислотой и т.д.). «Мягкие» кислоты предпочтительней координируют «мягкие» основания, а «жесткие» кислоты – «жесткие» основания.

В состав активных центров ферментов наряду с донорными атомами азота и кислорода («жесткие» основания) входят атомы серы («мягкое» основание). При попадании в организм ионов тяжелых металлов возникают совмещенные равновесия и, как следствие, конкуренция процессов. Ионы ртути, свинца, таллия являются «мягкими» кислотами, они образуют с атомами серы более прочные соединения, чем ионы биометаллов, представляющие собой более «жесткие» кислоты. Таким образом, возникает конкуренция за лиганд (-SH) между ионами микроэлементов и ионами металлов-токсикантов. Последние, выигрывая конкуренцию, блокируют активные центры ферментов и выключают их из управления метаболизмом. Тяжелые металлы часто называют тиоловыми ядами.

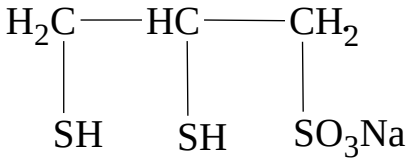
При тех или иных отклонениях в металло-лигандном балансе организм включает защитные механизмы и со временем возвращает основные показатели к норме. Однако, в ряде случаев возникает необходимость в проведении фармакотерапии.

Принципы хелатотерапии

Выведение ионов тяжелых металлов из организма под действием хелатирующих реагентов называется **хелатотерапией**. Один из первых препаратов, который был применен для таких целей – БАЛ (британский антилюизит):



В настоящее время в России применяется унитиол (2,3-димеркаптопропансульфонат натрия):



Этот препарат эффективно выводит из организма мышьяк, ртуть, хром, висмут; менее эффективен он при отравлениях свинцом. Для выведения свинца используются препараты на основе ЭДТА. Поскольку ЭДТА

образует прочные комплексы почти со всеми ионами, введение его в организм в больших дозах опасно, т.к. он начнет связывать ионы кальция, что может привести к очень серьезным расстройствам многих функций. Для детоксикации организма при отравлении свинцом используют препарат тетацин-кальций (кальций динатриевая соль ЭДТА; $CaNa_2$У). Препарат применяют также для выведения кадмия, ртути, урана, иттрия, церия и других редкоземельных металлов, избыточного кобальта. Побочное действие при применении этого препарата может выражаться в снижении концентрации гемоглобина и витамина B_{12}. При долгом приеме тетацина кальция рекомендуется принимать препараты железа и витамин B_{12}. Целесообразность этого легко объяснить самостоятельно с позиций совмещенных равновесий и представлений о металло-лигандном балансе. Наряду с тетацином кальция применяется близкий ему по структуре пентацин (кальций-тринатриевая соль диэтилентриаминопентауксусной кислоты). Его назначают при острых и хронических отравлениях плутонием, радиоактивными иттрием, церием, цинком, свинцом и для выявления носительства этих радионуклеидов.

Основные принципы хелатотерапии можно сформулировать в двух положениях. Вводимый детоксикант: а) должен эффективно связывать ионы-токсиканты; вновь образующиеся соединения должны быть прочнее, чем те, которые существовали в организме; б) не должен разрушать жизненно необходимые соединения; соединения, которые могут образовываться при взаимодействии детоксиканта и ионов биометаллов, должны быть менее прочными, чем существующие в организме.

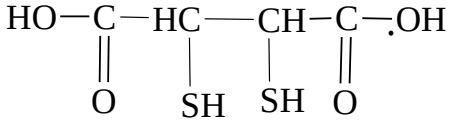
В последнее время разработаны эффективные хелатообразующие препараты, позволяющие избирательно выводить из организма те или иные ионы. Для выведения железа применяют дефероксамин (производное пропионгидроксамовой кислоты). Для эффективного выведения избыточного железа (гемохроматоз, гемосидероз, острые отравления) необходимо, чтобы препарат был избирателен не только по отношению к ионам железа, но и по отношению к отдельным классам железосодержащих биокомплексов.

Условно обозначим «Fe-гем» все жизненно необходимые соединения железа (гемоглобин, цитохромы, каталаза; «Fe-депо» – все депонированные формы железа, излишнее накопление которых и вызывает патологические состояния, а «Fe-ДФА» - комплекс, образующийся между препаратом и ионами железа. Термодинамические условия эффективной работы препарата формулируются так: $K_н$(Fe-гем) < Кн(Fe-ДФА) < $K_н$(Fe-депо)

Дефероксамин действительно не влияет сколько-нибудь существенно на выделение ионов других металлов и не разрушает гем-содержащие соединения, выводя железо из его депонированных форм (ферритин). Для

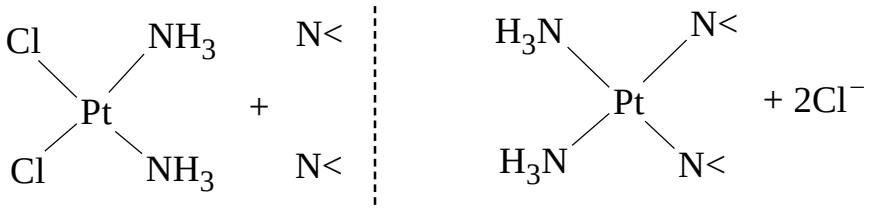
выведения меди (при острых отравлениях и при болезни Вильсона) используется *купренил*, который является менее специфичным лигандом, он связывает помимо меди также ионы ртути, свинца (что усиливает его достоинства), но также железа и кальция (что может привести к побочному действию препарата).

Наконец, существует препарат, эффективно связывающий почти все токсиканты (ртуть. свинец, мышьяк, кадмий), но не выводящий из организма ионы биометаллов (меди, марганца, железа, цинка, кобальта):сукцимер (димеркаптоянтарная кислота):



Препараты, способные вступать в реакции комплексообразования, используются для лечения различных заболеваний. Так, например, препараты золота (хризанол) применяются при лечении ревматоидного артрита. Атомы золота в степени окисления +1, наиболее активные в физиологическом отношении, стабилизируются серусодержащими лигандами. Лечение препаратами золота называется хризотерапией.

Для лечения некоторых форм онкологических заболеваний используются препараты платины. Цис-изомер дихлородиамминплатины (цис-ДДП) вступает в организме в конкуретные отношения с фрагментами, образованными донорными атомами пуриновых и пиримидиновых оснований, входящих в состав ДНК. Реакция, протекающая по схеме:



приводит к блокированию участков, принимающих участие в процессе передачи генетической информации. Образование прочных соединений в результате обмена двух лигандов Cl^- в цис-ДДП на атомы азотистых оснований возможно благодаря геометрическому соответствию: расстояние между атомами азота в цепи ДНК примерно соответствует расстоянию между атомами азота в препарате. Препараты платины обладают цитотоксическим действием: они повреждают клетки не только злокачественной опухоли, но и здоровые. Поиск препаратов, в том числе и на основе платины, тормозящих или прекращающих рост клеток злокачественной опухоли, продолжается.

Обучающие упражнения и задачи с решением

1. Укажите координационное число и степень окисления центрального атома металла в следующих координационных соединениях:
а) $K_3[Fe(CN)_6]$; б) $Na_3[Cr(C_2O_4)_3]$; в) $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$.
***Решение*:**
Исходя из определения, что координационное число (к.ч.) – это число связей комплексообразователя с лигандами, а суммарный заряд комплексного соединения равен 0, устанавливаем:
а) к.ч. = 6, т.к. CN^- -монодентатный лиганд; Fe^{+3}, т.к. заряд внешней сферы +3, а суммарный заряд лигандов – 6;
б) к.ч. = 6, т.к. $C_2O_4^{2-}$ – бидентатный лиганд; Cr^{+3}, т.к. заряд внешней сферы +3, а суммарный заряд лигандов – 6;
в) к.ч. = 6, т.к. NH_3 и Cl^- – монодентатные лиганды;
Pt^{+4}, $[Pt^{+4}(NH_3^0)_4Cl^-_2]^{+2}(Cl_2)^-$

2. Назовите каждое из следующих соединений:
а) $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$; б) $K_4[Fe(CN)_6]$; в) $[Ni(CO)_5]$.
Решение:
а) хлоропентаамминкобальт(III)-ион;
б) гексацианоферрат(II) калия;
в) пентакарбонилникель.

3. Напишите формулы соединений по их названиям:
а) тетрацианоникелат(II) цезия;
б) бромид дибромотетраамминхрома(III).
Решение:
а) $Cs_2[Ni(CN)_4]$; б) $[Cr(NH_3)_4Br_2]Br$.

4. Для указанных комплексных соединений определите заряд лигандов и их дентатность:
а) $K_2[PtCl_6]$; б) $K_3[Fe(CN)_6]$; в) $Na_2[Ni(CO_3)_2]$.
Решение:
а) –1; моно-; б) –1; моно-; в) –2; би-.

5. Приведите молекулярно-ионные уравнения первичной и вторичной диссоциации комплексных соединений: $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$.
Решение:
$[Ag(NH_3)_2]Cl \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$ – первичная дисоциация
$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$ – вторичная диссоциация

$$K_н = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

$[Pt(NH_3)_3Cl]Cl \rightarrow [Pt(NH_3)_3Cl]^+ + Cl^-$ – первичная диссоциация

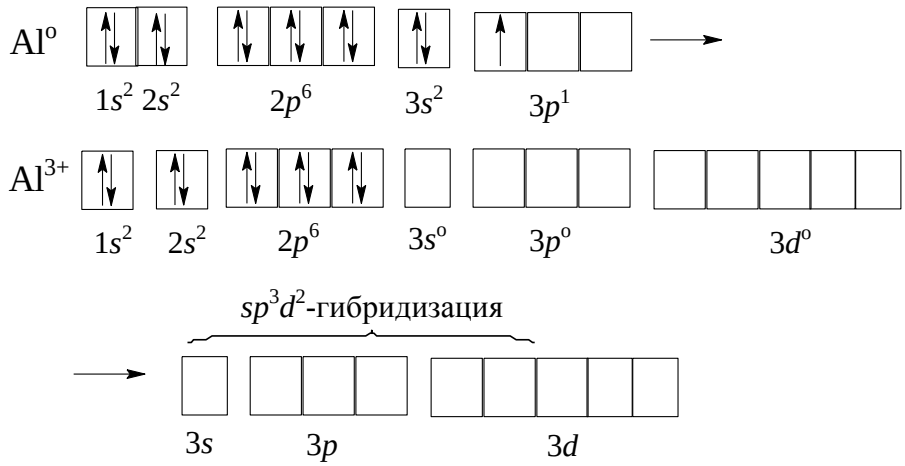
$[Pt(NH_3)_3Cl]^+ \rightleftarrows Pt^{2+} + 3NH_3 + Cl^-$ – вторичная диссоциация

$$K_н = \frac{[Pt^{2+}][NH_3]^3[Cl^-]}{[Pt(NH_3)_3Cl^+]}$$

6. Какова роль центрального атома в образовании донорно-акцепторной связи? Объясните на примере $K_3[Al(OH)_6]$.

Решение:

Акцептор электронных пар (кислота Льюиса) – Al^{3+}



7. $K_н$ иона $[Ag(CN)_2]^-$ = $1 \cdot 10^{-21}$. Рассчитайте концентрацию ионов серебра в 0,05М растворе $K[Ag(CN)_2]$, содержащем кроме того 0,01 моль/л KCN.

***Решение*:**

Вторичная диссоциация комплексного иона протекает по уравнению:

$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-$

В присутствии избытка ионов CN^-, создаваемого в результате диссоциации KCN ($\alpha = 1$), это равновесие смещено влево настолько, что количеством ионов CN^- образовавшихся при вторичной диссоциации можно пренебречь.

Тогда $c(CN^-) = c(KCN) = 0{,}01$ моль/л.

Концентрация ионов $[Ag(CN)_2]^-$ может быть приравнена к общей концентрации комплексной соли – 0,05 моль/л.

$$K_н = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = 1 \cdot 10^{-21};$$

$$[Ag^+] = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[CN^-]^2};\ [Ag^+] = \frac{1 \cdot 10^{-21} \cdot 0{,}05}{(0{,}01)^2} = 5 \cdot 10^{-19} \text{ моль/л.}$$

8. Вычислите массу серебра, содержащегося в виде ионов в растворе хлорида диамминсеребра(I) с концентрацией 0,03 моль/л объемом

750 мл. Раствор содержит аммиак в концентрации 0,1 моль/л.

Решение:

Вторичная диссоциация комплексного иона протекает по уравнению:

$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$

В присутствии избытка ионов NH_3, количеством ионов NH_3, образовавшихся в результате вторичной диссоциации комплексного иона можно пренебречь, тогда $[NH_3] = c(NH_3) = 0,1$ моль/л.

Концентрация ионов $[Ag(NH_3)_2]^+$ может быть приравнена общей концентрации комплексной соли – 0,03 моль/л.

$$K_н = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[(Ag(NH_3)_2)^+]}; [Ag^+] = \frac{K_н[Ag(NH_3)_2^+]}{[NH_3]^2};$$

$$[Ag^+] = \frac{5,89\cdot10^{-8}\cdot0,03}{0,1^2} = 1,77\cdot10^{-7} \text{ моль/л};$$

$m(Ag) = M(Ag^+)\cdot V\cdot c(Ag^+)$=108 г/моль·0,75 л·1,77·10^{-7} моль/л=1,43·10^{-5} г.

9. Определите степень диссоциации и концентрацию ионов и молекул в 0,1М растворе $[Zn(NH_3)_4]SO_4$, $K_н = 2,6\cdot10^{-10}$.

***Решение*:**

Диссоциация соли протекает по уравнению:

$[Zn(NH_3)_4]SO_4 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$ (1)

Поэтому с($[Zn(NH_3)_4]^{2+}$) = 0,1 моль/л, с(SO_4^{2-}) = 0,1 моль/л.

Вторичная диссоциация протекает по уравнению:

$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + 4NH_3$ (2)

$$K_н = \frac{[Zn^{2+}][NH_3]^4}{[Zn(NH_3)_4^{2+}]} = 2,6\cdot10^{-10}$$

Из уравнения (2) следует, что $[Zn^{2+}] = 4[NH_3]$. Обозначив $[Zn^{2+}] = x$ моль/л, получим $K_н = \frac{x\cdot(4x)^4}{(0,1-x)}$.

Так как $K_н$ имеет низкое значение, то можно принять $(0,1 - x) \approx 0,1$, тогда имеем: $\frac{x\cdot(4x)^4}{0,1} = 2,6\cdot10^{-10}$.

Решая уравнение, получаем **x** = 2,52·10^{-3} моль/л.

Степень диссоциации комплексного иона:

$$\alpha = \frac{c_{прор.}[Zn(NH_3)_4]^{2+}}{c_{исх.}[Zn(NH_3)_4]^{2+}}; \alpha = \frac{2,52\cdot10^{-3}}{0,1} = 0,0252 = 2,52\%$$

10. Можно ли растворить 0,5 моль AgI в растворе аммиака с конечной концентрацией NH_3 равной 1 моль/л.

K_s(AgI) = 1,5·10^{-16}, $K_н$ ([Ag(NH$_3$)$_2$]$^+$) = 6,8·10^{-8}.

***Решение*:**

Растворение AgI может быть связано с образованием комплексного иона [Ag(NH$_3$)$_2$]$^+$, при этом его концентрация при полном растворении должна быть 0,5 моль/л. Обозначим концентрацию Ag$^+$ в растворе диаммиаката серебра через х моль/л, с(NH$_3$) = 1 моль/л (по условию), тогда

$$K_н = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[(Ag(NH_3)_2)^+]}; \quad 6{,}8\cdot10^{-8} = \frac{x\cdot1^2}{0{,}5}, \quad x = 3{,}4\cdot10^{-8} \text{ моль/л};$$

с(Ag$^+$) = 3,4·10^{-8}М.

В насыщенном растворе AgI $c(Ag^+) = \sqrt{K_s} = \sqrt{1{,}5\cdot10^{-16}} = 1{,}22\cdot10^{-8}$ моль/л.

Так как 3,4·10^{-8} > 1,22·10^{-8} , то растворение AgI в растворе аммиака не произойдет.

11. Может ли уксусная кислота разрушить комплекс [Ag(NH$_3$)$_2$]Cl?

***Решение*:**

Запишем уравнения реакций:

[Ag(NH$_3$)$_2$]$^+$ $\rightleftarrows$ Ag$^+$ + 2NH$_3$ (1)

Константа этой реакции равна $K_1 = K_н([Ag(NH_3)_2]^+) = 5{,}9\cdot10^{-8}$.

CH$_3$COOH $\rightleftarrows$ CH$_3$COO$^-$ + H$^+$ (2)

Константа этой реакции равна $K_2 = K_a(CH_3COOH) = 1{,}74\cdot10^{-5}$.

Конкурируют два процесса: лигандообменный и протолитический. Объектом конкуренции является аммиак

а) NH$_3$ + H$^+$ $\rightleftarrows$ NH$_4^+$ (3)

эта реакция характеризуется $K_3 = 1/K_a(NH_4^+)$

где $K_a(NH_4^+) = 5{,}75\cdot10^{-10}$;

б) 2NH$_3$ + Ag$^+$ $\rightleftarrows$ [Ag(NH$_3$)$_2$]$^+$.

Складывая уравнение реакции (1) с уравнениями (2) и (3), коэффициенты которых удвоены, получим суммарную реакцию:

[Ag(NH$_3$)$_2$]$^+$ + 2CH$_3$COOH $\rightleftarrows$ Ag$^+$ + 2CH$_3$COO$^-$ + 2 NH$_4^+$,

константа равновесия которой равна $K = K_1 \cdot K_2^2 \cdot K_3^2$

$$K = \frac{K_н \cdot K_a^2(CH_3COOH)}{K_a^2(NH_4^+)} = \frac{5{,}9\cdot10^{-8}\cdot(1{,}74\cdot10^{-5})^2}{(5{,}75\cdot10^{-10})^2} = 54$$

Полученный результат (K > 1) свидетельствует о том, что при с.у. произойдет разрушение комплекса уксусной кислотой, равновесие суммарной реакции сдвинуто вправо.

12. Можно ли разрушить комплекс [Ag(NH$_3$)$_2$]$^+$, концентрация которого в растворе составляет 0,1 моль/л, добавлением раствора KCl равного

объема и равной концентрации? Увеличение объема при сливании исходных растворов можно не учитывать.

***Решение*:**

Пусть концентрация ионов серебра равна X, тогда:

$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$

0,1–x x 2x

Диссоциация комплексного иона не велика, поэтому разность (0,1 – X) можно принять равной 0,1.

$K_н = \frac{[Ag^+]\cdot[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2{}^+]} = \frac{\tilde{o}\cdot(2\tilde{o})^2}{0{,}1} = 5{,}9\cdot10^{-8}$, отсюда $4x^3 = 0{,}59\cdot10^{-8}$.

$x = 1{,}22\cdot10^{-3}$.

$K_s(AgCl) = 1{,}78\cdot10^{-10}$, $П_c = 1{,}22\cdot10^{-3}\cdot 0{,}1 = 1{,}22\cdot10^{-4}$.

Таким образом $П_c > K_s$, а, следовательно комплекс в отсутствие избытка аммиака ионами хлора разрушается.

Типовые задачи с решением на основании уравнения изотермы

1. В каком направлении пойдет реакция, если смешать реагенты в указанных концентрациях:

тетраамминмедь(II)-ион $\rightleftarrows$ медь(II)-ион + аммиак

0,1 моль/л 0,0000001 моль/л 2 моль/л

Решение:

Для ответа на вопрос задачи надо воспользоваться уравнением изотермы химической реакции: $\Delta G = -RTlnK_н + RT\ln П_c$, т.е. вычислить $П_c$ и сравнить его с табличным значением константы. Поскольку записанный процесс представляет собой полную диссоциацию комплексного иона, $П_c$ надо сравнить с константой нестойкости тетраамминмеди(II).

В случае $П_c < K_н$ пойдет прямой процесс, т. е. положение равновесия сместится вправо; в случае $П_c > K_н$ – влево.

$$П_c = \frac{c(Cu^{2+})\cdot c^4(NH_3)}{c(Cu(NH_3)_4)^{2+}} = \frac{0{,}0000001\cdot 2^4}{0{,}1} = 1{,}6\cdot10^{-5}$$

Табличное значение константы нестойкости иона $9{,}33\cdot10^{-13}$.

Поскольку $П_c > K_н$, положение равновесия сместится влево.

2. Можно ли разрушить комплекс $[Ag(NH_3)_2]Cl$, концентрация которого в растворе равна 0,2 М, приливая к 100 мл его раствора 100 мл 0,2 М уксусной кислоты? Температура равна 25°С.

***Решение*:**

В растворе, в котором одновременно находится и комплексное соеди-

нение $[Ag(NH_3)_2]Cl$ и уксусная кислота CH_3COOH протекает реакция диссоциации комплексного иона

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3 \qquad (1)$$

Константа равновесия этой реакции равна константе нестойкости этого комплексного иона $K_1 = K_н([Ag(NH_3)_2]^+) = 5{,}9\cdot10^{-8}$.

Константа диссоциации уксусной кислоты по реакции

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+ \qquad (2)$$

равна $K_2 = K_a(CH_3COOH) = 1{,}74\cdot10^{-5}$.

Так как продукты этих реакций реагируют между собой

$$NH_3 + H^+ \rightleftarrows NH_4^+ \qquad (3)$$

то протолитический процесс (3) конкурирует с лигандообменным (1). Объектом конкуренции является аммиак

Константа равновесия реакции (3) равна $K_3 = 1/K_a(NH_4^+)$

где $K_a(NH_4^+) = 5{,}75\cdot10^{-10}$;

Для того, чтобы составить уравнение разрушения комплексного иона под действием уксусной кислоты и рассчитать константу равновесия этой реакции, применим известный метод комбинирования равновесий. Удваивая коэффициенты уравнений реакций (2) и (3) и складывая эти реакции с реакцией (1), получим суммарное уравнение

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2CH_3COOH \rightleftarrows Ag^+ + 2CH_3COO^- + 2NH_4^+ \qquad (4)$$

Константа равновесия реакции (4) связана с константами реакций (1) – (3) соотношением $K = K_1 \cdot K_2^2 \cdot K_3^2$

$$K_4 = \frac{K_н([Ag(NH_3)_2]^+)\cdot K_a^2(CH_3COOH)}{K_a^2(NH_4^+)} = \frac{5{,}9\cdot10^{-8}\cdot(1{,}74\cdot10^{-5})^2}{(5{,}75\cdot10^{-10})^2} = 54$$

Чтобы ответить на вопрос о возможности протекания реакции разрушения комплексного иона, необходимо использовать уравнение изотермы химической реакции (в условиях обычного лабораторного опыта постоянны давление и температура, а среди продуктов и реагентов нет газообразных веществ)

$$\Delta G = -RT\ln K_4 + RT\ln\left(\frac{[Ag^+]\cdot[CH_3COO^-]^2\cdot[NH_4^+]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]\cdot[CH_3COOH]^2}\right) \qquad (5)$$

Концентрации ионов и веществ во втором слагаемом – начальные концентрации в момент сливания растворов. Рассчитаем их значения.

В первый момент после сливания исходных растворов равновесные концентрации участников реакции (1) связаны уравнением

$$K_н([Ag(NH_3)_2]^+) = \frac{[Ag^+]\cdot[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} \qquad (6)$$

Рассчитаем их, обозначая равновесную концентрацию ионов Ag^+, образовавшихся при диссоциации комплексного иона через x. Тогда рав-

новесная концентрация NH_3 в соответствии с уравнением (1) равна $2x$. Равновесная концентрация комплексного иона $[Ag(NH_3)_2]^+$ равна $0{,}1 - x$. Подставляя эти значения и значение константы в уравнение (6) получим уравнение

$$\frac{x \cdot (2x)^2}{0{,}1 - x} = 5{,}9 \cdot 10^{-8} \qquad (7)$$

Предположим, что $0{,}1 >> x$, тогда это уравнение упрощается $x \cdot (2x)^2 = 5{,}9 \cdot 10^{-8}$ или $x^3 = 5{,}9 \cdot 10^{-8} / 4$;

$x = 1{,}14 \cdot 10^{-3}$ М.

Таким образом, исходная концентрация ионов серебра равна $1{,}14 \cdot 10^{-3}$ М, а исходная концентрация молекул аммиака $2{,}28 \cdot 10^{-3}$ М.

Аналогичным образом рассчитаем начальные концентрации участников реакции (2). В первый момент после сливания исходных растворов равновесные концентрации участников реакции (2) связаны уравнением:

$$K_a(CH_3COOH) = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \qquad (8)$$

Обозначим равновесную концентрацию иона H^+ в исходном растворе через x. Тогда концентрация ацетатного иона также равна x, концентрация оставшейся уксусной кислоты $0{,}1 - x$. Подставляя эти значения и значение константы в уравнение (8) получим уравнение

$$\frac{x^2}{0.1 - x} = 1.74 \cdot 10^{-5} \qquad (9)$$

Предположим, что $0{,}1 >> x$, тогда это уравнение упрощается $x^2 = 1{,}74 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}1$ или $x = 1{,}32 \cdot 10^{-3}$.

Таким образом, исходная концентрация ионов водорода и ацетатных ионов равна $1{,}32 \cdot 10^{-3}$ М.

Предположим, что в момент смешения ионы водорода (они находятся в недостатке по отношению к молекулам аммиака в реакции (3)) полностью прореагируют с молекулами аммиака (константа равновесия этой реакции имеет очень большую величину). Тогда концентрация образовавшихся ионов аммония равна $1{,}32 \cdot 10^{-3}$ М.

Подставляя величину константы K_4 и концентрации всех участников реакции (4) в уравнение (5), получим

$$\Delta G = -8{,}314 \cdot 298 \cdot \ln 54 + 8{,}314 \cdot 298 \cdot \ln\left(\frac{1{,}14 \cdot 10^{-3} \cdot (1{,}32 \cdot 10^{-3})^2 \cdot (1{,}32 \cdot 10^{-3})^2}{0{,}1 \cdot 0{,}1^2}\right) = -75{,}3 \text{ кДж}$$

Столь большое отрицательное значение ΔG свидетельствует о том, что реакция (4) после смешения исходных растворов будет протекать слева

направо, то есть уксусная кислота разрушает комплекс.

3. Будет ли растворяться хлорид серебра в 0,1 М растворе аммиака? Температура равна 25°С.

***Решение*:**

Хлорид серебра – малорастворимое вещество, диссоциирующее в растворе по реакции

$$AgCl_{тв} \rightleftarrows Ag^+ + Cl^- \qquad (1)$$

константа равновесия которой равна $K_1 = K_s = 1{,}78\cdot10^{-10}$.

Аммиакат серебра – комплексное соединение, которое образуется в реакции

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+ \qquad (2)$$

константа которой равна $K_2 = 1/K_н$, где $K_н = 5{,}9\cdot10^{-8}$ – константа нестойкости образующегося комплекса.

В данной задаче мы наблюдаем совмещение гетерогенного равновесия и равновесия в реакции комплексообразования. Объектом конкуренции являются ионы серебра.

Уравнение реакции суммарного процесса получим, складывая реакции (1) и (2):

$$AgCl_{тв} + 2NH_3 \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- \qquad (3)$$

Константы равновесия этих реакций связаны соотношением:

$K_3 = K_1 \cdot K_2 = K_s/K_н = 1{,}78\cdot10^{-10} / 5{,}9\cdot10^{-8} = 3{,}02\cdot10^{-3}$.

Чтобы ответить на вопрос о возможности протекания реакции растворения осадка, необходимо использовать уравнение изотермы химической реакции (в условиях обычного лабораторного опыта постоянны давление и температура, а среди продуктов и реагентов нет газообразных веществ)

$$\Delta G = -RT\ln K_3 + RT\ln\left(\frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]\cdot[Cl^-]}{[NH_3]^2}\right) \qquad (4)$$

Концентрации ионов и веществ во втором слагаемом – начальные концентрации в момент сливания растворов. Рассчитаем их значения.

Начальные равновесные концентрации ионов серебра и хлора, равные друг другу, рассчитаем по уравнению

$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K_s} = \sqrt{1{,}78\cdot10^{-10}} = 1{,}33\cdot10^{-5}$ М.

Концентрация образующегося по реакции (2) комплексного иона будет практически равна начальной концентрации иона серебра, так как аммиак взят в большом избытке (0,1 М) по отношению к начальной концентрации ионов серебра ($1{,}33\cdot10^{-5}$ М)

$[[Ag(NH_3)_2]^+] = 1{,}33\cdot10^{-5}$ М.

Концентрация аммиака останется практически неизменной (0,1 М).

Подставляя величину константы K_3 и концентрации всех участников реакции (3) в уравнение (4), получим

$$\Delta G = -8{,}314 \cdot 298 \cdot \ln(3{,}02 \cdot 10^{-3}) + 8{,}314 \cdot 298 \cdot \ln\left(\frac{1{,}33 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}33 \cdot 10^{-5}}{0{,}1^2}\right) = -29{,}8 \text{ кДж}$$

Столь большое отрицательное значение ΔG свидетельствует о том, что реакция (3) после добавления раствора аммиака к осадку будет протекать слева направо, то есть аммиак разрушает малорастворимое соединение.

Контрольные вопросы, задачи и упражнения для самостоятельной подготовки

1. Основные понятия: комплексные соединения, комплексообразователь, лиганд, дентатность, координационное число.
2. Классификация комплексных соединений. Хелатные соединения. Макроциклические соединения. Многоядерные комплексы.
3. Основные положения координационной теории Вернера и метода валентных связей.
4. Комплексообразующая способность *s*-, *p*-, *d*-элементов.
5. Устойчивость комплексных соединений, их диссоциация, константа нестойкости, ее роль.
6. Лигандообменные равновесия: изолированные и совмещенные (конкурирующие). Понятие о металлолигандном гомеостазе.
7. Биокомплексы. Гемоглобин как хелатное комплексное соединение.
8. Принципы хелатотерапии.
9. Типы реакций, происходящих в организме: кислотно-основные (протолитические), гетерогенные, комплексообразования (лигандообменные), окислительно-восстановительные (редокс-процессы).
10. Конкурирующий характер совмещенных процессов. Примеры совмещенных процессов в организме человека.
11. Для указанных комплексных соединений определите: а) заряд внутренней сферы; б) степень окисления центрального атома; в) координационное число центрального атома; г) заряд лигандов и их дентатность; д) дайте названия: $[Ag(NH_3)_2]NO_3$; $K_2[Zn(OH)_4]$; $K_2[HgI_4]$; $[Cu(ГЛИ)_2]SO_4$;+ $[Cu(NH_3)_4]SO_4$; $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$.
12. Для указанных комплексных соединений:
    а) определите заряд внуренней сферы;
    б) определите степень окисления центрального атома;
    в) определите координационное число центрального атома;
    г) определите заряд лигандов и их дентатность;
    д) дайте названия:

$[Cr(NH_3)_6]SO_4$, $K_2[Zn(OH)_4]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $[Fe(CO)_5]$, $[Pt(NH_3)_4Cl]Cl_3$, $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$, $[Cr(H_2O)_3Cl_3]$.

13. По приведенным названиям составить формулы комплексных соединений: бромопентанитроплатинат(IV) калия; триамминтринитрокобальт; хлорид акватриамминдихлорокобальта(III); гексацианоферрат(III) калия.
14. Укажите тип гибридизации атомных орбиталей центральных атомов в комплексных соединениях и геометрическую конфигурацию комплексных ионов: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$; $[Fe(CN)_6]^{4-}$; $[Ag(NH_3)_2]^{+}$.
15. Напишите уравнения диссоциации комплексных соединений: $[Zn(NH_3)_4]SO_4$, $K_2[Hg(CN)_4]$, $K_2[PtCl_4]$ и укажите, какой из комплексных ионов является наиболее прочным, если их $K_н$ соответственно равны: $4\cdot10^{-10}$, $4\cdot10^{-41}$, $1\cdot10^{-16}$.
16. Почему $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$ является более сильным электролитом в отличие от $Zn(OH)_2$.
17. В какую сторону сдвигается равновесие обменной реакции при действии на раствор $[Ag(NH_3)_2]Cl$ водного раствора KCN?
18. Укажите тип гибридизации атомных орбиталей центральных атомов в комплексных соединениях и геометрическую конфигурацию комплексных ионов: $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$; $[Fe(CN)_6]^{4-}$; $[Ag(NH_3)_2]^{+}$; $[FeF_6]^{4-}$. Изобразите схематично образование связей между комплексообразователем и лигандами.
19. Напишите уравнения диссоциации комплексных соединений: $[Zn(NH_3)_4]SO_4$; $K_2[Hg(CN)_4]$; $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ и укажите, какой из комплексных ионов является наиболее прочным, если их $K_н$ соответственно равны: $4\cdot10^{-10}$, $4\cdot10^{-41}$, $1{,}1\cdot10^{-12}$.
20. В раствор, в котором присутствуют ионы бария, кальция, кобальта(П), добавили ЭДТА. Какие процессы происходят? Объясните суть данного явления. Охарактеризуйте ЭДТА как лиганд.
21. В растворе присутствуют ионы меди(II), цианид-ионы, аммиак. Какие комплексы могут образоваться? Как оценить их прочность?
22. Почему хлорид серебра растворяется в растворе аммиака, а аммиакат серебра можно разрушить с помощью иодида калия? Ответ подтвердите расчетом.
23. Объясните возможность растворения гидроксида магния, карбоната кальция добавлением соляной кислоты, а оксалата кальция – перманганатом калия. Совмещение каких процессов наблюдается в данных случаях?
24. Расставьте коэффициенты в уравнении реакции и объясните суть процесса: $K_3[Fe(CN)_6] + H_2O_2 + KOH \rightarrow K_4[Fe(CN)_6] + O_2 + H_2O$.

25. Медный купорос имеет формулу $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$. На какие частицы он диссоциирует в водном растворе. Сколько нужно моль $BaCl_2$ для осаждения сульфат-ионов из 0,1 моль купороса? (*Ответ:* 0,1 моль $BaCl_2$).
26. При выветривании медного купороса в первую очередь удаляется вода из внешней координационной сферы. На сколько граммов уменьшится первоначальная навеска 1 моль купороса при выветривании? (*Ответ*: на 18 г).
27. Определить концентрацию продуктов диссоциации комплексной соли $K_3[Fe(CN)_6]$ в 0,2М растворе. (*Ответ*: $c(K^+)$=0,6 М; $c(Fe^{3+}) = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$ М; $c(CN^-) = 6{,}6 \cdot 10^{-7}$ М; $c([Fe(CN)_6]^{3-} = 0{,}2$ М).
28. Растворится ли полностью 0,5 моль $Fe(CN)_2$ в 1 л 0,1М раствора KCN с образованием $K_4[Fe(CN)_6]$? (*Ответ*: нет).
29. Решите задачи. Литвинова Т.Н. Сборник задач по общей химии. Задачи по общей химии с медико-биологической направленностью: учебное пособие для студентов медицинских вузов.– 3-е изд., перераб. Гриф УМО МЗ и СР//– М.: ООО «Изд-во Оникс»: ООО «Издательство «Мир и образование», 2007 – 224 с.– (Высшее образование): №№ 114 (с. 124).115 (с. 124), 123 (с. 126).

Учебно-исследовательская лабораторная работа № 4 Тема: Комплексные соединения, строение, классификация. Комплексообразующая способность *s-, p-, d*-элементов

Цель работы: изучить некоторые свойства комплексных соединений, способность к комплексообразованию атомов химических элементов, экспериментально получить комплексные соединения.

Опыт №1. Образование аммиачных комплексов катионов *d*-элементов

Реактивы: $NH_3 \cdot H_2O$(разб.); $NH_3 \cdot H_2O$(конц.); 0,5 н. р-р $CuSO_4$; 0,5 н. р-р $Zn(NO_3)_2$; 0,05М р-р $AgNO_3$.

Порядок выполнения:

Приготовьте таблицу для записи наблюдений по форме.

В три пробирки внесите по 2-3 капли солей указанных катионов. Затем прибавьте в каждую пробирку по 1-2 капли разбавленного водного раствора аммиака. Отметьте цвет образовавшегося осадка гидроксида. Затем в те же пробирки прибавьте по 5-8 капель концентрированного водного раствора аммиака. Что наблюдаете?

Пробирка	Катион	Реактив		Наблюдение
		$NH_3 \cdot H_2O$(разб.)	$NH_3 \cdot H_2O$(конц.)	
1.	Cu^{2+}			
2.	Zn^{2+}			
3.	Ag^{+}			

Произошло ли растворение осадка с образованием комплексного аммиаката? Какой цвет полученного раствора.
Напишите уравнения образования аммиачных комплексов, их диссоциацию, математическое выражение $K_н$. Пользуясь справочными данными, определите какой комплекс наиболее прочный?
Сформулируйте вывод.

Опыт № 2. Влияние природы лиганда на окраску комплекса

Реактивы: 0,5 н. р-р $CuSO_4$; конц. р-р $NH_3 \cdot H_2O$.

Порядок выполнения:
Возьмите на кончике шпателя кристаллической соли $CuSO_4$ и перенесите в пробирку. Прилейте в эту пробирку 3-4 мл воды. Отлейте 1-2 мл полученного раствора в другую пробирку и добавьте в нее 5-10 капель аммиака. Что наблюдаете? Сравните окраску кристаллической соли $CuSO_4$, медного купороса и аммиаката меди.
Заполните таблицу:

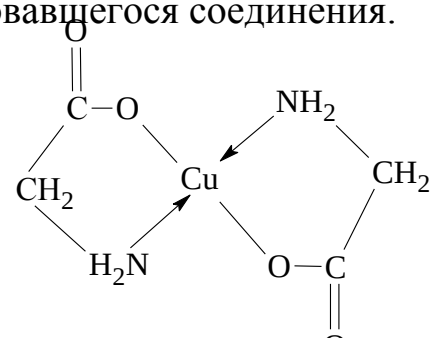
Соединение	Формула	Лиганд	Окраска соединения
Сульфат меди	$CuSO_4$		
Медный купорос	$[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$		
Аммиакат меди	$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$		

Почему безводный сульфат меди(II), медный купорос и аммиакат меди(II) имеют разную окраску?
Сформулируйте вывод.

Опыт № 3. Образование внутрикомплексных соединений с органическими лигандами. Взаимодействие ионов меди с глицином

Реактивы: 0,5 н. р-р $CuSO_4$; 1 н. р-р NaOH; глицин.

Порядок выполнения:
В пробирку поместите 2 капли раствора соли меди(II), 10-15 капель свежеприготовленного раствора аминоуксусной кислоты (глицина), добавьте 4-5 капель раствора щелочи. Отметьте цвет образовавшегося соединения.
Чему равна дентатность глицина?
Объясните строение комплексного соединения с точки зрения метода валентных связей.



Сформулируйте вывод.

Формула комплексного соединения меди с глицином

Опыт № 4. Исследование прочности комплексного иона

Реактивы: 1%-ный р-р $K_3[Fe(CN)_6]$; 0,5 н. р-р $FeCl_3$; 1%-ный р-р NH_4CSN;

Порядок выполнения:

Возьмите две пробирки, в первую налейте 2-3 капли раствора гексацианоферрата(III) калия, во вторую – 1-2 капли раствора $FeCl_3$. В обе пробирки прибавьте по 1 капле раствора роданида аммония. Укажите признаки реакции. В какой пробирке Вы наблюдаете эффект реакции на ион железа(III)? Почему? Напишите молекулярное и ионное уравнения качественной реакции на Fe^{3+}. Напишите уравнение диссоциации $K_3[Fe(CN)_6]$ и математическое выражение $K_н$ комплексного иона, объясните его строение с точки зрения метода ВС.

Сформулируйте вывод.

План оформления отчета:

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание опыта и уравнения протекающих реакций.
4. Выводы по работе.

Учебно-исследовательская лабораторная работа № 5
Тема: Лигандообменные процессы и равновесия. Конкурирующие (совмещенные) процессы

Цель работы: экспериментально доказать конкурирующий характер химических реакций.

Опыт № 1. Замена лигандов в комплексах кобальта(II)

Реактивы: конц. р-р $CoCl_2$; конц. р-р HCl; H_2O(дист).

☝ ***Обратите внимание*** на цвет раствора хлорида кобальта(II).

Порядок выполнения:

К концентрированному раствору соли $CoCl_2$ добавьте по каплям конц. раствор HCl. Что наблюдаете?

Почему изменилась окраска раствора? Разбавьте водой. Что произошло?

Суть опыта выражается схемой:

$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 4Cl^- \rightarrow [Co(Cl)_4]^{2-} + 6H_2O$

аквакомплекс Co(II) ацидокомплекс Co(II)

$[Co(Cl)_4]^{2-} + 6H_2O \xrightarrow{разбавление} [Co(H_2O)_6]^{2+} + 4Cl^-$

Объясните строение комплексов Co(II) с точки зрения метода ВС.

Сформулируйте вывод.

Опыт № 2. Конкурирущие лигандообменные процессы

Реактивы: 0,5 н. р-р $FeCl_3$; 0,5 н. р-р KF; 10%-ный р-р тартрата калия; 0,01 н. р-р KCNS.

Порядок выполнения:

В три пробирки налейте по 1 мл раствора $FeCl_3$, а затем по каплям тиоцианата калия. Что произошло? Отметьте признаки реакции.

Химизм процесса: $FeCl_3 + 6KSCN \rightarrow 3KCl + K_3[Fe(SCN)_6]$

Одну пробирку оставьте в качестве контроля.

В две оставшиеся пробирки добавьте: в первую – раствор KF, во вторую – раствор тартрата калия. Что наблюдаете?

Тартрат – это двухзарядный анион винной кислоты $(C_4H_4O_6)^{2-}$ или

$^-OOC–CH–CH–COO^-$

| |

OH OH

Почему тартрат- и фторид-ионы замещают тиоцианат в комплексах железа(III)?

Химизм процессов:

$K_3[Fe(SCN)_6] + KF \rightarrow K_3[FeF_6] + 6KSCN$

цвет? цвет?

$K_3[Fe(SCN)_6] + 2K_2(C_4H_4O_6) \rightarrow K[Fe(C_4H_4O_6)_2] + 6KSCN$

$\downarrow$ +KF цвет**?**

?

К раствору, содержащему тартратовый комплекс Fe(III), добавьте раствор KF. Почему происходит обесцвечивание?

К.Ч. Fe(III) равно 6, дентатность F^- равна 1, дентатность $(C_4H_4O_6)^{2-}$ = 3. Сравните константы нестойкости комплексов Fe(III), пользуясь справочными данными.

Сформулируйте вывод.

Опыт № 3. Конкурирующие лигандообменные и гетерогенные процессы

Реактивы: 0,05 н. р-р $AgNO_3$; 0,5 н. р-р NaCl; 0,5 н. р-р KI; 0,5 н. р-р $Na_2S_2O_3$; конц. р-р аммиака;2 н. р-р HNO_3.

Порядок выполнения:

а) В пробирку налейте 5-6 капель раствора нитрата серебра, добавьте по каплям раствор NaCl. Что Вы наблюдаете?
К образовавшемуся осадку прилейте несколько капель раствора аммиака до полного растворения.
Напишите уравнения происходящих химических реакций, пользуясь следующей схемой: $AgNO_3 + NaCl \rightarrow ? + NH_3 \cdot H_2O \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl + HNO_3$
Для разрушения полученного аммиачного комплекса серебра добавьте по каплям раствор азотной кислоты. Что наблюдаете? Что свидетельствует о разрушении комплекса?
Напишите уравнение реакции.
б) В пробирку налейте 5-10 капель раствора $AgNO_3$, добавьте по каплям раствор KI до образования осадка. Какого цвета образовавшийся осадок?
Содержимое пробирки разделите на 2 части. К первой прилейте раствор аммиака, ко второй – раствор тиосульфата натрия. Что наблюдаете?
Суть опыта выражается схемой:

$$AgNO_3 + KI \rightarrow ? \begin{cases} + NH_3 \rightarrow ? \\ + Na_2S_2O_3 \rightarrow ? \end{cases}$$

В какой пробирке произошло растворение осадка AgI? Почему?
Какой комплекс серебра – аммиачный $[Ag(NH_3)_2]Cl$ или тиосульфатный $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ – более прочный?
Какие конкурирующие процессы происходят в опытах а и б?
Напишите схемы первичной и вторичной диссоциации комплексов серебра, математическое выражение констант нестойкости ($K_н$) для комплексов серебра и констант растворимости (K_s) для AgCl и AgI. Сравните эти величины.
Сформулируйте вывод**.**

Опыт № 4. Конкурирующие гетерогенный и протолитический процессы

*Реактивы***:** 0,5 н. р-р $MgCl_2$; 2 н. р-р KOH; 2 н. р-р HCl.

Порядок выполнения:
В пробирку налейте 10 капель раствора $MgCl_2$ и добавьте раствор KOH до образования осадка.
Каковы условия образования осадка? Каковы условия растворения осадка?
Добавьте в пробирку раствор HCl. Что наблюдаете?
Напишите уравнения соответствующих реакций.
Объясните причину растворения осадка.
Сформулируйте вывод.

Опыт № 5. Совмещение (конкуренция) гетерогенного и окислительно-восстановительного процессов

Реактивы: 0,5 н. р-р $CuSO_4$; Na_2S; конц. р-р HNO_3

Порядок выполнения:

В пробирку налейте 10 капель раствора $CuSO_4$ и добавьте по каплям раствор Na_2S до образования осадка CuS.

К полученному осадку добавьте при легком нагревании несколько капель конц. HNO_3. Что произошло?

Химизм процесса: $CuS\downarrow + HNO_3 \rightarrow CuSO_4 + NO_2\uparrow + H_2O$

Расставьте коэффициенты методом электронного или электронно-ионного баланса. Почему произошло растворение осадка CuS?

Сформулируйте вывод.

Примеры тестовых заданий для самоподготовки и контроля

Часть А

1. Атом какого элемента имеет электронную конфигурацию: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$?

1) Na 2) K 3) Ca 4) Cu

2. Какова формула валентных электронов атома Fe?

1) $...4s^2 3d^6$ 2) $...4s^2$ 3) $...3d^6$ 4) $\ldots 4s^0 3d^8$

3. Механизм образования ковалентной связи: а) радикальный б) обменный; в) донорно-акцепторный г) гетеролитический

1) а, г 2) а, б 3) б, в 4) а, в

4. Катионы *s*-элементов относятся к:

1) «жестким» кислотам Льюиса
2) «жестким» основаниям Льюиса
3) «мягким» кислотам Льюиса
4) «мягким» основаниям Льюиса

5. К ион-дипольным взаимодействиям относятся:

1) $Mg^{2+} + 6H_2O \rightarrow [Mg(H_2O)_6]^{2+}$
2) $R_1–NH_3^+ + R_2–COO^- \rightarrow R_2–CO–NH–R_1 + H_2O$
3) $I^- + I_2 \rightarrow I_3^-$
4) $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

6. Антиоксиданты – вещества, вступающие в реакции со свободными радикалами и окислителями, защитники жизненно важных метаболитов. К антиоксидантам относятся:

а) глутатион, цистеин; б) витамин С; в) витамины Е, К, Р, (β-каротин) г) все жирорастворимые витамины; д) витамины группы В; е) стероидные гормоны.

1) все 2) а, б, д 3) а, б, в, е 4) а, в, г

7. О кислороде, O_2, **нельзя** сказать:

1) это самая важная для жизни часть воздуха;

2) снижение содержания кислорода в воздухе при нормальном атмосферном давлении от 21% до 15-17% вызывает выраженное ухудшение самочувствия;

3) высокая температура воздуха (35–40^oC) и большая влажность вызывают снижение парциального давления кислорода;

4) высокая температура воздуха (35–40^oC) и большая влажность вызывают повышение парциального давления кислорода;

5) кислород в чистом виде токсичен.

8. Какие типы реакций в организме катализируют маталлоферменты?

а) кислотно-основные

б) окислительно-восстановительные

в) гетерогенные

г) лигандообменные

1) а, б 2) а, б, в 3) б, в, г 4) все

9. На чем основано бактерицидное действие H_2O_2:

1) на окислительной способности

2) безвредности продуктов восстановления – воды, O_2

3) на восстановительной способности с окислением до O_2

4) на окислительной способности и безвредности продуктов восстановления - воды и O_2

10. Почему нитриты токсичны и их запрещено добавлять в качестве консервантов в мясопродукты? а) вызывают метгемоглобинемию; б) вызывают кислородное голодание тканей; в) увеличивают свободнорадикальное окисление в организме; г) превращаются в желудке в HNO2, а затем в нитрозоамины – канцерогены.

1) а, б, в, г 2) а, б 3) в, г 4) г

11. Основные физиологические формы гемоглобина:

а) оксигемоглобин, гем-Fe^{2+} – O_2;

б) карбаминогемоглобин, (глобин-CO_2)$^-$

в) карбаминогемоглобин, гем-Fe^{2+} – CO_2

г) карбоксигемоглобин, гем-Fe^{2+} – CO

д) метгемоглобин, гем-Fe^{3+} –OH

1) все 2) а, в, д 3) а, б, г 4) а, б

12. Почему кислотные дожди – наиболее тяжелая форма загрязнения окружающей среды, опасная болезнь биосферы?

а) уменьшается pH пресноводных водоемов, гибнет рыба

б) увеличивается pH пресноводных водоемов, гибнет рыба

в) повышается растворимость в почве соединений тяжелых металлов

г) происходить уменьшение закисления почвы и сточных вод

1) б, в 2) а, г 3) в, г 4) а, в

13. Воздействие загрязненного атмосферного воздуха на здоровье населения имеет особенности:

а) разнообразие и необычность многих загрязнений человеческого организма;

б) от употребления загрязненных воды или пищи человек может воздержаться, а от воздуха – нет;

в) загрязняющие вещества в воздухе находятся в виде твердых частиц и газов;

г) наиболее химически активными загрязнителями являются оксиды серы, азота, хлор, фенолы;

д) атмосферные загрязнения оказывают чаще быстрое воздействие, чем медленное, но постоянное.

1) все 2) а, б, г 3) б, в, г 4) б, г, д

14. Пути поступления химических элементов в организм человека:
а) с пищей; б) с водой; в) с воздухом; г) в виде аэрозолей; д) через кожу; е) лекарства и БАДы.

1) а, б, д 2) а, б, в 3) все 4) а, б, г, е

15. Наибольшей комплексообразующей способностью обладают…

1) *d*-элементы 2) *p*-элементы 3) *s*-элементы

16. Какая связь между комплексообразователем и лигандами?

а) Ионная

б) Ковалентная

в) По обменному механизму

г) По донорно-акцепторному механизму

1) а 2) б,в 3) б,г 4) а,в

17. Что такое координационное число?

1) число связей комплексообразователя

2) число лигандов

3) число центральных атомов

18. При образовании комплекса, центральный атом является:

1) донором электронной пары

2) акцептором электронной пары

3) и донором и акцептором электронной пары.

19. При образовании комплекса лиганды являются:

1)донором электронной пары

2) акцептором электронной пары

3) и донором, и акцептором электронной пары

20. Дентатность - это: а) число связей между комплексообразователем и лигандами; б) число электронодонорных атомов в лиганде в) число элек-

тронодонорных атомов в комплексообразорателе; г) число электроакцепторных атомов в комплексообразователе.

1) а 2) б 3) в 4) г

21. В хелатные соединения входят:

а) монодентатные лиганды; б) бидентатные лиганды; в) полидентатные лиганды; г) би- и полидентатные лиганды.

1) а 2) б 3) в 4) г

22. Комплексоны - это: а) хелатообразующие би- и полидентатные лиганды - доноры электронных пар; б) органические соединения, способные к образованию комплексных соединений; в) полидентатные лиганды - акцепторы электронных пар; г) монодентатные лиганды.

1) а 2) б 3) в 4) г

23. Из перечисленных лигандов выберите монодентатные:

а) CN^-; б) OH^-, в) CO, г) $C_2O_4^{2-}$, д) NO_2^-.

1) а, б, д 2) а, б, в 3) в, г, д 4) б, г, д

24. Определите в соединении $K_2[NiCl_4]$ степень окисления и тип гибридизации центрального атома.

1) +2, sp^3 2) +1; sp^2d 3) +1, sp^3d^2 4) +3, sp^3

25. Назовите комплексообразователь в гемоглобине: а) Cu0 ; б) $Fe^{3+;}$ в) $Fe^{2+;}$ г) $Zn^{2+;}$ д) Fe0.

1) а 2) б 3) в 4) г 5) д

26. Определите степень окисления центрального атома в соединении $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

1) +4 2) +2 3) 0 4) –2

27. Определите степень окисления центрального атома в соединении $[Co(NH_3)_6]C1_3$.

1) +2 2) +3 3) +4 4) 0

28. Как можно разрушить комплекс $[Ag(NH_3)_2]C1$?

1) добавить HNO_3 2) добавить NaOH

3) добавить NaCl 4) слегка нагреть

29. Чем меньше Кн, тем комплекс более ...

1) устойчивый 2) неустойчивый

3) устойчивость не определяется величиной Кн.

30. Пользуясь соответствующей таблицей справочника, определите самый устойчивый комплекс:

а) глицин-Mg^{2+} б) глицин-Fe^{2+}

в) глицин-Zn^{2+} г) глицин-Cu^{2+}

1) а 2) б 3) в 4) г

31. Пользуясь справочными данными, выберите наиболее прочный ион:

1) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 2) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ 3) $[Co(CN)_6]^{3-}$ 4) $[Fe(CN)_6]^{4-}$

32. Пользуясь справочными данными, выберите в конкурирующих про-

цессах за катион цинка, преобладающий:

1) $Zn^{2+} + CN^-$ 2) $Zn^{2+} + NH_3$ 3) $Zn^{2+} + H_2O$ 4) Zn^{2+} + глицин

32. Пользуясь соответствующей таблицей справочника, расположите комплексные ионы по увеличению прочности:

а) $[Cd(CN)_4]^-$ б) $[Cu(CN)_4]^{2-}$ в) $[Ni(CN)_4]^{2-}$

1) а, б, в 2) б, в, а 3) в, б, а 4) в, а, б

33. Что собой представляет гемоглобин (Нв) по химической природе?

а) Нв - сложный белок, содержащий хелатный макроцикл гем с железом в степени окисления +2;

б) Нв - кислый белок, содержащий небелковую часть -гем, с железом окисления +3;

в) Нв – транспортная форма кислорода, содержащая атом железа в нейтральном состоянии;

г) Нв – резервная и транспортная форма кислорода, содержит железо в переменной степени окисления

1) а 2) б 3) в 4) г

34. Противоопухолевым действием обладает: а) цис-изомер $[Pt(NH_3)_2C1_2]$; б) транс-изомер $[Pt(NH_3)_2C1_2]$.

1) а 2) б 3) а, б

35. Токсическое действие избытка ионов меди(II) объясняется:

1) Cu^{2+} образуют с белками нерастворимые хелаты-альбуминаты

2) Cu^{2+} вызывают медную анемию

3) Cu^{2+} переходит в Cu^+

4) активируют тиоферменты

36. Число возможных ковалентных связей, образованных данным атомом, зависит от:

а) числа неспаренных электронов на внешних энергетических уровнях у атомов в основном состоянии;

б) числа неспаренных электронов на внешних энергетических уровнях у атомов в возбужденном состоянии;

в) числа свободных атомных орбиталей на внешних энергетических уровнях как акцепторов электронных пар;

г) наличия донорных электронных пар на внешних энергетических уровнях.

1) а, б 2) в, г 3) б 4) а, б, в, г

37. Химия гемоглобина включает свойства: а) комплексообразования; б) кислотно-основные; в) окислительно-восстановительные; г) гетерогенные.

1) а, б 2) б, в 3) в, г 4) а, б, в

38. О цинке нельзя сказать:

1) *d*-элемент

2) входит в состав фермента карбоангидразы

3) «металл жизни»

4) макроэлемент

39. Выберите неправильное утверждение:

1) O_2 и атомы кислорода в кислородсодержащих соединениях содержат неподеленные электронные пары низкой подвижности, поэтому являются малоактивными лигандами;

2) кислород хорошо растворяется в воде;

3) главная химическая функция кислорода в живой природе – окислительная;

4) оксигемоглобин выполняет функцию транспорта кислорода

40. Растворы перманганата калия различной концентрации применяют для:

а) промывания желудка

б) спринцеваний в урологии, гинекологии

в) титриметрического анализа

г) дезинфекции инструментов

1) а, б, в, г 2) а, б, в 3) а, в 4) а, б, г

1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
2	1	3	1	1	3	4	4	4	1
11	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**	**19**	**20**
4	4	2	3	1	3	1	2	1	2
21	**22**	**23**	**24**	**25**	**26**	**27**	**28**	**29**	**30**
4	1	1	1	3	2	2	1	1	4
31	**32**	**33**	**34**	**35**	**36**	**37**	**38**	**39**	**40**
3	1	1	1	1	4	4	4	2	2

Часть В

1. Комплексные соединения – это_____

2. Назовите элементы по электронным формулам атомов (указаны предвнешний и внешний энергетический уровни).

_____

а) …$2s^2 2p^6 3s^2$; б) …$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$;

в) …$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$; г) …$3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$.

3. Дентатность лиганда – это_____

4. Координационное число – это_____

5. Перечислите элементы, которые относят к группе «Металлы жизни»

_____

6. Установите соответствие между комплексным ионом и к.ч. комплексообразователя:

Комплексный ион **К.Ч.**

1. $[Co(NH_3)_6]^{3+}$	А) 4
2. $[PtCl_4]^{2-}$	Б) 2
3. $[Ag(NH_3)_2]^{+}$	В) 6
4. $[Co(en)_3]^{2+}$	

7. Установите соответствие между названием биогенного элемента и его электронной конфигурацией.

Биогенный элемент	**Электронная конфигурация**
1. Железо	А) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2\ 3p^6 3d^{10} 4s^2$
2. Цинк	Б) $1s^2 2s^2\ 2p^6 3s^1$
3.Натрий	В) $1s^2 2s^2 2p^4$
4. Кислород	Г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2\ 3p^6 3d^6 4s^2$

8. Установите соответствие между семейством (блоком) элементов и группой элементов.

Семейство элементов (блок)	**Элементы**
1. *s*-блок	А) Nd, Eu, Nb
2. *p*-блок	Б) Na, Ba, Sr
3.*d*- блок	В) As, Al, S
4. *f*-блок	Г) Fe, Co, Ag

9. Установите соответствие между названием элемента-токсиканта и электронной конфигурацией его валентных электронов.

Элемент-токсикант	**Электронная конфигурация** валентных электронов
1.. Берилий	А)…$4d^{10}5s^2$
2. Мышьяк	Б) …$6s^2 6p^2$
3. Свинец	В) …$4s^2 4p^3$
4. Кадмий	Г) …$2s^2$

10. Напишите уравнения первичной и вторичной диссоциации $Na_2[Zn(OH)_4]$, а также математическое выражение $K_н$.

Часть С

1. С точки зрения метода валентных связей и теории Льюиса объясните строение комплексного иона $[Ag(NH_3)_2]^+$. Укажите тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома, геометрическую конфигурацию комплексного иона. Биологическая роль серебра.

2. Объясните строение комплексного иона $[Zn(OH)_4]^{2-}$, опираясь на метод валентных связей и теорию Льюиса. Укажите тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома, геометрическую конфигурацию комплексного иона. Биологичекая роль цинка.

3. Изобразите схематично образование связей в комплексном ионе $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Какова геометрия комплекса, тип гибридизации? Биогенная роль железа.

4. Объясните, как образуются связи в комплексном ионе $[Pt(Cl)_2(NH_3)_2]$, изобразите схематично. Укажите тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя, геометрию комплексного иона. Применение соединений платины в медицине.
5. Как с точки зрения метода валентных связей и теории Льюиса объясняется строение комплексного иона $[Co(en)_3]^{3+}$? Укажите тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя, геометрию комплексного иона. Какова биогенная роль кобальта?

Экзаменационные вопросы (лечебный, педиатрический факультеты)

1. Понятие о биогенности химических элементов. Классификация и распространенность химических элементов в организме человека и в окружающей среде. Эндемические заболевания.
2. Человек и биосфера. Экологические проблемы. Кислотные дожди. Основные виды загрязнений окружающей среды. Смог.
3. Зависимость свойств соединений от природы химической связи на примере N_2, HCl, NaCl, $(H_2O)n$. Понятие о межмолекулярных взаимодействиях.
4. Натрий и калий. Строение атомов натрия и калия (электронные и электронно-графические формулы). Натрий и калий в организме человека. Применение соединений натрия и калия в медицине.
5. Строение атомов кальция и магния (электронные и электронно-графические формулы). Биологическая роль кальция и магния, применение их соединений в медицине.
6. Углерод и кремний. Строение атомов. Биогенная роль углерода и кремния. Токсическое действие оксида углерода(II), цианидов. Биологическая роль углерода и кремния, их важнейшие соединения.
7. Азот. Фосфор. Строение атомов, молекул. Биологическая роль азота, фосфора. Применение азота, фосфора и их соединений в медицине. Нитраты и нитриты, их токсическое действие на организм.
8. Кислород, сера. Строение атомов (электронные и электронно-графические формулы), молекулы кислорода. Биологическая роль серы и кислорода. Применение серы и ее соединений в медицине. Оксигенотерапия.
9. Галогены, строение атомов. Важнейшие соединения, биологическая роль. Химический состав слюны.
10. Железо, марганец, хром. Строение атомов (электронные и электронно-графические формулы). Биологическая роль, применение соединений в медицине.

11. Важнейшие микроэлементы; понятие о микроэлементозах. Co, Cu, Zn, их строение, биологическая роль. Применение соединений в медицине.
12. Комплексные соединения. Классификации. Понятие о хелатных и макроциклических соединениях.
13. Характер связей в комплексных соединениях с точки зрения метода валентных связей и теории Льюиса. Поясните на примерах $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$; $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$. Укажите тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома, геометрическую конфигурацию комплексных ионов.
14. Устойчивость комплексных соединений в растворах. Напишите уравнения диссоциации комплексных соединений: $[Zn(NH_3)_4]SO_4$, $K_2[Hg(NH_3)_4]$, математическое выражение $K_н$ и укажите, пользуясь справочником, какой из данных комплексных ионов является наиболее прочным.
15. Гемоглобин как хелатное макроциклическое соединение, его кислотно-основные, окислительно-восстановительные и комплексообразующие свойства.
16. Лигандообменные процессы и равновесия. Изолированные и совмещенные. Примеры. Почему хлорид серебра растворяется в растворе аммиака, а аммиакат серебра можно разрушить с помощью KI.
17. Типы реакций, происходящих в организме: кислотно-основные (протолитические), гетерогенные, комплексообразования (лигандообменные), окислительно-восстановительные (редокс-процессы). Примеры. Конкурирующий характер совмещенных процессов. Примеры совмещенных процессов в организме человека. Объясните возможность растворения гидроксида магния, карбоната кальция добавлением соляной кислоты, а оксалата кальция – перманганатом калия. Совмещение каких процессов наблюдается в данных случаях?
18. В раствор, в котором присутствуют ионы бария, кальция, кобальта(П), добавили ЭДТА. Какие процессы происходят? Объясните суть данного явления. Охарактеризуйте ЭДТА как лиганд.
19. Понятие о металло-лигандном гомеостазе и его нарушениях. Тяжелые металлы, их токсическое действие на организм. Термодинамические принципы хелатотерапии.

Экзаменационные вопросы (стоматологический факультет)

1. Понятие о биогенности химических элементов. Классификация и распространенность химических элементов в организме человека и в окружающей среде. Понятие об эндемических заболеваниях.

2. Человек и биосфера. Экологические проблемы глобальные и региональные. Кислотные дожди.
3. Натрия и калий. Строение атомов натрия и калия (электронные и электронно-графические формулы). Натрий и калий в организме человека. Применение соединений натрия и калия в медицине.
4. Строение атомов кальция и магния (электронные и электронно-графические формулы). Биологическая роль кальция и магния, применение их соединений в медицине. Химический состав эмали зуба.
5. Углерод и кремний. Строение атомов. Биогенная роль углерода и кремния. Токсическое действие оксида углерода(II). Биологическая роль углерода и кремния, их важнейшие соединения, применение в стоматологиии.
6. Азот. Фосфор. Строение атомов, молекул. Биологическая роль азота, фосфора. Применение азота, фосфора и их соединений в медицине. Нитраты и нитриты, их токсическое действие на организм.
7. Кислород, сера. Строение атомов (электронные и электронно-графические формулы), молекулы кислорода. Биологическая роль серы и кислорода. Применение серы и ее соединений в медицине. Оксигенотерапия.
8. Галогены, строение атомов. Важнейшие соединения, биологическая роль. Химический состав слюны. Фторсодержащие зубные пасты и стоматологические лаки.
9. Важнейшие микроэлементы: железо, марганец, хром. Строение атомов (электронные и электронно-графические формулы). Биологическая роль, применение соединений в медицине.
10. Важнейшие микроэлементы: Co, Cu, Zn, их строение, биологическая роль. Применение соединений в медицине. Цинк-фосфатные цементы.
11. Общие сведения о сплавах и их свойствах. Сплавы Pd, Fe, Cu, Ag, Au в стоматологической практике.
12. Представление о стоматологических материалах: пломбировочных, слепочных, металлокерамических.
13. Тяжелые металлы, их токсическое действие на организм.
14. Зависимость свойств соединений от природы химической связи в них на примере: N_2, H_2O, NaCl, $(H_2O)n$.
15. Представление о комплексных соединениях. Классификации. Примеры.
16. Характер связей в комплексных соединениях с точки зрения метода валентных связей. Поясните на примерах: $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $K_2[Zn(OH)_4]$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $K_3[Fe(CN)_6]$.
17. Понятие о хелатных, макроциклических комплексных соединениях. Гемоглобин как хелатное соединение.

18. Комплексообразующая способность *s*-, *p*-, *d*-элементов. Понятие о металло-лигандном гомеостазе, примеры его нарушения. Принципы хелатотерапии.
19. Для указанных соединений определите: а) заряд внутренней сферы; б) степень окисления центрального атома; в) координационное число центрального атома; г) заряд лигандов и их дентатность: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $[Pt(NH_3)_4Cl]Cl_3$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$.
20. Устойчивость комплексных соединений в растворах. Напишите уравнения диссоциации комплексных соединений: $[Zn(NH_3)_4]SO_4$, $K_2[Hg(CN)_4]$; выражение $K_н$ и укажите какой из комплексных ионов является наиболее прочным, пользуясь справочными данными.

Экзаменационные вопросы (медико-профилактический факультет)

1. Понятие о биогенности химических элементов. Классификация и распространенность химических элементов в организме человека и в окружающей среде. Эндемические заболевания.
2. Человек и биосфера. Понятие о биосфере. Атмосфера, строение, химический состав.
3. Источники загрязнения атмосферы: промышленные, транспортные, сельское хозяйство, коммунально-бытовой сектор.
4. Экологические проблемы загрязнения атмосферы: а) токсикантами (углеводородами, свинцом и его оксидами, монооксидами углерода); б) оксидами серы и азота (кислотные дожди, фотохимический смог). Понятие о ПДК.
5. Методы снижения поступления токсикантов в атмосферу. Контроль загрязнений (традиционные, современные, сенсорные).
6. Загрязнение гидросферы: тяжелыми металлами, ПАВ и синтетическими полимерами, нефтью, кислотными осадками. Общие показатели для природных и сточных вод.
7. Специфические показатели природных вод: жесткость воды, ее виды и способы устранения.
8. Зависимость свойств соединений от природы химической связи в них (N_2, H_2O, NaCl, $(H_2O)n$).
9. Натрий и калий. Строение атомов натрия и калия (электронные и электронно-графические формулы). Натрий и калий в организме человека. Применение соединений натрия и калия в медицине.
10. Строение атомов кальция и магния (электронные и электронно-графические формулы). Биологическая роль кальция и магния, применение их соединений в медицине.

11. Углерод и кремний. Строение атомов. Биогенная роль углерода и кремния. Токсическое действие оксида углерода(II). Биологическая роль углерода и кремния, их важнейшие соединения.
12. Азот. Фосфор. Строение атомов, молекул. Биологическая роль азота, фосфора. Применение азота, фосфора и их соединений в медицине. Нитраты и нитриты, их токсическое действие на организм.
13. Кислород, сера. Строение атомов (электронные и электронно-графические формулы), молекулы кислорода. Биологическая роль серы и кислорода. Применение серы и ее соединений в медицине. Оксигенотерапия.
14. Галогены, строение атомов. Важнейшие соединения, биологическая роль. Химический состав слюны.
15. Железо, марганец, хром. Строение атомов (электронные и электронно-графические формулы). Биологическая роль, применение соединений в медицине.
16. Важнейшие микроэлементы; понятие о микроэлементозах. Co, Cu, Zn, их строение, биологическая роль. Применение соединений в медицине.
17. Тяжелые металлы, их токсическое действие на организм. Принцип хелатотерапии.
18. Комплексные соединения. Классификации. Гемоглобин как хелатное соединение.
19. Понятие о металло-лигандном гомеостазе и его нарушениях.
20. Для указанных комплексных соединений определите: а) заряд внутренней сферы; б) степень окисления центрального атома; в) координационное число центрального атома; г) заряд лигандов и их дентатность: $[Cr(NH_3)_6]SO_4$, $K_2[Zn(OH)_4]$, $[Ag(NH_3)_2]OH$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$.
21. Характер связей в комплексных соединениях с точки зрения метода валентных связей. Поясните на примере $[Ag(NH_3)_2]Cl$.
22. Устойчивость комплексных соединений в растворах. Напишите уравнения диссоциации комплексных соединений: $[Zn(NH_3)_4]SO_4$, $K_2[Hg(CN)_4]$, математическое выражение $K_н$ и укажите, какой из комплексных ионов является наиболее прочным, если их $K_н$ соответственно равны: $4 \cdot 10^{-10}$, $4 \cdot 10^{-4}$.
23. Укажите тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома в комплексных соединениях и геометрическую конфигурацию комплексных ионов: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$; $[Ag(NH_3)_2]^{+}$.
24. Один из методов удаления SO_2 из продуктов сгорания топлива основан на реакции поглощения его негашеной известью. Рассчитайте, сколько карбоната кальция потребуется для улавливания SO_2, образующегося при сгорании 1 т нефти, если ω(S) в ней составляет 1,7% (предположить, что эффективность этого способа удаления SO_2 составляет 22%).

25. Для определения активного хлора в воде к пробе объемом 50 мл добавили избыток иодида калия и соляную кислоту. На титрование выделившегося иода израсходовали 18,20 мл раствора тиосульфата натрия с концентраций 0,01 моль/л. Вычислите массу активного хлора в 1 л воды.
26. В 4 $м^3$ воды содержатся $Ca(HCO_3)_2$ массой 648 г и $CaCl_2$ массой 1335 г. Определите общую жесткость ($Ж_о$) воды?

Приложение

1. Суточное поступление химических элементов в организм человека

Химический элемент	Суточное потребление, в мг	
	Взрослые	Дети
Калий	2000-5500	530
Натрий	1100-3300	260
Кальций	800-1200	420
Магний	300-400	60
Цинк	15	5
Железо	10-15	7
Марганец	2-5	1,3
Медь	1,5-3,0	1,0
Титан	0,85	0,06
Молибден	0,075-0,250	-
Хром	0,05-0,20	0,04
Кобальт	Около 0,2 витамин B_{12}	0,001
Хлор	3200	470
PO_4^{3-}	800-1200	210
SO_4^{2-}	10	–
Йод	0,15	0,07
Селен	0,05-0, 07	–
Фтор	1,5-4,0	0, 6

Столько же химических элементов должно выводиться, поскольку их содержание в организме находится в относительном постоянстве.

2. Характерные симптомы дефицита химических элементов в организме человека

Элемент	Типичный симптом при дефиците
Co	Замедление роста скелета
Mg	Мышечные судороги
Fe	Анемия, нарушение иммунной системы.
Zn	Повреждение кожи, замедление роста, замедление сексуального созревания
Cu	Слабость артерий, нарушение деятельности печени, вторичная анемия
Mn	Бесплодность, ухудшение роста скелета
Mo	Замедление клеточного роста, склонность к кариесу.
Co	Злокачественная анемия
Ni	Учащение депрессий, дерматиты
Cr	Симптомы диабета
Si	Нарушение роста скелета
F	Кариес зубов
I	Нарушение работы щитовидной железы.
Se	Мускульная (в частности сердечная) слабость

3. Константы растворимости некоторых малорастворимых солей и гидроксидов (25°C)

Вещество	K_s	Вещество	K_s
AgBr	$5{,}3\cdot10^{-13}$	FeC_2O_4	$2{,}0\cdot10^{-7}$
AgCl	$1{,}78\cdot10^{-10}$	$Fe(OH)_2$	$1{,}0\cdot10^{-15}$
AgI	$8{,}3\cdot10^{-17}$	$Fe(OH)_3$	$3{,}2\cdot10^{-38}$
Ag_2CO_3	$1{,}2\cdot10^{-12}$	$FePO_4$	$1{,}3\cdot10^{-22}$
$Ag_2C_2O_4$	$3{,}5\cdot10^{-11}$	FeS	$5{,}0\cdot10^{-18}$
Ag_2CrO_4	$1{,}1\cdot10^{-12}$	Hg_2Cl_2	$1{,}3\cdot10^{-18}$
$Ag_2Cr_2O_7$	$1{,}0\cdot10^{-10}$	HgS	$4{,}0\cdot10^{-53}$
AgCN	$1{,}4\cdot10^{-16}$	Hg_2SO_4	$6{,}8\cdot10^{-7}$
AgSCN	$1{,}1\cdot10^{-12}$	Li_2CO_3	$3{,}98\cdot10^{-3}$
$AgNO_2$	$1{,}6\cdot10^{-4}$	LiF	$3{,}8\cdot10^{-3}$
Ag_3PO_4	$1{,}3\cdot10^{-20}$	Li_3PO_4	$3{,}2\cdot10^{-9}$
Ag_2S	$6{,}3\cdot10^{-50}$	$MgCO_3$	$4{,}0\cdot10^{-5}$
Ag_2SO_3	$1{,}5\cdot10^{-14}$	MgC_2O_4	$8{,}6\cdot10^{-5}$
Ag_2SO_4	$1{,}6\cdot10^{-5}$	$Mg(OH)_2$	$6{,}0\cdot10^{-10}$
$Al(OH)_3$	$1{,}0\cdot10^{-32}$	$Mg_3(PO_4)_2$	$1{,}0\cdot10^{-13}$
$AlPO_4$	$5{,}7\cdot10^{-19}$	$MnCO_3$	$1{,}8\cdot10^{-11}$
AuBr	$5{,}0\cdot10^{-17}$	$Mn(OH)_2$	$4{,}5\cdot10^{-13}$
AuCl	$2{,}0\cdot10^{-13}$	MnS	$2{,}5\cdot10^{-10}$

Вещество	K_s	Вещество	K_s
AuI	$1{,}6\cdot10^{-23}$	$PbBr_2$	$9{,}1\cdot10^{-6}$
$BaCO_3$	$4{,}0\cdot10^{-10}$	$PbCl_2$	$1{,}6\cdot10^{-5}$
BaC_2O_4	$1{,}1\cdot10^{-7}$	PbI_2	$1{,}1\cdot10^{-9}$
$BaCrO_4$	$1{,}2\cdot10^{-10}$	$PbCO_3$	$7{,}5\cdot10^{-14}$
BaF_2	$1{,}1\cdot10^{-6}$	PbC_2O_4	$4{,}8\cdot10^{-10}$
$Ba(OH)_2$	$5{,}0\cdot10^{-3}$	$PbCrO_4$	$1{,}8\cdot10^{-14}$
$Ba_3(PO_4)_2$	$6{,}0\cdot10^{-39}$	$Pb(OH)_2$	$1{,}1\cdot10^{-20}$
$BaSO_3$	$8{,}0\cdot10^{-7}$	$Pb_3(PO_4)_2$	$7{,}9\cdot10^{-43}$
$BaSO_4$	$1{,}1\cdot10^{-10}$	PbS	$2{,}5\cdot10^{-27}$
$CaCO_3$	$3{,}8\cdot10^{-9}$	$PbSO_4$	$1{,}6\cdot10^{-8}$
CaC_2O_4	$2{,}3\cdot10^{-9}$	$Sr(OH)_2$	$3{,}2\cdot10^{-4}$
$CaC_4H_4O_6$	$7{,}7\cdot10^{-7}$	$SrCO_3$	$1{,}1\cdot10^{-10}$
CaF_2	$4{,}0\cdot10^{-11}$	SrC_2O_4	$1{,}6\cdot10^{-7}$
$Ca(OH)_2$	$5{,}5\cdot10^{-6}$	$Sr_3(PO_4)_2$	$1{,}0\cdot10^{-31}$
$Ca(H_2PO_4)_2$	$1{,}0\cdot10^{-3}$	$SrSO_3$	$4{,}0\cdot10^{-8}$
$CaHPO_4$	$2{,}7\cdot10^{-7}$	$SrSO_4$	$3{,}2\cdot10^{-7}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$2{,}0\cdot10^{-29}$	TlBr	$3{,}9\cdot10^{-6}$
$CaSO_3$	$3{,}2\cdot10^{-7}$	TlCl	$1{,}7\cdot10^{-4}$
$CaSO_4$	$2{,}5\cdot10^{-5}$	TlI	$5{,}75\cdot10^{-8}$
$CdCO_3$	$1{,}0\cdot10^{-12}$	Tl_2CO_3	$4{,}0\cdot10^{-3}$
CdC_2O_4	$1{,}5\cdot10^{-8}$	$Tl_2C_2O_4$	$2{,}0\cdot10^{-4}$
CdS	$1{,}0\cdot10^{-29}$	Tl_3PO_4	$6{,}7\cdot10^{-8}$
$Cr(OH)_3$	$6{,}3\cdot10^{-31}$	Tl_2S	$5{,}0\cdot10^{-21}$
$Cu(OH)_2$	$5{,}0\cdot10^{-20}$	Tl_2SO_3	$6{,}3\cdot10^{-4}$
CuS	$6{,}3\cdot10^{-36}$	Tl_2SO_4	$4{,}0\cdot10^{-3}$
Cu_2S	$2{,}5\cdot10^{-48}$	$Zn(OH)_2$	$7{,}1\cdot10^{-18}$
		ZnS	$1{,}6\cdot10^{-24}$

4. Константы нестойкости комплексных ионов в водных растворах (25°С)

M^{n+}	Лиганд	Константа	M^{n+}	Лиганд	Константа
Al^{3+}	OH^-	$K_{1-4} = 1\cdot10^{-33}$	Cu^{2+}	Гистидин	$K_{1-2}=4{,}68\cdot10^{-19}$
Zn^{2+}	OH^-	$K_{1-4} = 1{,}99\cdot10^{-18}$	Zn^{2+}	Гистидин	$K_{1-2}=1{,}32\cdot10^{-13}$
Cu^{2+}	OH^-	$K_{1-4} = 2{,}75\cdot10^{-15}$	Al^{3+}	$ЭДТА^{4-}$-ион	$K_1 = 3{,}2\cdot10^{-17}$
Cr^{3+}	OH^-	$K_{1-4} = 1{,}26\cdot10^{-30}$	Ba^{2+}	$ЭДТА^{4-}$-ион	$K_1 = 1{,}7\cdot10^{-8}$
Cd^{2+}	OH^-	$K_{1-4} = 2\cdot10^{-9}$	Bi^{3+}	$ЭДТА^{4-}$-ион	$K_1 = 4{,}0\cdot10^{-28}$
Zn	(H_2O)	$K_{1-4} = 2{,}1\cdot10^{-10}$	Ca^{2+}	$ЭДТА^{4-}$-ион	$K_1 = 2{,}6\cdot10^{-11}$
Ag^+	NH_3	$K_{1-2} = 5{,}9\cdot10^{-8}$	Cd^{2+}	$ЭДТА^{4-}$-ион	$K_1 = 3{,}5\cdot10^{-17}$
Cd^{2+}	NH_3	$K_{1-4} = 2{,}8\cdot10^{-7}$	Co^{2+}	$ЭДТА^{4-}$-ион	$K_1 = 4{,}9\cdot10^{-17}$
Co^{2+}	NH_3	$K_{1-4} = 8{,}5\cdot10^{-6}$	Co^{3+}	$ЭДТА^{4-}$-ион	$K_1 = 2{,}5\cdot10^{-41}$
Co^{2+}	NH_3	$K_{1-6} = 4{,}1\cdot10^{-5}$	Cr^{3+}	$ЭДТА^{4-}$-ион	$K_1 = 4{,}0\cdot10^{-21}$
Co^{3+}	NH_3	$K_{1-6} = 6{,}2\cdot10^{-36}$	Cu^{2+}	$ЭДТА^{4-}$-ион	$K_1 = 1{,}6\cdot10^{-19}$
Cu^{2+}	NH_3	$K_{1-4} = 1{,}1\cdot10^{-12}$	Fe^{2+}	$ЭДТА^{4-}$-ион	$K_1 = 6{,}3\cdot10^{-15}$
Hg^{2+}	NH_3	$K_{1-4} = 5{,}0\cdot10^{-20}$	Fe^{3+}	$ЭДТА^{4-}$-ион	$K_1 = 5{,}9\cdot10^{-25}$
Ni^{2+}	NH_3	$K_{1-4} = 3{,}4\cdot10^{-8}$	Hg^{2+}	$ЭДТА^{4-}$-ион	$K_1 = 1{,}6\cdot10^{-22}$
Zn^{2+}	NH_3	$K_{1-4} = 2{,}0\cdot10^{-9}$	Mg^{2+}	$ЭДТА^{4-}$-ион	$K_1 = 7{,}6\cdot10^{-10}$
Al^{3+}	F^-	$K_{1-6} = 2{,}1\cdot10^{-21}$	Mn^{2+}	$ЭДТА^{4-}$–ион	$K_1 = 9{,}1\cdot10^{-15}$
Fe^{3+}	F^-	$K_{1-6} = 7{,}9\cdot10^{-17}$	Pb^{2+}	$ЭДТА^{4-}$–ион	$K_1 = 9{,}1\cdot10^{-19}$
Bi^{3+}	Br^-	$K_{1-6} = 3{,}0\cdot10^{-10}$	Tl^+	$ЭДТА^{4-}$–ион	$K_1 = 2{,}9\cdot10^{-7}$
Hg^{2+}	Br^-	$K_{1-4} = 1{,}0\cdot10^{-21}$	Tl^{3+}	$ЭДТА^{4-}$–ион	$K_1 = 1{,}6\cdot10^{-38}$
Pt^{2+}	Br^-	$K_{1-4} = 3{,}2\cdot10^{-21}$	Zn^{2+}	$ЭДТА^{4-}$–ион	$K_1 = 5{,}5\cdot10^{-17}$
Bi^{3+}	Cl^-	$K_{1-6} = 3{,}8\cdot10^{-7}$	Ca^{2+}	Тартрат-ион	$K_{1-2} = 9{,}8\cdot10^{-10}$
Pt^{2+}	Cl^-	$K_{1-4} = 1\cdot10^{-16}$	Fe^{3+}	Тартрат-ион	$K_{1-2} = 1{,}4\cdot10^{-12}$
Bi^{3+}	I^-	$K_{1-6} = 7{,}98\cdot10^{-20}$	Ca^{2+}	Цитрат-ион	$K_1 = 2{,}1\cdot10^{-5}$
Hg^{2+}	I^-	$K_{1-4} = 1{,}5\cdot10^{-30}$	Mg^{2+}	Цитрат-ион	$K_1 = 1{,}1\cdot10^{-4}$
Pb^{2+}	I^-	$K_{1-4} = 1{,}2\cdot10^{-4}$	Cu^{2+}	Цитрат-ион	$K_1 = 1{,}3\cdot10^{-6}$
Cd^{2+}	I^-	$K_{1-5} = 7{,}1\cdot10^{-6}$	Hg^{2+}	Цитрат-ион	$K_1 = 1{,}3\cdot10^{-11}$
Hg^{2+}	I^-	$K_{1-4} = 1{,}48\cdot10^{-30}$	Mg^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 3{,}5\cdot10^{-7}$
Zn^{2+}	CN^-	$K_{1-4} = 5{,}75\cdot10^{-16}$	Ca^{2+}	Глицинат-ион	$K_1 = 4{,}2\cdot10^{-2}$
Ag^+	CN^-	$K_{1-2} = 1{,}4\cdot10^{-20}$	Mn^{2+}	Глицинат-ион	$K_1 = 3{,}6\cdot10^{-4}$
Au^+	CN^-	$K_{1-2} = 5{,}0\cdot10^{-30}$	Fe^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 1{,}6\cdot10^{-8}$
Cd^{2+}	CN^-	$K_{1-4} = 7{,}8\cdot10^{-18}$	Co^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 5{,}6\cdot10^{-10}$
Co^{2+}	CN^-	$K_{1-6} = 8{,}1\cdot10^{-20}$	Ni^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 2{,}7\cdot10^{-11}$
Co^{3+}	CN^-	$K_{1-6} = 1\cdot10^{-64}$	Cu^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 2{,}6\cdot10^{-16}$
Cu^+	CN^-	$K_{1-4} = 2{,}0\cdot10^{-30}$	Zn^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 1{,}1\cdot10^{-10}$
Fe^{2+}	CN^-	$K_{1-6} = 1{,}3\cdot10^{-37}$	Mn^{2+}	Цистеинат-ион	$K_1 = 7{,}94\cdot10^{-5}$
Fe^{3+}	CN^-	$K_{1-6} = 1{,}3\cdot10^{-44}$	Fe^{2+}	Цистеинат-ион	$K_{1-2} = 1{,}7\cdot10^{-12}$
Ni^{2+}	CN^-	$K_{1-4} = 1{,}0\cdot10^{-31}$	Co^{2+}	Цистеинат-ион	$K_{1-2}=1{,}26\cdot10^{-17}$
Ag^+	SCN^-	$K_{1-2} = 5{,}9\cdot10^{-9}$	Ni^{2+}	Цистеинат-ион	$K_{1-2}=5{,}01\cdot10^{-20}$

M^{n+}	Лиганд	Константа	M^{n+}	Лиганд	Константа
Bi^{3+}	SCN^-	$K_{1\text{-}6} = 5{,}9\cdot10^{-5}$	Zn^{2+}	Цистеинат-ион	$K_{1\text{-}2} = 2{,}0\cdot10^{-19}$
Co^{2+}	SCN^-	$K_{1\text{-}3} = 1{,}6\cdot10^{-2}$	Mg^{2+}	Аспаргиновая к-та	$K_1=3{,}72\cdot10^{-5}$
Cu^{2+}	SCN^-	$K_{1\text{-}3} = 3{,}0\cdot10^{-7}$	Ca^{2+}	Аспаргиновая к-та	$K_1=2{,}51\cdot10^{-2}$
Fe^{3+}	SCN^-	$K_{1\text{-}6} = 5{,}9\cdot10^{-4}$	Mn^{2+}	Аспаргиновая к-та	$K_1=1{,}82\cdot10^{-4}$
Hg^{2+}	SCN^-	$K_{1\text{-}4} = 6{,}3\cdot10^{-22}$	Co^{2+}	Аспаргиновая к-та	$K_{1\text{-}2}=6{,}61\cdot10^{-11}$
Ag^+	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1\text{-}3} = 7{,}1\cdot10^{-15}$	Cu^{2+}	Аспаргиновая к-та	$K_{1\text{-}2}=4{,}47\cdot10^{-16}$
Cd^{2+}	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1\text{-}3} = 6{,}3\cdot10^{-9}$	Zn^{2+}	Аспаргиновая к-та	$K_{1\text{-}2}=7{,}08\cdot10^{-11}$
Cu^+	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1\text{-}3} = 1{,}9\cdot10^{-14}$	Mg^{2+}	Глутаминовая к-та	$K_1=1{,}26\cdot10^{-2}$
Pb^{2+}	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1\text{-}4} = 6{,}3\cdot10^{-8}$	Ca^{2+}	Глутаминовая к-та	$K_1 = 8{,}91\cdot10^{-3}$
Hg^{2+}	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1\text{-}4} = 2{,}4\cdot10^{-34}$	Mn^{2+}	Глутаминовая к-та	$K_1 = 5{,}01\cdot10^{-4}$
Ag^+	SO_3^{2-}	$K_{1\text{-}3} = 1\cdot10^{-9}$	Fe^{2+}	Глутаминовая к-та	$K_1 = 2{,}51\cdot10^{-5}$
Cu^+	SO_3^{2-}	$K_{1\text{-}3} = 4{,}4\cdot10^{-10}$	Co^{2+}	Глутаминовая к-та	$K_{1\text{-}2} = 3{,}47\cdot10^{-9}$
Hg^{2+}	SO_3^{2-}	$K_{1\text{-}3} = 1{,}1\cdot10^{-25}$	Ni^{2+}	Глутаминовая к-та	$K_{1\text{-}2}=4{,}57\cdot10^{-11}$
Ag^+	NO_2^-	$K_{1\text{-}2} = 1{,}5\cdot10^{-3}$	Cu^{2+}	Глутаминовая к-та	$K_{1\text{-}2}=3{,}98\cdot10^{-15}$
Cd^{2+}	NO_2^-	$K_{1\text{-}3} = 1{,}5\cdot10^{-4}$	Zn^{2+}	Глутаминовая к-та	$K_{1\text{-}2}=3{,}47\cdot10^{-10}$
Al^{3+}	$C_2O_4^{2-}$	$K_{1\text{-}3} = 5{,}0\cdot10^{-17}$	Ni^{2+}	Салицилат-ион	$K_{1\text{-}2} = 1{,}8\cdot10^{-12}$
Cr^{3+}	$C_2O_4^{2-}$	$K_{1\text{-}3} = 3{,}6\cdot10^{-16}$	Cu^{2+}	Салицилат-ион	$K_{1\text{-}2} = 2{,}0\cdot10^{-21}$
Fe^{3+}	$C_2O_4^{2-}$	$K_{1\text{-}3} = 6{,}3\cdot10^{-21}$	Co^{3+}	Салицилат-ион	$K_{1\text{-}2} = 3{,}8\cdot10^{-12}$
Mn^{3+}	$C_2O_4^{2-}$	$K_{1\text{-}3} = 3{,}8\cdot10^{-20}$	Fe^{3+}	Салицилат-ион	$K_{1\text{-}3} = 5{,}4\cdot10^{-37}$
Ca^{2+}	Серин	$K_1 \sim 0{,}32$	Mg^{2+}	Глицил-глицин	$K_1 = 8{,}7\cdot10^{-2}$
Fe^{2+}	Серин	$K_1 = 10^{-7}$	Ca^{2+}	Глицил-глицин	$K_1 = 5{,}75\cdot10^{-2}$
Co^{2+}	Серин	$K_1 = 10^{-8}$	Mn^{2+}	Глицил-глицин	$K_1 = 7{,}08\cdot10^{-3}$
Cu^{2+}	Серин	$K_{1\text{-}2}=2{,}83\cdot10^{-15}$	Co^{2+}	Глицил-глицин	$K_{1\text{-}2}=1{,}32\cdot10^{-6}$
Mg^{2+}	Пролин	$K > 10^{-4}$	Cu^{2+}	Глицил-глицин	$K_{1\text{-}2}=2{,}19\cdot10^{-12}$
Mn^{2+}	Пролин	$K_{1\text{-}2} = 3{,}16\cdot10^{-6}$	Zn^{2+}	Глицил-глицин	$K_{1\text{-}2}=2{,}69\cdot10^{-7}$
Fe^{2+}	Пролин	$K_{1\text{-}2}=5{,}01\cdot10^{-9}$	Mg^{2+}	Аспаргин	$K_{1\text{-}2} = 10^{-4}$
Co^{2+}	Пролин	$K_{1\text{-}2}=5{,}01\cdot10^{-10}$	Mn^{2+}	Аспаргин	$K_{1\text{-}2} \sim 3{,}2\cdot10^{-5}$
Cu^{2+}	Пролин	$K_{1\text{-}2}=1{,}58\cdot10^{-17}$	Fe^{2+}	Аспаргин	$K_{1\text{-}2}=3{,}16\cdot10^{-19}$
Zn^{2+}	Пролин	$K_{1\text{-}2}=6{,}31\cdot10^{-11}$	Co^{2+}	Аспаргин	$K_{1\text{-}2}=7{,}41\cdot10^{-9}$
Mn^{2+}	Лизин	$K_1 = 10^{-2}$	Ni^{2+}	Аспаргин	$K_{1\text{-}2}=2{,}51\cdot10^{-11}$
Fe^{2+}	Лизин	$K_1 = 3{,}16\cdot10^{-5}$	Cu^{2+}	Аспаргин	$K_{1\text{-}2}=1{,}26\cdot10^{-15}$
Co^{2+}	Лизин	$K_{1\text{-}2} = 1{,}68\cdot10^{-7}$	Zn^{2+}	Аспаргин	$K_{1\text{-}2} = 2{,}0\cdot10^{-9}$
Ni^{2+}	Лизин	$K_{1\text{-}2} = 1{,}58\cdot10^{-9}$	Mn^{2+}	Гли-Гли-Гли	$K_1 = 3{,}89\cdot10^{-2}$
Cu^{2+}	Лизин	$K_{1\text{-}2} = 2{,}0\cdot10^{-14}$	Co^{2+}	Гли-Гли-Гли	$K_{1\text{-}2}=2{,}57\cdot10^{-6}$
Zn^{2+}	Лизин	$K_{1\text{-}2} = 2{,}51\cdot10^{-8}$	Cu^{2+}	Гли-Гли-Гли	$K_{1\text{-}2}=2{,}75\cdot10^{-11}$
Mn^{2+}	Гистидин	$K_{1\text{-}2}=1{,}82\cdot10^{-8}$	Zn^{2+}	Гли-Гли-Гли	$K_{1\text{-}2}=4{,}79\cdot10^{-7}$
Fe^{2+}	Гистидин	$K_{1\text{-}2}=5{,}01\cdot10^{-10}$	Ni^{2+}	Гистидин	$K_{1\text{-}2}=1{,}26\cdot10^{-16}$
Co^{2+}	Гистидин	$K_{1\text{-}2}=1{,}38\cdot10^{-14}$			

5. Стандартные восстановительные (редокс) потенциалы (25°C)

Полуреакция	φ°, В	Полуреакция	φ°, В
$Ag^+ + e \rightleftarrows Ag\downarrow$	+0,80	$[Mn(CN)_6]^{3-} + e \rightleftarrows [Mn(CN)_6]^{4-}$	–0,24
$[Ag(NH_3)_2]^+ + e \rightleftarrows Ag\downarrow + 2NH_3$	+0,373	$MnO_4^- + e \rightleftarrows MnO_4^{2-}$	+0,56
$AgCl + e \rightleftarrows Ag\downarrow + Cl^-$	+0,283	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$Au^+ + e \rightleftarrows Au\downarrow$	+1,68	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftarrows MnO_2 + 4OH^-$	+0,60
$Au^{3+} + 2e \rightleftarrows Au^+$	+1,41	$[Mo(CN)_6]^{3-} + e \rightleftarrows [Mo(CN)_6]^{4-}$	+0,73
$Au^{3+} + 3e \rightleftarrows Au\downarrow$	+1,50	$N_2 + 8H^+ + 6e \rightleftarrows 2NH_4^+$	+0,26
$Br_2 + 2e \rightleftarrows 2Br^-$	+1,09	$NO_3^- + H_2O + e \rightleftarrows NO_2^- + 2OH^-$	+0,01
$HBrO + H^+ + 2e \rightleftarrows Br^- + H_2O$	+1,34	$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftarrows HNO_2 + H_2O$	+0,94
$BrO_3^- + 5H^+ + 4e \rightleftarrows HBrO + 2H_2O$	+1,45	$NO_3^- + 2H^+ + e \rightleftarrows NO_2 + H_2O$	+0,80
$Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Cl^-$	+1,36	$NO_3^- + H_2O + e \rightleftarrows NO_2 + 2OH^-$	–0,86
$Co^{3+} + e \rightleftarrows Co^{2+}$	+1,95	$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftarrows NO + 2H_2O$	+0,96
$Co^{2+} + 2e \rightleftarrows Co\downarrow$	–0,29	$NO_3^- + 2H_2O + 3e \rightleftarrows NO + 4OH^-$	–0,14
$Co^{3+} + 3e \rightleftarrows Co\downarrow$	+0,46	$HNO_2 + H^+ + e \rightleftarrows NO + H_2O$	+1,00
$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e \rightleftarrows [Co(NH_3)_6]^{2+}$	+0,1	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows 2H_2O$	+1,23
$Cr^{3+} + e \rightleftarrows Cr^{2+}$	–0,41	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows 2H_2O$ (pH=7)	+0,82
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftarrows 4OH^-$	+0,40
$[Cr(CN)_6]^{3-} + e \rightleftarrows [Cr(CN)_6]^{4-}$	–1,28	$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2O_2$	+0,68
$Cu^+ + e \rightleftarrows Cu\downarrow$	+0,53	$O_2 + H_2O + 2e \rightleftarrows HO_2^- + OH^-$	–0,08
$Cu^{2+} + 2e \rightleftarrows Cu\downarrow$	+0,35	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 2H_2O$	+1,77
$Cu^{2+} + e \rightleftarrows Cu^+$	+0,16	$HO_2^- + H_2O + 2e \rightleftarrows 3OH^-$	+0,88
$Cu^{2+} + I^- + e \rightleftarrows CuI$	+0,86	$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows O_2 + H_2O$	+2,07
$F_2 + 2e \rightleftarrows 2F^-$	+2,77	$O_3 + H_2O + 2e \rightleftarrows O_2 + 2OH^-$	+1,24
$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$	+0,77	$S + 2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2S$	+0,17
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36	$S + 2e \rightleftarrows S^{2-}$	–0,48
$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$	0,00	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftarrows SO_2 + 2H_2O$	+0,17
$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$ (pH = 7)	–0,414	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e \rightleftarrows SO_3^{2-} + 2OH^-$	–0,93
$2Hg^{2+} + 2e \rightleftarrows Hg_2^{2+}$	+0,91	$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftarrows 2S_2O_3^{2-}$	+0,09
$Hg^{2+} + 2e \rightleftarrows Hg\downarrow$	+0,85	$Sn^{2+} + 2e \rightleftarrows Sn\downarrow$	–0,14
$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftarrows 2Hg$	+0,80	$Sn^{4+} + 2e \rightleftarrows Sn^{2+}$	+0,15
$I_2 + 2e \rightleftarrows 2I^-$	+0,54	$Tl^+ + e \rightleftarrows Tl\downarrow$	–0,36
$IO_3^- + 5H^+ + 4e \rightleftarrows HIO + 2H_2O$	+1,14	$Tl^{3+} + 2e \rightleftarrows Tl^+$	+1,25
$HIO + H^+ + 2e \rightleftarrows I^- + H_2O$	+0,99	$Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn\downarrow$	–0,76
$Mn^{3+} + e \rightleftarrows Mn^{2+}$	+1,51	$[Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn\downarrow + 4NH_3$	–1,04
$Cd^{2+} + 2e \rightleftarrows Cd\downarrow$	–0,403		

6. Содержание химических элементов в земной коре, почве, морской воде, растениях, животных (по В.И. Вернадскому)

Элемент	Массовая доля, %, в				
	земной коре	почве	морской воде	растениях	животных
1	2	3	4	5	6
O	49,4	49,0	85,82	70,0	62,4
Si	27,6	33,0	$5\cdot10^{-5}$	0,15	$1\cdot10^{-5}$
Al	7,45	7,12	$1\cdot10^{-6}$	0,02	$1\cdot10^{-5}$
Fe	5,0	3,8	$5\cdot10^{-6}$	0,02	0,01
C	0,15	2,0	0,002	18	21
Ca	3,5	1,37	0,04	0,3	1,9
K	2,5	1,36	0,038	0,3	0,27
Na	2,6	0,63	1,06	0,02	0,1
Mg	2,0	0,6	0,14	0,07	0,03
Ti	0,6	0,46	$1\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-6}$–$1\cdot10^{-5}$
N	0,02	0,1	$1\cdot10^{-5}$	0,3	3,1
H	1,0	–	10,72	10	9,7
P	0,08	0,08	$5\cdot10^{-5}$	0,07	0,95
S	0,05	0,05	0,09	0,05	0,16
Mn	0,09	0,085	$4\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-5}$
Zr	0,04	0,62	–	$5\cdot10^{-4}$	–
Sr	0,04	0,03	$1\cdot10^{-3}$	10^{-1}	$1\cdot10^{-3}$
Ba	0,04	0,04	$5\cdot10^{-6}$	10^{-4}	$1\cdot10^{-5}$
Ge	0,02	0,02	$1\cdot10^{-7}$	–	$1\cdot10^{-6}$
Cr	0,02	0,019	–	$5\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-5}$
F	0,027	0,02	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$–$1\cdot10^{-4}$
V	0,03	0,01	$5\cdot10^{-8}$	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-5}$
Cl	0,048	0,01	1,89	$1\cdot10^{-2}$	0,08
Rb	0,03	$5\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-5}$
Zn	$5\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-3}$
Ni	$1\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-6}$
Cu	$1\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$
Co	$4\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-6}$–$1\cdot10^{-5}$
Li	$6{,}5\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-3}$	$1{,}5\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-4}$
Pb	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-6}$
B	$3\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-5}$
I	$3\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$–$1\cdot10^{-4}$
Mo	$1{,}5\cdot10^{-2}$	$3\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-6}$–$1\cdot10^{-5}$
As	$5\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-4}$	$1{,}5\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-6}$–$1\cdot10^{-5}$
Br	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	$7\cdot10^{-3}$	–	$1\cdot10^{-4}$
Cd	$5\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-6}$	–	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-4}$

1	2	3	4	5	6
Th	$1\cdot10^{-3}$	$6\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-8}$	$6\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-7}$
W	–	$1\cdot10^{-4}$	–	–	–
U	$2\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-7}$	–	$1\cdot10^{-8}$
Se	$6\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-6}$	$4\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	–
Bi	$1{,}7\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-8}$	–	$2\cdot10^{-6}$
Hg	$7\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$–$1\cdot10^{-6}$
Ag	$1\cdot10^{-6}$	–	$7\cdot10^{-9}$	–	$5\cdot10^{-6}$–$1\cdot10^{-6}$
Au	$5\cdot10^{-7}$	–	$4\cdot10^{-10}$	–	$1\cdot10^{-7}$
Ra	$2\cdot10^{-10}$	$8\cdot10^{-11}$	$1\cdot10^{-14}$	$1\cdot10^{-14}$	$1\cdot10^{-12}$

7. Микроэлементы в организме: потребности и функции (по *Harrison*)

Микроэлемент	Потребность, мг/сут[а]	Содержание в организме, г[б]	Концентрация в сыворотке[в]		Биологическая функция	Металлопротеиды	
			мкмоль /л	мкг%		Класс фермента или тип белка	Примеры
1	2	3	4	5	6	7	8
Железо	10-15	4,0	18	100	Транспорт кислорода	Гемсодержащие белки, оксидоредуктазы	Цитохром-с-оксидаза
Цинк	12-15	3,0	15	100	Синтез и распад нулеиновых кислот и белка, метаболизм этанола	Трансферазы, гидролазы, лиазы, изомеразы, лигазы, оксидоредуктазы, факторы транскрипции	РНК-полимеразы алкогольдегидрогеназа, рецепторы глюко- кортикоидов
Медь	1,5-3,0	0,25	16	100	Синтез гемоглобина, обменные процессы в соединительной ткани, рост и развитие костей	Оксидоредуктазы	Супероксиддисмутаза, церулоплазмин (ферроксидаза), аминооксидаза
Кобальт	0,04-0,07	1,1	0,0001	0,0007	Метаболизм метионина	Трансферазы	Метионинсинтаза

1	2	3	4	5	6	7	8
Марганец	2-5	0,02	0,001	0,06	Окислительное фосфорилирование; метаболизм жирных кислот, гликозаминогликанов и холестерина	Оксидоредуктазы, гидролазы, лигазы	Плацентарная аминооксидаза, пируваткарбоксилаза
Молибден	0,075-0,25	0,07	0,007	0,07	Метаболизм ксантинов	Оксидоредуктазы	Ксантиноксидаза
Селен	0,04-0,07	-[г]	1,6	13	Антиоксидант	Оксидо- редуктазы, трансферазы	Глутатионпероксидаза
Никель	-[г]	-[г]	0,02	0,01	Стабилизация структуры РНК (?)	Оксидоредуктазы, гидролазы	Уреаза
Хром	0,05-0,2	0,0006	0,004	0,02	Связывание инсулина клетками (?), метаболизм глюкозы		

[а] Потребность зависит от возраста и физиологического состояния организма (например, изменяется при беременности).
[б] При весе 70 кг.
[в] Измеренные величины варьируют из-за различий в методах взятия и анализа образца, а также из-за очень малого количества микроэлементов в тканях.
[г] Величины не определены или сильно варьируют.

8. Суточная потребность в микроэлементах взрослого человека

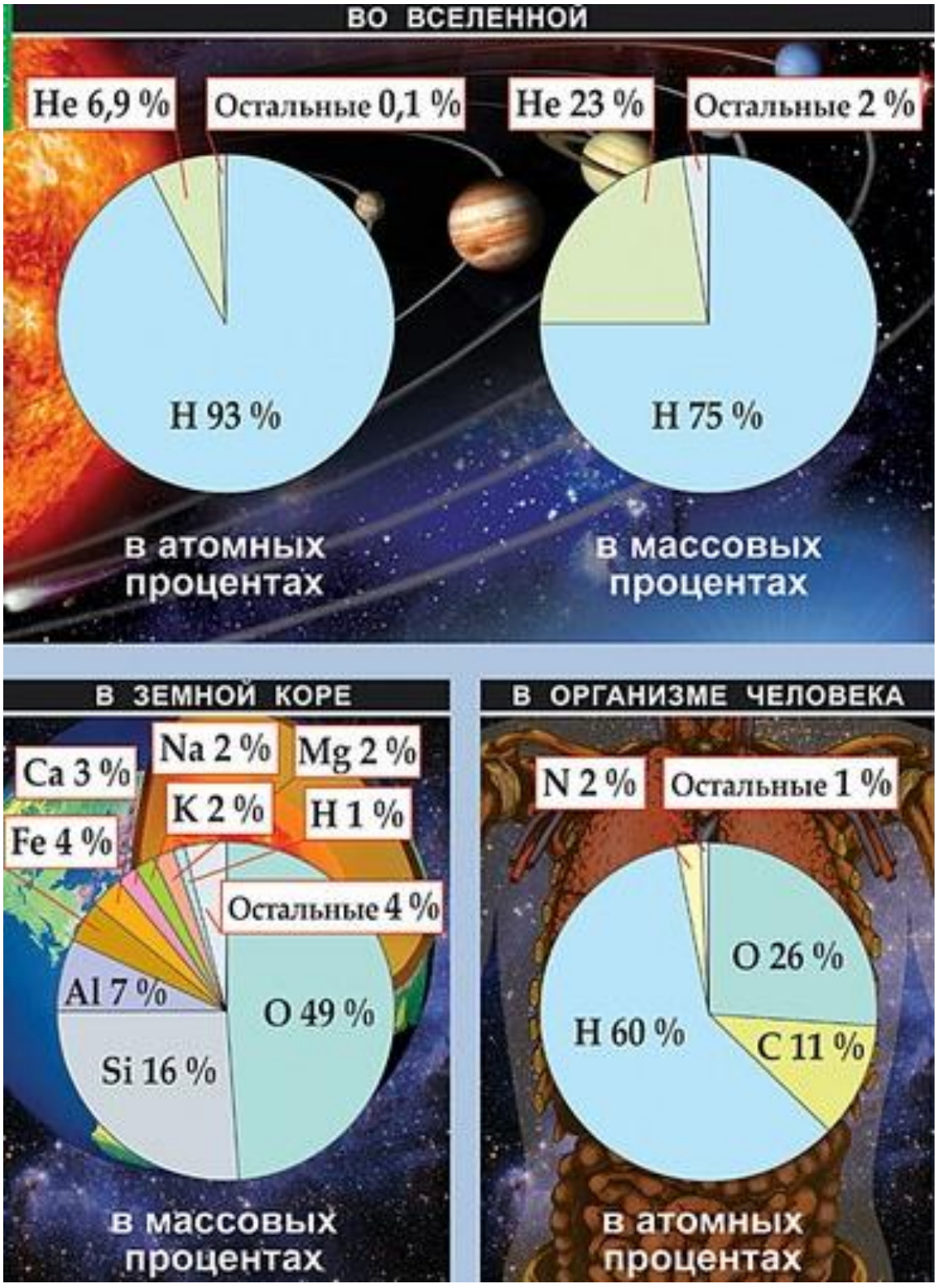
Элемент	Суточная потребность в мг	Усваиваемость %
K (калий)	1850-5500	90-95
Na (натрий)	1100-3300	
Ca (кальций)	800-1200	25-40
P (фосфор)	800-1200	60-70
Mg (магний)	350-400	30-35 или больше
Fe (железо)	Мужчины - 10, женщины - 18	7-15
Zn (цинк)	15	20-40 или больше
Mn (марганец)	2,5-5	3-5
Cu (медь)	2-3	10-30 или меньше
Mo (молибден)	0,15-0,5	70-80 или меньше
Cr (хром)	0,05-0,2	0,5-1
Se (селен)	0,05-0,2	50-80 меньше или больше
I (йод)	0,15	60-90

9. Взаимодействие микроэлементов

Элемент	Приводит к дефициту
Hg (ртуть)	Se
As (мышьяк)	Se
Cd (кадмий)	Se, Zn
Ca (кальций)	Zn, P
Fe (железо)	Cu, Zn
Mn (марганец)	Mg, Cu
Mo (молибден)	Cu
Zn (цинк)	Cu, Fe
Pb (свинец)	Ca, Zn
Cu (медь)	Zn, Mo

Оглавление

Предисловие …… 3
Введение…… 4
Литература …….... 7
Тема: Биогенные элементы
Классификации биогенных элементов…….... 8
Глобальные экологические проблемы……... 13
Региональные экологические проблемы…… 16
Краткая химическая характеристика *s*-элементов…… 17
Краткая химическая характеристика *p*-элементов…… 19
Краткая химическая характеристика *d*-элементов…… 23
Элементы – органогены…….. 25
Водород и его соединения…….. 25
Кислород и его соединения……. 32
Углерод и его соединения……... 38
Фосфор и его соединения…… 42
Сера и ее соединения…….. 47
Азот и его соединения…… 52
«Металлы жизни»…… 58
Элементы – токсиканты…….. 88
Другие химические элементы (неметаллы и металлы), обладающие биологической активностью (бор, кремний, селен, галогены, хром, никель, литий, серебро, золото) 100
Учебный материал для студентов стоматологического факультета…….. 125
Контрольные вопросы, задачи и упражнения для самостоятельной подготовки…. 130
УИРС. Тема: *s*-, *p*- биогенные элементы…… 133
УИРС. Тема: *d*-элементы I-Б и II-Б групп……. 135
УИРС. Тема: *d*-элементы VI-Б, VII-Б, VIII-Б групп……. 136
Тема: Комплексные соединения. Лигандообменные процессы и равновесия
Краткая теоретическая часть…….. 138
Основные понятия, определения…….. 138
Классификация комплексных соединений…….. 141
Строение комплексных соединений…….... 145
Свойства комплексных соединений……... 148
Совмещенные (конкурирующие) лигандообменные процессы…….. 151
Лигандообменные процессы в жизнедеятельности……. 153
Понятие о металлолигандном балансе…….. 155
Принципы хелатотерапии……... 157
Обучающие упражнения и задачи с решением……. 160
Типовые задачи с решением на основании уравнения изотермы……... 164
Контрольные вопросы, задачи и упражнения для самостоятельной подготовки….. 168
УИРС. Тема: Комплексные соединения, строение, классификация. Комплексообразующая способность *s*-, *p*-, *d*-элементов…… 170
УИРС. Тема. Лигандообменные процессы и равновесия. Конкурирующие (совмещенные) процессы……. 172
Примеры тестовых заданий для самоподготовки и контроля……. 175
Экзаменационные вопросы (лечебный, педиатрический факультеты)…….. 182

Экзаменационные вопросы (стоматологический факультет)……. 184
Экзаменационные вопросы (медико-профилактический факультет)…… 185
Приложение…….. 188

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ