

Министерство образования и науки Кыргызской Республики
Жалал-Абадский государственный университет
Химико-биологический факультет

Кафедра «Химия»

БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Конспекты лекций

Жалал-Абад 2009

УДК 550.422+550.43
ББК 24.1
Б-63

ОБСУЖДЕНО
на заседании
кафедры химии

УТВЕРЖДЕНО
учебно-методической
комиссией ЖАГУ

Составители: кандидат биологических наук Орозбаева Ж.М., кандидат химических наук Адышева А.А., кандидат химических наук Салиева К.Т., кандидат биологических наук Асанова К.А.

Рецензенты: кандидат химических наук, доцент Саттикулов А., кандидат биологических наук Эгембердиева А.Д.

Б 63 Бионеорганическая химия:

Конспекты лекций / Сост. Ж.М. Орозбаева и др. – Жалал-Абад: 2009. ISBN 978-9967-09-171-9 с. 144.

Конспекты лекций соответствует программе по бионеорганической химии предназначен для студентов химико-биологических, химических, биолого-химических специальностей ВУЗов.

Б 1704000000-09

УДК 550.422 +550.43

ISBN 978-9967-09-171-9 ? ЖАГУ, 2009

ПРЕДИСЛОВИЕ

Бионеорганическая химия — это наука о неорганических веществах, входящих в состав живых организмов, и их функционировании.

Химикам хорошо известны крылатые слова, сказанные в 40-х годах немецкими учеными Вальтером и Идой Ноддаками, что в каждом булыжнике на мостовой присутствуют все элементы периодической системы. Вначале эти слова были встречены далеко не с единодушным одобрением. Однако по мере того, как разрабатывались все более точные методы анализа, ученые все больше убеждались в справедливости этих слов. Дело лишь в том, в каком количестве имеются элементы. Если моль элемента содержит $6 \cdot 10^{23}$ атомов, то, действительно, в единицах, десятках и даже сотнях атомов в булыжнике может находиться любой элемент. Если согласиться с тем, что в каждом булыжнике содержатся все элементы, то тем более это должно быть справедливо для живого организма. Все живые организмы на Земле, в том числе и человек, находятся в тесном контакте с окружающей средой. Питание и потребляемая вода способствуют поступлению в организм большого числа химических элементов. Анализы показали, что количества отдельных химических элементов и их соотношение в здоровом организме одного вида примерно одинаковы.

Экспериментально установлено, что в организме человека металлы составляют около 3% по массе. Это очень много. Если принять массу человека за 70 кг, то на долю металлов приходится 2,1 кг. По отдельным металлам масса (в г) распределяется следующим образом: кальций - 1700, калий - 250, натрий - 70, магний - 42, железо - 5, цинк - 3. Остальное приходится на микроэлементы. Если массовая доля элемента в организме превышает 10^{-2} %, то его считают *макроэлементом*. Доля *микроэлементов* в организме составляет 10^{-3} - 10^{-5} %. Если содержание элемента ниже 10^{-5} %, его считают *ультрамикроэлементом*. Неорганические вещества в живом организме находятся в различных формах. Например, в желудочном соке содержится разбавленная соляная кислота, а основу костей составляет гидроксофосфат кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Большинство же ионов d-элементов образуют соединения с биологическими объектами. Уже сегодня установлено, что многие *ферменты* (биологические катализаторы) содержат ионы переходных металлов. Например, марганец входит в состав 12 различных ферментов, железо - в 70, медь - в 30, а цинк - более чем в 100. Естественно, что недостаток этих элементов должен сказаться на содержании соответствующих ферментов, а значит, и на нормальном функционировании организма. Таким образом, соли металлов совершенно необходимы для нормального функционирования живых организмов. Таким образом, уже сейчас известно 22 биоэлемента. Во всех перечисленных случаях биологическая активность понимается как необходимость элемента для выполнения той или иной жизненно важной функции.

Конспекты лекций по курсу «Бионеорганическая химия» включает 6 лекций которое рассчитано на 18 часов.

Лекция №1. Введение.

План:

1. Химические аспекты взаимодействия человека с биосферой. Учение В.И. Вернадского о биосфере и биогеохимии.

В.И.Вернадский - выдающийся русский ученый. Он создал такие новые важнейшие направления XX века как геохимия, радиогеология и биогеохимия, Венцом его творчества считается разработанное им учение о биосфере Земли и неизбежности эволюционного превращения ее в сферу человеческого разумноосферу.

Много внимания В.И. Вернадский уделил изучению химического состава земной коры, океана и атмосферы. Рассматривая воду как минерал, он в работе «История минералов темной коры» дал минералогии воды.

Он задумывается и над тем, какими же источниками энергии направляются геохимические процессы, то есть процессы перемещения, концентрации и рассеяния элементов - атомов в природе. Один из этих источников - Солнце, непрерывно снабжающее Землю своим теплом. Другой же мощный источник Вернадский видит в радиоактивном превращении элементов, сопровождающемся выделением огромного количества тепла. Его увлекает проблема радиоактивности (в свое время он работал в Радиевом институте вместе с Марией Кюри-Склодовской), он организует первые в России экспедиции для изучения радиоактивных минералов - на Урал и в Среднюю Азию. В 1922 г. Вернадский, вопреки мнению многих авторитетов, предсказал грядущее практическое использование атомной энергии. Он предвидел здесь и опасность... «Сумеет ли человек воспользоваться этой силой, направить ее на добро, а не на самоуничтожение», - так современно звучат его слова, сказанные еще в 1922 г. I

Человек является частью биосферы и тесно связан с окружающей его средой. В.И. Вернадский определил границы биосферы и закономерности размещения в ней живого вещества. Он выделил пленки стужения жизни, которым на суше соответствуют почвы, а в океанах - верхние слои воды.

Биосфера - оболочка Земли, населенная живыми организмами, включающая нижнюю часть атмосферы;- гидросферу и верхнюю часть литосферы (земной коры) - твердую оболочку. В своей основе биосфера представляет собой результат взаимодействия живой и неживой материи. В биосфере происходит постоянный обмен веществ и ведущая роль в нем принадлежит живым организмам. Они способны усваивать солнечную энергию и на ее основе в процессе фотосинтеза образовывать из простых химических элементов сложные органические соединения, усваивать их и превращать в минеральные соли и газы. Живые организмы играют огромную роль в создании современного химического состава атмосферы, солевого состава вод, в образовании почвы. В этом заключается сущность учения о биосфере академика В.И.Вернадского. (Рис. 1)

В.И. Вернадский рассматривал биосферу не как простую совокупность живых организмов, а как единое термодинамическое пространство, в котором сосредоточена жизнь и осуществляется постоянное взаимодействие всего живого с неорганическими условиями среды.

Огромная роль этого учения и его развития в полной мере начали выявляться во второй половине 20-го века. Учение В.И. Вернадского о биосфере Земли имеет огромное значение для современности.

Созданная Вернадским биогеохимик изучает геохимические процессы, в которых участвуют живые организмы. Совокупность живых организмов в биосфере он назвал «живым веществом». Эволюция живых форм увеличивает проявление биогенной миграции химических элементов в биосфере. Биогеохимией В.И. Вернадский начал заниматься с 1916 года. Эти исследования привели его к разработке представлений об оболочке Земли, в которой существует живое вещество, то есть о биосфере. Его первые, еще далеко неполные и не во всем правильные представления об этой оболочке, были изложены в книге «Биосфера», опубликованной в 1926 году. Потом, на протяжении десятилетия, эти представления дополнялись многочисленными статьями.

Как недавно показала Ф.Т. Яншина, в середине 30-х годов В.И. Вернадский ввел в учение о биосфере принцип эволюционизма. Наиболее полно его учение изложено в посмертно изданной монографии «Химическое строение биосферы Земли и ее окружения» (1965,1987).

В большом количестве работ В.И. Вернадский пишет о тех изменениях, которые вносит в биосферу человеческая деятельность. В геохимическом отношении- это выплавка в огромном количестве в чистом виде таких металлов, которые в природе встречаются только в виде соединений, широко рассеянных а природно-концентрированных элементах.

На протяжении последних десятилетий своей жизни В.И. Вернадский принял эволюционный подход к изучению биосферы и, в связи с этим, стал разрабатывать учение о ноосфере, как о будущем состоянии биосферы, разумно преобразованной человеком. Он обосновал условия, необходимые для возникновения ноосферы, и мы видим, что большинство этих условий выполнено или выполняется.

При жизни В.И. Вернадского его учение о биосфере почти никого не заинтересовало. Недаром он записал в своем дневнике: «Царство моих идей впереди». Даже в 1963 году, когда торжественно и многолюдно отмечалось 100-летие со дня его рождения, о нем писали лишь как о кристаллографе, минералогe, геохимикe радиогeологe, историкe науки. И только один Б.Л. Личков опубликовал небольшую статью о биосфере.

Однако вскоре положение изменилось. В последние десятилетия XX века вопросы отношения человека к окружающей природной среде стали особенно актуальными. Появились работы Римского клуба. В июне 1972 года в Стокгольме прошла созванная ООН 1-я Международная конференция по Окружающей человека природной среде. Конференция пришла к выводу об угрожающем состоянии этой среды и призвала правительства всех стран создать государственные органы для охраны и бережного использования природных ресурсов.

Все это вызвало громадный и все растущий международный интерес к учению В.И. Вернадского о биосфере. Выяснилось, что оно может быть использовано в качестве теоретической базы для всех проектов природоохранных мероприятий; Впервые это было признано на сессии ЮНЕСКО в 1968 году. (Яншин А. Л., 1999 г.)

Дальнейшее развитие биогеохимия получила в трудах академика А.П. Виноградова. Он показал, что в общей форме существует один закон распределения химических элементов в Литосфере и биосфере и что химический состав живых организмов является выражением химического состава естественной среды. Им было установлено, что количественное содержание химических элементов в живом веществе обратно

пропорционально их порядковым номерам. В каждом периоде (периодической системы элементов) есть элементы с максимальным и минимальным содержанием в живом веществе. На этом основании А.П. Виноградов делает заключение, что количественный химический элементарный состав живого вещества - это периодическая функция атомного номера. Как и свойства элементов и их соединений, распространенность

элементов на Земле, проявляет периодическую зависимость от зарядов ядер Z атомов элементов (Рис. 2). Повышенное содержание элементов с четными порядковыми номерами, на долю которых приходится 86% от массы земной коры, на кривой отражается максимумами, соответствующими элементам четных групп периодической системы (Павлов Н.Н., 1986 г.)

В таблице 1 приведены данные о содержании химических элементов в земной коре, морской воде, растительных и животных организмах.

Вопросы:

1. Распространённость химических элементов в земной коре.
2. Учение В.И. Вернадского о биосфере и о биогеохимии.
3. Связь эндемических заболеваний с особенностями биогеохимических провинций.

Лекция № 2.

Тема: Закономерности распределения биогенных элементов по s-, p-, d-, f- блокам ПСЭ Д.И. Менделеева.

План:

1. Общая характеристика биогенных элементов.
2. Распределения биогенных элементов по s-, p-, d-, f- блокам ПСЭ Д.И. Менделеева.

1. Биогенные элементы - это химические элементы, постоянно входящие в состав организмов и выполняющие определенные функции. В настоящее время известно более 90 таких элементов, участвующих в обменных процессах и обладающих той или иной биологической активностью. В природе постоянно происходит круговорот химических элементов, в котором огромную роль играют живые организмы. Они непрерывно вызывают перемещение химических элементов - это их *геохимическая функция*. Любое перемещение химических элементов в земной коре называется *миграцией химических элементов*. Когда эта миграция совершается с участием живого вещества, ее называют *биогенной или биотической*. Биогенные элементы не только участвуют в качестве жизненно необходимого

агента в ходе физиологических процессов, но и способны нормализовать их, а также повышать сопротивляемость организма действию вредных факторов.

К биогенным веществам могут быть отнесены макро- и микро-элементы, а также витамины, ферменты и другие вещества, участвующие в обменных процессах.

2. Основой для изучения состава, строения, свойств элементов и их соединений, биогенности, их медицинского применения является периодический закон и периодическая система элементов Д.И.Менделеева.

При этом удобно пользоваться ПСЭ в длиннопериодном ее варианте по s-, p-, d-, f- блокам элементов. Таблица №4. Известно, что электроны в атомной оболочке (блоке) распределены согласно своей энергии. Электроны с близкими значениями энергии полагаются на соответствующих энергетических уровнях. По областям наиболее вероятного местонахождения электрона энергетические уровни подразделяются на электронные орбитали. По форме орбитали обозначены буквами s-, p-, d-, f- орбитали. Электроны, расположенные на этих подуровнях -орбиталях, обозначаются, также s-, p-, d-, f- электронами.

По способу застраивания электронной оболочки атомов элементы делятся также на s-, p-, d-, f- элементы.

S-элементы, по два первых в каждом периоде составляют блок из 14 элементов. В таблице 4 они окрашены в красный цвет (IA и IIA группы). В их атомах застраивается s-подуровень (орбиталь) наружного энергетического уровня, внутренние уровни остаются неизменными.

D-элементы – по 10 элементов в IV, V, VI периодах и пять в VII периоде - блок из 35 элементов окрашенных в синий цвет (IIB, IIIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB группы). В их атомах застраивается d-орбиталь, соседнего с наружным слоем, в наружном слое этих элементов находится чаще всего 2, реже 1 электрон.

P-элементы - по шесть последних элементов во II, III, IV, V, VI периодах блок из 30 элементов, в таблице окрашены в желтый цвет (IIIA, I VA, VA, VIA, VII A, группы). В их атомах застраивается p-орбиталь наружного энергетического уровня.

F-элементы - блок из 28 элементов, они делятся на два семейства по 14, лантаноиды, в атомах которых застраивается 4 f-подуровня (орбиталь) и актиноиды, у которых застраивается 5 f-орбиталь третьего уровня, считая от внешнего энергетического уровня.

Закономерность распределенности биогенных элементов по s-, p-, d-, f- блокам ПСЭ представлена в данном длиннопериодном-варианте в цветном виде. Элементы, входящие в больших количествах в органы и ткани организма и составляющие структурную основу их, так называемые *органогенные или макробиогенные* элементы, расположены в s- и p- блоках в верхней части (в I и II периодах) периодической системы (кроме Ca) и склонны к образованию соединений с прочными ковалентными связями. Они окрашены в красный цвет.

Элементы, входящие постоянно в незначительных количествах в органы и ткани организма и выполняющие множественную биологическую роль в функциональной деятельности органов и тканей, *олигобиогенные* элементы (олиго - многолико) также расположены в s- и p- блоках ПСЭ (кроме Fe) и лежат в III и IV периодах периодической системы. Они окрашены синим цветом. Следует отметить, что элементы IV периода, во многих случаях, проявляют олигобиогенность, хотя они пока не отнесены в эту группу элементов.

В центре периодической системы, особенно в III, IV и, частично V периодах, в их d- и p-блоках расположены микробиогенные элементы. Эти элементы жизненно необходимы в незначительных количествах и, в большинстве случаев, играют одну специфическую биологически необходимую роль. Они окрашены зеленым цветом.

Элементы, возможно, являющиеся биогенными (кроме Be), расположились в V- VI периодах в s- и d- блоках. Желтым цветом обозначены найденные в живых существах элементы, биологическая роль которых еще не выяснена. Почти все они находятся в нижней части системы (V-VII периодах).

Эта система и ее окраска, в зависимости от биогенности элементов, с каждым годом уточняется и динамически изменяется. Однако, как видно из системы, закономерность расположения биогенных элементов имеет определенный характер - с увеличением номера периода (сверху вниз) биогенность элементов уменьшается. Физиологическая роль изменяется от пластического к олигобиогенному и к микробиогенному. Если детальнее рассмотреть биогенность в обратном направлении, то выявляется токсичность элементов, хотя многие из ядов являются жизненно необходимыми.

Вопросы:

4. Понятие о биогенности элементов.
2. Макро, олиго, микробиогенные элементы окружающей среды в организме человека.
3. Значимость темы.

Лекция № 3.

Тема: Биологическая роль S - элементов и применение их соединений.

План:

- 1.Общая характеристика S-элементов.**
- 2. Биологическая роль элементов I A группы применение их соединений.**
- 3. Биологическая роль элементов II A группы, применение их соединений.**

К элементам S-блока относятся элементы I A и II A групп ПСЭ Д. И. Менделеева, а также водород и гелий. Элементы IA группы - литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций - щелочные металлы.

У атомов этих элементов на внешнем энергетическом уровне имеется по одному S-электрону, находящемуся на сравнительно большом удалении от ядра (кроме лития), поэтому они его легко теряют, превращаясь в однозарядные положительные ионы. Эти ионы имеют устойчивую электронную структуру соответствующего благородного газа. Характерная степень окисления для них в соединениях равна 1+. Атомы элементов I A группы характеризуются низкой энергией ионизации, которая от лития к франции уменьшается, в связи с увеличением числа энергетических уровней и удаленностью от ядра валентных электронов.

Во втором снаружи электронном уровне у атомов щелочных металлов содержится по восемь электронов, за исключением лития (у него два электрона). В связи с малым размером иона Li^+ он способен образовывать комплексные соединения. Координационное число лития в соединениях, в отличие от остальных элементов второго периода больше 4-х.

Для всех щелочных металлов наиболее характерно образование соединений с ионной связью. Но, поскольку ион лития обладает высокой энергией сольватации, для литийорганических соединений характерна ковалентная связь. Незначительное поляризующее действие ионов Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ (малый заряд, большие размеры, устойчивость электронной структуры) объясняет невозможность образования ими комплексных соединений. Их аквакомплексы мало устойчивы, кристаллогидраты почти неизвестны (Табл. №2).

В состав II A группы входят бериллий, магний, кальций, стронций, барий и радий. На наружном электронном слое атомы этих элементов имеют по два S-электрона, которые сравнительно легко отдают, превращаясь в положительные двухзарядные ионы. По своей химической активности эти элементы уступают только щелочным металлам. Степень окисления во всех устойчивых соединениях у них равна 2+. Второй снаружи электронный слой атомов содержит по восемь электронов, кроме бериллия у него их два.

Некоторые свойства элементов IА группы

Таблица 2.

Поэтому в сравнении с другими элементами группы атом и ион бериллия очень малы, его атом обладает более высокими энергиями ионизации (Таблица 3). Связь атомов бериллия с атомами других элементов скорее ковалентная, чем ионная. По многим своим свойствам бериллий в значительной степени сходен с алюминием, находящимся в третьем периоде. Это явление носит название диагонального сходства. Бериллий в обычных условиях простых ионов не образует; для него характерны комплексные ионы как катионного, так и анионного типа. Координационное число равно 4- $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$.

Увеличение радиусов атома и иона у магния уменьшает у него способность к образованию ковалентных связей (интерметаллические соединения) и увеличивает способность к образованию соединений ионного типа (MgCl_2).

Кальций, стронций, барий и радий являются полными электронными аналогами и имеют большие радиусы атомов и низкие энергии ионизации, очень легко теряют валентные S-электроны, образуют простые ионы Э^{2+} , размеры которых также велики. Последние обладают слабой поляризационной способностью. Комплексные ионы этих элементов неустойчивы, В отличие от элементов I A группы,

структура кристаллических решеток элементов II A группы неодинакова, поэтому физические их свойства изменяются немонотонно (табл. 2).

Таблица 3

Строение и свойства	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Строение внешнего электронного слоя	[He]2S ²	[Ne]3S ²	[Ar]4S ²	[Kr]5S ²	[Xe]6S ²	[Rn]7S ²
Радиус атома, нм	0,113	0,160	0,197	0,215	0,221	0,235
Энергия ионизации						
Э – Э ⁺ , ЭВ	9,32	7,65	6,11	5,69	5,21	5,28
Э ⁺ – Э ²⁺ , ЭВ	18,21	15,03	11,87	11,03	10,00	10,15
Радиус иона Э ⁺ , нм	0,034	0,074	0,104	0,120	0,138	0,144
Стандартная энтальпия атомизации металла кДж/моль	320,5	150,2	192,5	164,0	175,7	130
Температура кипения, °С	2970	1107	1480	1380	1640	1140
Температура плавления, °С	1285	651	850	770	710	960

Примечание: физико-химические свойства простых веществ, важнейших соединений элементов IA и II A групп, водорода, гелия подробно изложены в рекомендуемой литературе по общей и неорганической химии. Аналитические реакции на ионы, образованные S-элементами, сведения о применении и использовании важнейших соединений S-элементов изложены в практикуме К. А. Селезнева «Аналитическая химия», М., 1963, 1966 г, в учебнике Н. Л Глинка «Общая химия». «Химия», 1983 г.

2. Биологическая роль элементов I A группы применение их соединений.

Литий (Li) содержится в растительных организмах (бурые и красные водоросли, табак, лютик). Из почвы его извлекают свекла и табак. Он входит в состав стимуляторов роста и инсектицидов, служит микроудобрением. В животных организмах содержание лития составляет $1 \cdot 10^{-4}$ % (масс). Он концентрируется в печени и легких, особенно много его в мышцах. Для человека соли лития в больших концентрациях опасны, а пылевые частицы, содержащие его соединения, при вдыхании могут стать причиной образования злокачественных опухолей.

Недостаток лития в организме человека способствует заболеваемости маниакально-депрессивными психозами, шизофренией и другими психическими заболеваниями. Существует обратная корреляция между этими болезнями и его содержанием в питьевой воде. Объясняется это тем, что литий регулирует активность ряда ферментов, которые участвуют в переносе в клетки мозга из межклеточной жидкости ионов натрия и калия. Ионы лития также выравдывают ионный (натриево-калиевый) баланс клетки, что является положительным фактором, так как избыток натрия в клетках вызывает депрессию, а недостаток- маниакальный синдром. Соли лития в медицине используются для лечения болезней, связанных с отложением солей мочевой кислоты, так как они (кроме фторида, карбоната и фосфата) хорошо растворимы и способствуют рассасыванию отложений, но необходимо соблюдать строгую дозировку, ибо они могут оказать и токсическое действие. Литий входит в состав уродана, витамина А, препаратов для лечения нервных заболеваний, шизофрении.

Растворы литиевых солей галогенводородных кислот, кроме LiF, способны поглощать из воздуха аммиак, амины и другие примеси, кроме того, при изменении температуры - пары воды. Это свойство позволило применить LiCl и LiBr в установках для кондиционирования воздуха.

Натрий (Na) содержится в плазме крови, лимфе, пищеварительных соках. Его общее содержание в организме человека составляет 0,25% (масс.). Суточная потребность человека в натрии 4-7 г. В организме человека натрий содержится в виде растворимых солей - хлорида, фосфата и бикарбоната. В крови человека ионы Na^+ составляют 0,32%. в костях - 0,6%, в мышечной ткани - 0,6 - 1,5%. Натрий - важнейший катион внеклеточного пространства, он ответственен за поддержание на необходимом уровне осмотического давления внеклеточной жидкости в организме. В кровяных клетках и тканях организма содержатся высокие концентрации ионов калия и низкие — ионов натрия, тогда как в омывающих эти клетки и ткани жидкостях отмечается обратная ситуация. Поэтому в организме Na^+ диффундирует преимущественно внутрь клеток, а калий - наружу. Этот механизм носит название натриево-калиевого-ионного или просто натриевого насоса. Даже незначительный дефицит натрия приводит к изменению осмотического давления и объема внеклеточной жидкости и не восполняется никакими другими катионами.

Таким образом, натрий регулирует объем жидкости во внеклеточном пространстве. Увеличение его концентрации во внеклеточной жидкости приводит к выводу вода из клеток, а уменьшение осмолярности внеклеточной жидкости к перемещению воды в клетки. Ионы Na^+ и K^+ задерживаются почками. Они выводятся из организма с мочой в виде солей фосфорной, серной и органических кислот (мочевой и молочной). Натриевая соль мочевой кислоты малорастворима и откладывается в хрящевых тканях, тем самым вызывая подагру.

Хлорид натрия (Natrii chloridum) известен с давних времен как вещество, необходимое в рационе человека и животных. В организм человека натрий, как и калий, попадает с растительной пищей. Хотя распространенность этих элементов в земной коре почти одинакова, растения содержат калия примерно в 10 раз больше, чем натрия. Из-за дефицита натрия в растительной пище поваренная соль является необходимой частью питания. Полное исключение NaCl из рациона может привести к гибели организма, а его избыток - расстройству деятельности почек и гипертензии.

Большое количество натрия в виде NaCl выводится с потом. При больших потерях солей (например, при работе в горячем цехе, в жаркой сухой местности) необходимо пить подсоленную воду для восстановления солевого равновесия в организме.

В медицине широко используется 0,85% раствор NaCl - физиологический раствор, который изотоничен крови. Хлорид натрия входит в состав кровезаменителей для обеспечения изотоничности инъекционных растворов. Его применяют при больших потерях жидкости организмом. Растворы более высокой концентрации (3%, 5% и 10%) применяются наружно при воспалительных процессах.

Натрия бромид (Natrii bromidum) NaBr способствует восстановлению равновесия между процессами возбуждения и торможения при нарушении их соотношений, то есть регулирует деятельность нервной системы.

Натрия йодид (Natrii iodidum) NaI принимается внутрь при нарушении работы щитовидной железы для восстановления недостатка йода в организме.

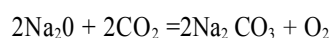
Натрия гидрокарбонат (Natrii hydrocarbonas) NaHCO₃, служит для нейтрализации повышенной кислотности желудочного сока, является буферной солью, поддерживающей кислотно-основное состояние в жидкостях организма человека и при переносе CO₂. Вводится в состав кровозамещающих растворов, ряда лекарств для регуляции рН. Применяется также для полосканий, промываний, ингаляции (0,5 - 2% растворы).

Глауберова соль {Natrii sulfas) Na₂CO₃·10H₂O используется при лечении желудочных заболеваний

Натрия нитрат (Natrii nitris) NaNO₃, применяется как сосудорасширяющее средство при стенокардии, а также как противоядие при отравлениях цианидами.

Кроме того, натрий входит в состав целого ряда органических лекарственных препаратов (барбитал - натрий, кофеин - бензоат натрия, натрия салицилат, натрия бензоат и др.).

Оксид Na -основной оксид, бурно реагирует с H₂O₂-Na₂O+H₂O= 2NaOH Na₂O₂ - своеобразная соль, H₂O₂ - сильнейший окислитель (многие органические вещества при соприкосновении с ним воспламеняются). На реакции



основано применение пероксида натрия для очистки воздуха на подводных лодках. для регенерации воздуха в закрытых помещениях. Na₂O₂ применяется, кроме того, для отбеливания тканей, волос. Изотоп ²⁴Na с периодом полураспада около 15 часов применяют для диагностики и лечения некоторых форм лейкемии.

Калий (K) содержится во всех тканях организма человека. Соли I калия находятся в организме в виде растворимых соединений. В организм он поступает, главным образом, с растительной пищей, суточная потребность в нем взрослого человека в среднем составляет 2-3 мг/кг, детей -12-13 мг/кг. В больших количествах калий для высших животных ядовит. Смертельная доза для взрослого человек 80 г KCl. Установлено, что соли калия не могут быть заменены в организме человека никакими другими солями. В основном он содержится в крови и протоплазме клеток, а также в печени и селезенке. Соли калия быстро всасываются при попадании в желудок и относительно быстро выделяются почками.

Калий - внутриклеточный ион. Большая его часть (98%) находится внутри клеток в виде непрочных соединений с белками, углеводами, кератином и фосфором. Взаимодействие этих ионов играет важную роль в поддержании жизнедеятельности клеток. Шок при тяжелых ожогах обусловлен потерей ионов калия из клеток. Ионы Na⁺ и K⁺ ответственны за поддержание постоянного осмотического давления по общим сторонам клеточных мембран. Кроме того, от них зависит чувствительность нервов и состояние мышц. Сердечная мышца реагирует на повышение его содержания уменьшением возбудимости и проводимости. Определенная концентрация калия в крови необходима для нормальной работы сердца. Он участвует также в процессе проведения нервных импульсов, в регулировании деятельности ферментов. Его недостаток сказывается на разных системах и органах, а также на обмене веществ.

Из солей калия наибольшее значение для медицины имеют следующие соединения:

Карбонат калия (potassii) K₂CO₃ применяется как составная часть пилюль Бло для превращения сульфата железа (II) в карбонат: FeSO₄ + K₂CO₃ = FeCO₃ + K₂SO₄

Калия хлорид (Kalii chloridum) KCl применяется при аритмии к тахикардии, при тяжелых интоксикациях, угрожающих жизни больного или при упорной рвоте - внутривенно 0,4 - 0,5 % раствор в 5% растворе глюкозы.

Кислый виннокислый калий KHC₄H₄O₆ - белый кристаллический порошок, растворим в горячей воде. Назначают в микстурах и порошках как легкое слабительное.

Калия бромид (Kalii bromidum) KBr способен концентрировать и усиливать процессы торможения в коре головного мозга. Применяется для лечения нервных заболеваний.

Калий йодид (Kalii iodidum) KI применяется при гипертиреозе, эндемическом зобе, воспалительных заболеваниях дыхательных путей, глазных заболеваниях, бронхиальной астме. Как вспомогательное средство KI назначают больным сифилисом.

Калия ацетат (Kalii acetat) CH₃COOK - кристаллический порошок белого цвета, легко распыляется на воздухе, является мочегонным средством, хорошо действует при сердечных и почечных отеках.

Калия перманганат (Kalii permanganas), KMnO₄ широко применяется в медицине как антисептическое средство.

3. Биологическая роль элементов II А группы, применение их соединений.

Бериллий (Be). Чистый бериллий светло-серый, хрупкий материал, наиболее твердый и тугоплавкий из всех металлов II А группы. Его роль в организме человека выяснена недостаточно.

Бериллий и его соединения ядовиты. Он попадает в организм через растительную пищу из почвы, проникает через дыхательные пути из воздуха. Отравление им может привести к смерти. Бериллий, попадая в организм, вызывает бериллиевый рахит, так как соль фосфата бериллия образуется за счет фосфатов костной ткани, которая ослабляется с их потерей. Соединения бериллия могут вызывать воспалительные процессы на коже и специфическое заболевание «бериллиоз». При недолгом вдыхании их возникает острый бериллиоз, вызывающий удушье и даже отек легких; при постоянном вдыхании - хроническая форма бериллиоза приводящая к нарушениям функций всего организма. Между контактом человека с бериллием и началом заболевания может пройти до 10 лет, то есть бериллиоз развивается постепенно. Выходит бериллий из организма с помощью химических соединений, связывающих его ионы.

Допустимая концентрация бериллия в воздухе - 0,001 мг/м³. Поэтому необходимо осуществлять тщательный контроль за чистотой воздуха и при работе с ним строго соблюдать правила техники безопасности.

Оксид бериллия применяется для получения специальных стекол, обладающих большой прозрачностью для ультрафиолетовых и инфракрасных лучей. Тонкие пластинки бериллия хорошо пропускают рентгеновские лучи и служат неизменным материалом для изготовления окошек рентгеновских трубок. Благодаря малому атомному весу, он пропускает в 17 раз больше мягких рентгеновских лучей, чем алюминий такой же толщины.

Бериллий найден в составе целебного средства «мумие-асиль».

Бериллий входит в состав многих сплавов. Сплавы бериллия с никелем применяют для изготовления некорродирующих хирургических инструментов, игл для подкожных инъекций, литых металлических зубов. Биологи используют изотоп ¹¹Be в качестве радиоактивного индикатора для изучения борьбы с токсичностью самого бериллия.

Магний (Mg) достаточно распространен в природе. Исключительно велика роль магния для растений. Он содержится в хлорофилле - около 2% (масс), а это значит, что в растениях Земли связано примерно 100 млрд. тонн магния. Без него не было бы хлорофилла, не было бы жизни, так как в

процессе фотосинтеза магний поглощает солнечную энергию и с ее помощью превращает углекислый газ и воду в сложные органические вещества - углеводы.

Необходимое количество солей магния: в организме создается за счет фруктов и овощей. Особенно богаты магнием абрикосы, персики, и цветная капуста. Есть он и в обычной капусте, картофеле, помидорах. В организме высших животных и человека его сравнительно немного. У человека массой 60 кг содержится около 25 г магния. Но существуют некоторые виды моллюсков, у которых концентрация магния значительно больше. Он участвует в образовании при распаде углеводов и жиров, в превращениях фосфорных соединений. Наличие ионов магния в клетках и комплексах с нуклеиновыми кислотами необходимо для передачи нервного импульса, сокращения мышц и метаболизма углеводов. Активность всех ферментов переноса фосфора (трансфераз) зависит от его наличия.

Магний - один из основных активаторов ферментативных процессов. В частности, он активирует ферменты синтеза и распада аденозинтрифосфорной, гуанинтрифосфорной кислот, участвует и процессах переноса фосфатных групп. Субъединицы рибосом (клеточных органоидов, на которых происходит синтез белка) связаны с ионами Mg^{2+} . Его избыток играет роль депрессора нервного возбуждения. Организм обычно усваивает не более 40% магния находящегося в пище, так как соединения этого элемента плохо всасываются кишечником. Усвоенный магний накапливается в печени, а затем переходит в мышцы и кости. В мышцах он усиливает процессы обмена углеводов, а в костях вместе с кальцием является одним из важнейших веществ. При нарушении магниево-кальциевого равновесия весь магний переходит в кости, вытесняет из них кальций и вызывает рахит. Ткани нервной системы также содержат магний, причем в спинном мозге его больше, чем в головном, то есть он играет большую роль в деятельности мозга. Его недостаток вызывает тетанию - судорожные приступы в результате повышенной возбудимости двигательных и чувствительных нервов, повышает предрасположенность к инфарктам (доказано венгерскими учеными на собаках), то есть с обменом магния связана деятельность сердечно-сосудистой системы.

В крови уставших людей содержится меньше магния, чем у здоровых. У часто раздражающихся людей магний, содержащийся в организме, «сгорает», потому у легко возбудимых людей значительно чаще наблюдается нарушение работы сердечных мышц.

В качестве лекарственных средств успешно применяют следующие соли магния.

Магния оксид (Magnesii oxydum) $MgO + MgO_2$ - смесь оксида магния (85%) с пероксидом магния (15%) - используют при желудочно-кишечных заболеваниях. Реагируя с соляной кислотой желудочного сока, она образует H_2O_2 , которая препятствует брожению при заболеваниях желудка и кишечника: $MgO_2 + 2HCl = MgCl_2 + H_2O_2$

Магния пероксид используют как дезинфицирующее средство при желудочных расстройствах. Кроме того, его добавляют в зубной порошок и зубную пасту как антимикробное и адсорбирующее средство.

Магния сульфат (Magnesii sulfas) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ - горькая соль (английская соль) в виде 25% раствора используется как успокаивающее спазматическое средство. В виде 1% раствора применяется для промывания желудка при отравлении и как быстродействующее слабительное средство. Слабительное действие соли основано на почти полной непроницаемости стенок кишечника для ионов Mg^{2+} . В результате происходит осмотический перенос воды в кишечник через его стенки.

*Магния карбонат основной (Magnesii subcarbonas) Mg(OH)*4MgCO₃H₂O*, магнезия белая, применяется в качестве антацидного и послабляющего средства при повышенной кислотности желудочного сока внутрь и в виде присыпок наружно. Входит в состав зубного порошка.

Магния трисиликат (Magnesii trisilicas) Mg₂Si₃O₈(H₂O) или $2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot (H_2O)_n$, нейтрализует соляную кислоту желудочного сока при повышенной кислотности.

Магния тиосульфат (Magnesii thiosulfas) MgS₂O₃ \cdot 6H₂O применяется при гипертонической болезни, атеросклерозе как средство, действующее на центральную нервную систему, для лечения желудочно-кишечного тракта. Его водные растворы при ожогах и других заболеваниях кожи.

Тальк (Talcum) 4SiO₂ \cdot 3MgO \cdot H₂O используется в качестве детской присыпки, входит в состав таблеток, мазей, паст.

Кальций(Ca). Этот необходимый всему живому элемент находится в организме в виде ионов и в связанном состоянии (с белками и липоидами). Ионы Ca²⁺ попадают в организм с растительной пищей и молоком. Движение кальция в процессе обмена веществ непрерывно. Моллюски, раки, рыбы и простейшие организмы используют соединения кальция для создания покровов своего тела. Самый напряженный обмен кальция у птиц, особенно у кур, в период яйценоскости.

Кальций составляет около 2% от массы тела человека (около 1400 г на 70 кг массы тела), причем 99% находится в костной и зубной тканях. Ионы Ca²⁺ совместно с ионами Mg²⁺, K⁺ и Na⁺ -незаменимые элементы жизнедеятельности любой клетки. Их соотношение в организме должно быть строго определенными. Повышение содержания кальция улучшает усвоение пищи. Он возбуждает и регулирует работу сердца. Его ионы играют важную роль при свертывании крови, при их отсутствия малые кровеносные сосуды становятся проницаемыми. Ионы кальция необходимы для осуществления процесса передачи нервных импульсов, сокращения скелетных мышц и мышцы сердца, формирования костной ткани, регуляции деятельности ферментов и нормальной жизнедеятельности других органов и систем, а также течения биохимических процессов.

Ежедневная доза кальция, необходимая организму, составляет примерно 1 г. При понижении содержания кальция в крови он начинает вымываться кровью из костной ткани, что приводит к размягчению и искривлению костей скелета. Недостаток кальция в плазме крови может вызвать судороги мышц и даже конвульсии (сильные судороги всех мышц). Лечение гормонов тиреокальцитонином, регулирующим содержание Ca²⁺ в крови, предупреждает, остеопороз. Образование камней в желчных и мочевыводящих путях, склеротические изменения кровеносных сосудов также связаны ее отложением в организме солей кальция в результате нарушения нормальной его жизнедеятельности.

Ионы Ca²⁺(R_{Ca}²⁺=0,106нм) могут замещать сходными по размерам ионами стронция (R_{sr}²⁺=0,122нм). Замещение ионов Ca²⁺ в организме ионами элементов кадмия, марганца и особенно стронция приводит к тяжелым профессиональным заболеваниям.

В медицине широко применяются следующие соединения кальция.

Кальция оксид (Calcii oxydum) CaO в гашеном виде используется для дезинфекции выгребных ям. Является составной частью силикатного цемента «Силицин»; применяемого в стоматологии. Гидроксид кальция (гашеная известь) Ca(OH)₂ используется для дезинфекции и пр. Кроме того, в форме известковой воды [насыщенный водный раствор Ca(OH)₂] применяется наружно и внутрь в качестве противовоспалительного, вяжущего и дезинфицирующего средства. При наружном употреблении известковую воду обычно смешивают с каким-нибудь маслом, используют в виде эмульсий от ожогов, а также при некоторых кожных заболеваниях в виде жидких мазей. Ca(OH)₂ входит в состав цементов и паст, используемых в стоматологии.

*Кальция хлорид (Calcii chloridum) CaCl₂ * 6H₂O* содержит 27% кальция. Широко применяется как кровоостанавливающее средство при кровотечениях, кожных, воспалительных и аллергических заболеваниях, для стимулирования родовой деятельности, при спазмах сердечно-сосудистой системы, отеках.

Противовоспалительное, противоаллергическое и противоотечное действие кальция обусловлено тем, что он понижает проницаемость стенок сосудов и капилляров. Используется в качестве противоядия при отравлении солями магния, щавелевой кислоты и ее растворимыми солями, а также растворимыми солями фтористо-водородной кислоты.

Кальция карбонат осаждённый (Calcii carbonas praecipitatus) CaCO₃ входит в состав зубных порошков, обладает выраженной антиацидной активностью и адсорбирующим действием, назначается при повышенной кислотности желудочного сока. Употребляется при ожогах и мокнущих сыпьях.

*Кальция сульфат (Calcii sulfas) CaSO₄ * 2H₂O* - гипс - применяется для наложения твердых повязок, при изготовлении зубных порошков.

Хлорная известь CaOCl₂ используется в качестве дезинфицирующего средства и антисептика.

Кальция глюконат (Calcii gluconas) Ca(CH₁₁O₇)₂H₂O - кальциевая соль глюконовой кислоты, содержит 9% кальция. Применяется в тех же случаях, что и кальция хлорид.

*Кальция лактат (Calcii lactas) Ca(C₃H₃ O₃)₂ * nH₂O* - кальций молочнокислый содержит 13% кальция. Используется при аллергических заболеваниях и как кровоостанавливающее средство.

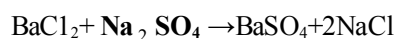
Радиоактивный изотоп ⁴⁵Ca используется для изучения роли кальция в организме.

Стронций (Sr) в очень малых количествах - $1 \cdot 10^{30}$ (масс) - содержится в различных тканях живого организма, в основном, в костях и зубах. Избыточное его содержание вызывает стронциевый рахит. В костной ткани он откладывается вместе с кальцием и как его аналог участвует в обмене веществ. Концентрация стронция в плазме крови при лейкозах уменьшается, а в эритроцитах увеличивается, что используется для диагностики лейкозов.

Соли стронция обладают мочегонными свойствами, они входят в состав лекарств для лечения некоторых форм рахита, мазей - для лечения кожных заболеваний. Роль стронция в организме до конца не выяснена.

Барий (Ba) входит в состав живого вещества как спутник кальция. Общее его содержание в организме $1 \cdot 10^5$ % (масс). Установлено, что он концентрируется в сетчатке глаза, в крови увеличивается его количество при лейкозах.

Все растворимые в воде соединения бария очень ядовиты. Симптомами отравления растворимыми солями бария являются потеря сознания, резкое повышение кровяного давления, сердечная аритмия, боли в области сердца, рвота, понос, сильные боли в животе, мышечные дрожания. При отравлении назначают внутрь сульфаты натрия или магния, которые переводят барий в нерастворимую сернокислую соль:



Нерастворимый сульфат бария сильно поглощает рентгеновские лучи и применяется в качестве рентгеноконтрастного вещества.

Литературные данные о биологической роли бария очень незначительны. Известно, что наибольшее его количество содержится в гипофизе, яичниках, щитовидной железе, мозговом слое надпочечников, радужной оболочке глаз, хрусталике. Барий угнетает функцию щитовидной железы и усиливает активность коры надпочечников. Все соли бария, кроме сульфата, ядовиты.

Барий встречается в стеблях морских водорослей, в известковом покрове морских животных, в золе деревьев и растений.

Токсичность растворимых солей бария и пыли, содержащей баржи, определяет профессиональную вредность бария и его соединений. Они действуют как сердечные яды.

В медицине применяются следующие соли бария.

Бария сульфат для рентгеноскопии (Barii sulfas pro roentgeno) $BaSO_4$ используется для рентгеноскопических исследований желудочно-кишечного тракта.

Во-первых, $BaSO_4$ - мало растворим в соляной кислоте, содержащейся в желудочном соке, что позволяет избежать отравляющего действия.

Во-вторых, как и все элементы высокими атомными номерами, обладает большой поглощающей способностью по отношению к рентгеновским лучам. Этим и объясняется его применение в виде жидковатой «бариевой каши» в качестве контрастного средства при рентгенологических исследованиях.

Бария сульфид (Barii sulfas) BaS (сильнейший яд) применяется как кожное средство для удаления волос. Гидроксид бария $Ba(OH)_2$ в качестве катализатора входит в состав цемента и паст, используемых в стоматологической практике.

Вопросы:

1. Общая характеристика S-элементов как щелочные и щелочноземельные металлы. Важнейшие соединения: оксиды, пероксиды, гидроксиды, соли и их физико-химические свойства.
2. Содержание в земной коре, растительных, животных тканях и в тканях, органах человеческого организма. Биологическая роль H, Li, Na, K, Mg, Ca, Be, Ba, Sr. Содержание кальция в костной ткани, крови, мышечной ткани.
3. Водород. Изотопы водорода и их применение в медицине. Пероксид водорода. Роль её как побочного продукта метаболизма в жизнедеятельности организмов. Бактерицидные свойства.
4. Применение в медицине карбонатов и хлоридов элементов I A группы, оксидов, сульфатов, карбонатов, хлоридов элементов II A групп. Применение пероксидов для регенерации кислорода в закрытых помещениях.
5. Значимость темы.

Лекция № 4.

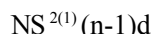
Тема: Биологическая роль-d –элементов и применение их соединений.

План:

- 1. Общая характеристика d - элементов.**
- 2. Элементы VI В группы и применение их соединений.**
- 3. Элементы VII В группы и применение их соединений.**
- 4. Элементы VIII Б группы и применение их соединений.**
- 5. Элементы IB группы (подгруппы меди)и применение их соединений.**
- 6. Элементы IIB группы и применение их соединений.**

Из общего числа 104 - элементов 32 являются d-элементами. Они входят состав только больших периодов. В IV и V периодах они занимают по 10 мест между s и p - элементами. В VI и VII периодах между первым и вторым d-элементами вклиниваются по 14 f- элементов; в VI—лантаноиды, в VII — актиноиды, что накладывает существенный отпечаток на строение и свойства следующих за ними d-элементов.

Так как d-элементы занимают среднее положение в периодах между s и p-элементами, они называются *переходными элементами*. Эти элементы имеют на внешнем уровне два s-электрона, исключая хром, молибден, медь, серебро и золото, у атомов которых на внешнем уровне имеется только один s-электрон, а второй «провалился» на d-слой предвнешнего уровня. Строение последнего уровня и предпоследнего d-подуровня можно изобразить формулой:



В периодах, по мере увеличения порядкового номера, у d-элементов происходит заполнение электронами уровня соседнего с внешним, которые размещаются на 5 орбиталях d-подуровня. От этого они и получили свое название. Почему у d-элементов нарушается плановое заполнение электронами энергетических уровней?

1) Характер заполнения атомных орбиталей элементов малых и больших периодов показывает, что энергия электронов зависит не только от заряда ядра, но и от взаимодействия между электронами.

2) С увеличением порядкового номера элемента энергия электронов его атома уменьшается. Например, у скандия энергия 3d-электрона меньше, чем 4p- электрона, поэтому один электрон (после 4s²) становится на 3d-орбиталь. Это энергетически выгоднее. То же самое происходит и в атомах последующих d-элементов, пока все Sd-орбиталей не заполнятся 10-ю электронами.

3) После заполнения всех d-орбиталей (на внешнем s² II В группы) начинает заполняться p-подслой внешнего уровня. Вот почему за d-элементами стоят p-элементы.

4) Более раннее заполнение s-орбитали внешнего уровня в сравнении с d-орбиталью предвнешнего уровня обуславливается экранированием ядра плотным электронным слоем (n-1)s²(n-1)p⁶ предвнешнего

уровня и последние 2 электрона слабее притягиваются ядром, отталкиваются дальше предшествующими электронами и энергетически им более выгодным становится S-состояние внешнего уровня.

В свободном состоянии у d-элементов много свободных p и d-орбиталей, что и определяет их металлические свойства и склонность к комплексообразованию. Число валентных (неспаренных) электронов велико, прочность связей в кристаллах велика, так как у них металлическая связь, поэтому d-элементы твердые (кроме ртути), с высокой температурой кипения и плавления. D-элементы проявляют переменную степень окисления - низшая равна числу внешних электронов 1^+ или 2^+ , а высшая отвечает номеру группы ПСЭ, в которой они находятся. Исключение составляют элементы III B группы 3^+ ; IV группы 2^+ ; IB -3^+ . Вследствие разнообразия степени окисления для d-элементов характерны окислительно-восстановительные реакции а соединения одного из d-элементов резко отличаются по своим кислотно-основным, свойствам, например, MnO и Mn_2O_3 - основные; MnO_2 - амфотерен; Mn_2O_7 и Mn_2O_7 - кислотные оксиды.

По химической активности d-элементы могут резко отличаться друг от друга, например, цинк и кадмий - очень активны, а золото, серебро и платина - инертны. Но наблюдаются и общие закономерности.

В периодах — с увеличением заряда ядра:

- 1) Радиус атомов и ионов d-элементов уменьшается, но более плавно, чем у s- и p-элементов.
- 2) Ионизационный потенциал увеличивается.
- 3) Химическая активность, восстановительные свойства уменьшаются в группах (сверху вниз).

Радиусы атомов и ионов d-элементов изменяются своеобразно. Только в группе III B (скандия) радиусы атомов и ионов возрастают сравнительно плавно (как у s и p - элементов) и, соответственно, возрастают восстановительные свойства. Причина здесь в том, что элементы III B группы стоят до лантана и у них нет лантаноидного сжатия. В остальных 9-ти группах d-элементов радиусы атомов изменяются немонотонно:

- 1) От элементов IV периода к элементам V радиусы атомов и ионов увеличиваются, что ведет к понижению ионизационного потенциала.
- 2) От элементов V к VI периоду радиусы атомов и ионов примерно одинаковы, потому что d-элементы VI периода стоят за лантаноидами, у атомов которых идет заполнение 4f подслоя, вследствие чего радиус атома сжимается (лантаноидное сжатие).
- 3) Ионизационный потенциал закономерно от элементов V периода к VI увеличивается, химическая активность уменьшается, восстановительные свойства снижаются.
- 4) Устойчивость высших степеней окисления возрастает. Все d-элементы в пределах периодов объединены в семейства: первое семейство - скандий - цинк; второе семейство - иттрий - кадмий; третье семейство - лантан - ртуть.

По характеру заполнения d - орбиталей электронами (по одному или два) семейства делятся на подсемейства. В семействах наблюдаются свойства, подчиняющиеся вторичной периодичности. Семейство скандия состоит из подсемейств скандия и железа.

Подсемейство скандия			Подсемейство железа				
	3d	4s	4p		3d	4s	4p
Sc	↑	↑↑		Fe	↑↑↑↑↑	↑↑	
Ti	↑↑	↑↑		Co	↑↑↑↑↑	↑↑	
V	↑↑↑	↑↑		Ni	↑↑↑↑↑	↑↑	
Cr	↑↑↑↑	↑		Cu	↑↑↑↑↑	↑	
Mn	↑↑↑↑↑	↑↑		Zn	↑↑↑↑↑	↑↑	

На примерах этих подсемейств хорошо видна вторичная периодичность, связанная с заполнением d-орбитаей: у подсемейства скандия по одному d-электрону, а у подсемейства железа по второму d-электрону. Это и служит основной причиной вторичной периодичности свойств элементов в периодах на фоне общей периодичности.

Известно, что в подгруппах d-элементов с увеличением заряда ядра изменение атомных, ионных радиусов, ионизационных потенциалов, восстановительных свойств носит немонотонный характер (имеются внутренние максимумы и минимумы). Как следствие этого немонотонный характер проявляется и в изменении других свойств у d-элементов, например, теплоты образования соединений, энтропии, энтальпии, изобарного потенциала образования, температуры плавления, кипения и др.

Явление немонотонности свойств обусловлено характером проникновения внешних s-электронов и других к ядру.

1) Эффект проникновения электронов к ядру, согласно квантовой механике, заключается в том, что все электроны (даже внешние) определенное время находятся в области близкой к ядру. Степень проникновения электронов наибольшая у s, а потом у p, и только потом d-электроны: $s > p > d$. Следовательно, s-электроны в большей степени экранируют (заслоняют) ядро, способствуют уменьшению радиуса атома и повышению ионизационного потенциала.

2) Экранирование s-электронов внешнего уровня играет существенную роль в проникновении их к ядру. Чем больше электронов на предыдущих уровнях, тем больше ослабляется влияние ядра на последние электроны, они становятся более подвижными и быстрее будут проникать к ядру. Влияние на прочность связи электронов с ядром оказывает также взаимное отталкивание электронов одного и того же слоя и особенно одной и той же орбитами.

Для d-элементов характерной особенностью является окрашенность их соединений. Эта особенность связана с тем, что возбуждение d-элементов при образовании соединений в основном происходит благодаря поглощению квантов света видимой области спектра.

Многие d-элементы обнаружены в организме человека. Это, в основном, микро-и ультрамикроэлементы. Биологическая роль некоторых из них изучена достаточно хорошо: Zn, Fe, Си, Мп, Мо, Со, Сг. Данные о биологической роли других - Ag, Ti, Hg, Pb, Au отсутствуют или неполны.

Микробиогенные элементы входят в состав ферментов, гормонов, витаминов и оказывают влияние на фундаментальные жизненные процессы: кровотоечение, размножение, рост и развитие, тканевое дыхание, углеводный и липидный обмен, окислительно-восстановительные и энергетические процессы.

Чрезвычайно важна роль d-элементов как активных центров ферментов, где их ионы связаны с белками (металлоферменты). Так, ион Fe^{2+} является комплексообразователем в гемоглобине, миоглобине, Fe^{3+} - в цитохромах,

ферридоксине, Si^{2+} - составная часть нескольких ферментов -участников биохимического окисления; Zn^{2+} специфично активирует многие ферменты, оказывает значительное влияние на синтез нуклеиновых кислот, участвует в процессе зрения, I - металлоферменты относятся к комплексным соединениям молибдена, марганца, кобальта.

Многие соединения d - элементов токсичны для организма человека. Наиболее ядовитыми являются соединения ртути, кадмия, платины, ванадия, меди, цинка, никеля, хрома. С ростом атомной массы элемента наблюдается увеличение токсичности его соединений. Для большинства из них токсичность связана с инак-тивирующим действием на ферменты. Так, например, ионы меди, ртути, серебра ингибируют ферменты, реагируя с сульфо-гидрильными группами. Отдельные представители (никель II, хром VI) относят к канцерогенам.

2. Элементы VI В группы и применение их соединений.

В эту группу входят хром, молибден и вольфрам (Таблица 4).

Данные элементы - серовато-белее блестящие металлы, восстановители. Максимальная степень окисления $6+$, отрицательных ионов не образуют. С ростом порядкового номера ряду Cr-Mo-W химическая активность понижается.

Таблица №4

Таблица 18

Характеристика элементов VIВ группы.

	$_{24}\text{Cr}$	$_{42}\text{Mo}$	$_{74}\text{W}$
1. Валентные электроны	$3d^4 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$5d^4 6s^2$
2. Атомный радиус, нм	1,27	1,37	1,40
3. Условный радиус иона Э^{3+} , нм	0,35	0,65	0,65
4. Энергия ионизации $\text{Э}^0 - \text{Э}^+$, Эв	6,67	7,10	7,98
5. Содержание в земной коре, ат. %	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$

Наличие свободных орбиталей у атомов d-элементов дает возможность атомам и ионам быть акцепторами электронных пар чем и объясняется склонность к образованию комплексных соединений, адсорбции, позволяющей использовать их в качестве катализаторов (гетерогенный катализ).

3. Элементы VII В группы и применение их соединений.

Сюда входят элементы марганец, технеций и рений (таблица 5). Наиболее важным, в практическом отношении, является марганец. Рений - сравнительно редкий элемент. Технеций получен искусственным путем с помощью ядерных реакций (1937 г.).

Эти металлы могут быть только восстановителями. Для марганца характерны степени окисления, $2+$, $4+$ и $7+$. Существуют соединения марганца, в которых он проявляет степень окисления $0,3$, $5+$ и $6+$. Для него наиболее типичны координационные числа 6 и 4.

Таблица №5

Характеристика элементов VII B группы.

Таблица 19

	^{25}Mn	^{42}Tc	^{74}Re
1. Валентные электроны	$3d^5 4s^2$	$4d^5 5s^2$	$5d^5 6s^2$
2. Атомный радиус, нм	1,30	1,36	1,37
3. Условный радиус иона Э^+ , нм	0,52	-	0,72
4. Энергия ионизации $\text{Э}^0-\text{Э}^+$, Эв	7,43	7,28	7,87
5. Содержание в земной коре, ат. %	$3 \cdot 10^{-2}$	следы	$9 \cdot 10^{-3}$

Для химии марганца очень характерны окислительно-восстановительные реакции. При этом кислая среда способствует образованию катионных комплексов Mn (II), а сильно щелочная среда-анионных комплексов Mn (VI). В нейтральной среде (а также слабокислой или слабощелочной) при окислительно-восстановительных процессах образуются производные Mn (IV) (чаще всего MnO_2).

4. Элементы VIII B группы и применение их соединений.

В эту группу входят железо, кобальт и никель (Таблица 6). Элементы триада железа очень сходны между собой как по физическим свойствам, так и по химическим. Д. И. Менделеев установил, что в химическом отношении железо и другие элементы его семейства обладают свойствами, переходными между свойствами элементов четного и нечетного рядов IV-го периода системы элементов. Поэтому он выделил триаду железа, кобальта, никеля и аналогичные две триады платиновых металлов в особую VIII группу периодической системы. Переходные элементы одного ряда характеризуются близостью размеров атомных радиусов, малым различием потенциалов ионизации, а отсюда и сходством химических свойств.

Таблица №6

Характеристика элементов VIII B группы.

Таблица 20

	^{26}Fe	^{27}Co	^{28}Ni
1. Валентные электроны	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$
2. Атомный радиус, нм	1,20	1,25	1,24
3. Условный радиус иона Э^{2+} , нм	0,35	0,65	0,65
4. Энергия ионизации $\text{Э}^0-\text{Э}^+$, Эв	7,87	7,86	7,64
5. Содержание в земной коре, ат. %	1,5	0,001	0,003

5. Элементы IB группы (подгруппы меди) и применение их соединений.

Медь, серебро и золото (Таблица 7), каждый в своем периоде, являются предпоследними элементами. Следовательно, в атомах элементов подгруппы меде в (n-1) d-состоянии должны находиться по девять электронов. Однако, вследствие устойчивости d^{10} конфигурации энергетически оказывается более выгодным переход одного из s-электронов в (n-1) d-состояние. Поэтому медь, серебро и золото в s-состоянии внешнего слоя имеют по одному, а в предпоследнем слое - по 18 ($s^2 p^6 d^{10}$) электронов.

Таблица №7

Характеристика элементов I В группы. Таблица 21

	$_{26}\text{Cu}$	$_{47}\text{Ag}$	$_{79}\text{Au}$
1. Валентные электроны	$3^{10}4^1$	$4^{10}5^1$	$5^{10}6^1$
2. Атомный радиус, нм	1,28	1,44	1,44
3. Условный радиус иона Э^+ , нм	0,96	1,16	1,37
4. Энергия ионизации $\text{Э}^0\text{-Э}^+$, Эв	7,72	7,57	9,29
5. Содержание в земной коре, ат. %	0,003	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
6. Степени окисления	1+,2+,3+	1+,2+,3+	1+,2+,3+
7. Температура плавления, °С	1083	960,5	1063
8. Температура кипения, °С	2582	2177	2707
9. Цвет	медно-красный	серебристо-белый	золотистый

Элементы подгруппы меди проявляют степень окисления 1^+ , 2^+ и 3^+ . Для меди наиболее характерна 2^+ , для золота 3^+ , а для серебра 1^+ . Особая устойчивость степени 1^+ у серебра объясняется большой прочностью конфигурации $4d^{10}$.

Интересно отметить, что сродство к электрону у меди, серебра и золота значительно больше не только сродства к электрону s-элементов I группы, но даже кислорода и серы. Этот факт, по-видимому, связан также с «провалом» одного из s-электронов внешнего уровня. Особенность электронной *структуры* атомов элементов подгруппы меди обуславливает относительно бшшшую устойчивость двухатомных молекул Си, Ag, Au за счет дополнительных рр-связей, образуемых свободными и pP-орбиталями и (n-1) d-электронными парами. Элементы данной подгруппы образуют как катионные, так и анионные комплексы. По мере повышения степени окисления тенденция к образованию анионных комплексов возрастает. Химическая активность в ряду Си-Ag-Au убывает.

6. Элементы II В группы и применение их соединений.

Эти элементы (Таблица 8) являются последними d-элементами каждый в своем периоде. У них завершена d^{10} -электронная конфигурация. В этом отношении цинк и его аналоги отличаются от остальных d-элементов и, наоборот, проявляют сходство с P-элементами больших периодов. Высшая степень окисления у них равна 2^+ . Ионы $3^2(d^{10})$ проявляют ярко выраженную тенденцию к образованию комплексных соединений.

Характеристика элементов II В группы. Таблица 22

	$_{30}\text{Zn}$	$_{48}\text{Cd}$	$_{80}\text{Hg}$
1. Валентные электроны	$3^{10}4^2$	$4^{10}5^2$	$5^{10}6^2$
2. Атомный радиус, нм	1,39	1,56	1,60
3. Условный радиус иона Э^{2+} , нм	0,83	0,99	1,12
4. Энергия ионизации $\text{Э}^0\text{-Э}^+$	17,96	16,99	18,75
5. Содержание в земной коре, ат. %	0,001	$8 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-1}$

Таблица №8

Высокая устойчивость 6s-электронной пары ртути накладывает отпечаток на все ее свойства и обуславливает ее существенное отличие от цинка и кадмия. В отличие от соединений цинка и кадмия большинство соединений ртути мало устойчивы. Для ртути характерны радикалы Hg^{2+} , где атомы ртути связаны между собой ковалентной связью-Hg-Hg, т. е. снова возникает конфигурация $6S^2$. В Hg^{2+}_2 степень окисления

ртути принимают равной 1^+ .

Химическая активность в ряду $Zn—Cd—Hg$ (как и в других подгруппах d-элементов) понижается.

Свойства простых веществ изучаемых групп d-элементов и их соединений изложены в рекомендуемой литературе; следует обратить внимание на отличительные свойства их от S и P-элементов, как:

- 1) способность к комплексообразованию;
- 2) устойчивость соответствующих ионов в определенной среде.

Вопросы:

1. Общая характеристика d-элементов. d-элементы комплексообразующие металлы.
2. Изменение комплексообразующих свойств в соответствии с периодическим законом Д.И. Менделеева.
3. Элементы VI В и VII В групп. Хром, молибден, марганец в организме и их биологическое значение.
4. Изменение КО и ОВ свойств соединений марганца с изменением степени его окисления. Соли марганца (II). Манганаты, перманганаты.
5. Железо, кобальт, никель в организме и их биологическая роль. Комплексная природа гемоглобина, катализаторы, цитохромов, цианокабаламина и их аналогов. Участие их в метаболических реакциях.
7. Элементы I В и II В групп. Типичные свойства важнейших соединений меди, серебра, золота.
8. Медь и цинк в организме и их биологическая роль. Бактерицидное действие ионов серебра и меди.
9. Сплавы и амальгамы золота, серебра и меди в стоматологической практике. Химизм токсического действия соединений ртути.
10. Значимость темы.

Лекция №5.

Тема: Биологическая роль элементов Б группы периодической системы Д.И. Менделеева.

План:

1. Биологическая роль элементов IB группы и применение их соединений.
2. Биологическая роль элементов II Б группы и применение их соединений

3. Биологическая роль элементов III Б группы и применение их соединений.

4. Биологическая роль элементов IV Б группы и применение их соединений.

5. Биологическая роль элементов V Б группы и применение их соединений.

6. Биологическая роль элементов VI Б группы и применение их соединений.

7. Биологическая роль элементов VIIБ группы и применение их соединений..

8. Биологическая роль элементов VIIIБ группы и применение их соединений.

1. Биологическая роль элементов IB группы и применение их соединений.

Медь (Cu). В организме содержится 1-10 %, (масс.) меди, в основном, в печени и крови, она входит в состав многих ферментов. Суточная потребность взрослого человека в меди -2-3 мг. Она имеется в составе ряда ферментов, обеспечивающих перенос электронов в окислительно-восстановительных процессах, в них она также выступает в качестве катализаторов. Медь содержащие ферменты составляют значительную часть металлоэнзимов. В ферментах медь выступает, в основном, в качестве незаменимого активатора, но, окислительно-восстановительных; процессов, она стимулирует фотосинтез, углеводный обмен, синтез жиров, образование некоторых витаминов. Медь оказывает значительное влияние на тканевое дыхание, пигментацию, принимает участие в синтезе гемоглобина, в процессах кроветворения, обеспечивает лучшее всасывание железа в кишечнике, продлевая тем самым жизнь эритроцитов.

При недостаточном поступлении меда в организм уменьшается образование гемоглобина и развивается анемия. Введение в пищевой рацион продуктов богатых медью (молока, дрожжей и др.) улучшает состояние больных анемией. Избыток меди, накапливающейся в печени, мозге и почках, вызывает болезнь Вильсона.

Все соли меди ядовиты. Например, медный купорос в дозах, превышающих 1-2 г, вызывает тяжелые отравления. Приготовление пищи с повышенной кислотностью в плохо луженой медной посуде (лужение-покрытие меди оловом) и хранение ее там длительный срок приводят к окислению поверхности и растворению оксида меди, что обуславливает отравление.

Препараты, содержащие медь, назначаются, в основном, наружно.

Меди сульфат (Cupri sulfas) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ - медный купорос-применяют как антисептическое и вяжущее средство в глазной, кожной, урологической и гинекологической практике. При ожогах кожи фосфором производят обильное смачивание обожженного участка 5% раствором $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. При этом происходит

образование нерастворимой фосфористой меди и частичное восстановление сульфата меди в металлическую медь, образующую на поверхности частицы белого фосфора – пленку.

При отравлениях белым фосфором, принятым внутрь, медный купорос в виде 2% раствора употребляется как противоядие. Иногда CuSO_4 принимают внутрь как рвотное средство.

Медь входит в состав фосфатных бактерицидных цементах (в виде Si_2O и SiO) и сплавов, применяемых в стоматологии для пломбирования зубов.

Серебро (Ag). В организме содержится (10^{-6} % (масс.) серебра. Это биологически активный элемент но роль его в организме мало изучена. Из пищевых продуктов больше всего его содержится в желтке куриных яиц. В человеческом организме серебро обнаружено в печени, почках, костной ткани, железах внутренней секреции, клетках мозга.

Серебро в виде ионов активно взаимодействует с различными другими ионами и молекулами организма. Ионы Ag^+ , прочно соединяясь с белками, при определенной концентрации вызывают свертывание белков и выпадение в осадок. В малых концентрациях они повышают общую сопротивляемость организма к инфекционным заболеваниям. В микроорганизмах серебро инактивирует определенные участки молекул ферментов то есть является ферментным ядом.

Ионы серебра обладают свойствами сильного антисептика. Если хранить воду в серебряных сосудах, то она стерилизуется и не портится длительное время, так как в результате контакта воды со стенками сосуда образуются ионы Ag^+ . Туристы и путешественники, вынужденные пользоваться некипяченой водой, профильтровывают воду через посеребренный песок и она почти полностью обеззараживается. Сильные бактерицидные свойства серебра используются на океанских кораблях, на которых имеется ионатор с серебряными электродами в виде пластинок. Если пропускать переменный ток через воду, то за час в раствор переходит до 10 г серебра. Этим количеством можно дезинфицировать около 50 м³ питьевой воды. Но надо строго следить, за насыщением воды ионами Ag^+ , так как их избыток может привести к отравлению. При длительном поступлении избытка серебра в организм развивается *аргирия* - хроническое отравление.

В клинической медицине применяют многочисленные препараты, содержащее серебро. Это органические соединения, преимущественно белковые, в которые введено серебро.

Коллоидное серебро является катализатором и обладает сильными бактерицидными свойствами (до появления антибиотиков применялось для обработки слизистых оболочек) и используется при некоторых трудно поддающихся лечению кожных заболеваниях. В коллоидных препаратах прочно связано с органической молекулой. В них сохраняется его антисептические свойства, но пропадает прижигающее действие.

Колларгол (Collargolum) – серебро коллоидальное, содержит 70-78% серебро и применяется для промывания гнойных ран (0,2-1 % раствор), мочевого пузыря при хронических циститах, уретритах (1-2% раствор), для глазных капель (2%, 3% и 5% растворы), при инфекционных заболеваниях желудка и кишечника.

Протаргол (Protargolum) - комплексное соединение белка с серебром содержит 7,8-83% серебра (порошок). Применяется как вяжущее, антисептическое и противовоспалительное средство в виде 1-5% раствора в глазной практике, урологии, оториноларингологии, дерматологии.

Серебра нитрат (Argenti nit.ras) AgNO_3 - ляпис в небольших количествах оказывает вяжущее и противовоспалительное действие, в более крепких растворах прижигает ткани. При взаимодействии с белками

тканей способствует образованию нерастворимых белковых солей альбуминатов. Карандаши твердого AgNO_3 состоят из 1 части AgNO_3 и 2 частей KMnO_4 в служат для прижигания, оказывают бактерицидное действие.

Перевязочный материал (вата, марля, бумага), пропитанный нитратом и хлоридом серебра, применяют для обеззараживания при небольших ранах, ссадинах и ожогах, при различных кожных заболеваниях.

Золото (Au). В организме содержатся 1.10- 6% (масс.) золота. Роль его в организме выяснена недостаточно. Известно, что золото и его соединения обладают бактерицидными свойствами.

Препарат золота *кризонал* ($\text{Au-S-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{ SO}_3$)₂ Ca применяется при кожных заболеваниях и костном туберкулезе.

Тиосульфат золота и натрия $\text{AuNaS}_2 \text{O}_3$ применяется при волчанке. Соли золота используются для повышения сопротивляемости организма туберкулезу.

Хлорное золото показано при некоторых специфических заболеваниях.

^{198}Au используется в виде Золотого золя в мелкодисперсном состоянии как лекарственный препарат. Оно применяется для получения радиogramм органов человеческого тела и при раковых опухолях (впрыскивают в соответствующие ткани). Каждый атом золота действует как маленькая рентгеновская трубка и убивает раковые клетки в строго ограниченной области. Такая терапия целесообразнее, чем облучение больших поверхностей. Радиоактивное золото менее вредно, чем рентгеновские лучи,

2. Биологическая роль элементов II Б группы и применение их соединений.

Цинк (Zn). Он обнаружен во всех клетках и органах высших животных и человека. В организме человека содержатся $1 \cdot 10^{-3} \%$ (масс.) цинка. Суточная потребность организма в нем 10-15 мг. Цинк, поступающий в организм с пищей, всасывается в верхних отделах тонкой кишки. Затем он поступает в печень, там депонируется и расходуется по необходимости. Наибольшее его количество обнаруживается в сетчатой оболочке глаза, в железах внутренней секреции, печени, мышцах. В органах и тканях цинк находится, главным образом, в связанном с белками виде. Будучи связанным с ферментами, гормонами и витаминами, он оказывает влияние на фундаментальные жизненные процессы: кроветворение, размножение, рост и развитие организма, обмен углеводов, белков, жиров, окислительно-восстановительные процессы.

Цинк участвует в белковом обмене, входит в состав инсулина, оказывает влияние на минеральный обмен, является незаменимым металлокомпонентом более 40 ферментов (активизирует пероксидазу, аминопептидазу, аргиназу и другие, ингибирует протеазу, фосфатазу, рибонуклеазу и др.), участвует в переносе электронов, что важно для дыхания.

Механизм биологической роли цинка может быть объяснен его значительными связями с регуляторами биохимических процессов. Содержание его в ферментах позволяет предположить, что он играет значительную роль в процессе клеточного дыхания, окисления углеводов и в порфиновом обмене. Доказано, что он необходим для поддержания нормальной концентрации витамина А в плазме.

Недостаточность цинка в организме приводит к уменьшению синтеза белка и нарушению белкового баланса. У животных наблюдается прекращение роста и уменьшение массы тела, нарушение кожного и волосяного покрова, расстройств половой функции.

Недостаточность цинка обусловлена трудностью его всасывания в пищеварительном тракте.

Согласно последним данным, цинк оказывает значительное влияние на синтез нуклеиновых кислот и активно участвует в хранении и передаче генетической информации, играет роль своеобразного биологического переключателя. Повышенное его содержание отмечено в злокачественных опухолях. Он способствует делению раковых клеток.

Соединения цинка - весьма важные лечебные препараты. Они применяются в медицине как рвотные, вяжущие и дезинфицирующие средства. В больших концентрациях очень ядовиты!

Цинка оксид (Zinc oxydim) ZnO используется как вяжущее, подсушивающее и антисептическое средство в дерматологии. Входит в состав ряда мазей и паст (мазь цинковая, мазь цинконафталанная, паста цинковая, паста цинконафталанная, присыпка детская и др.), используемых при заболеваниях кожи (экзема, рожистые воспаления, фурункулы и др.). ZnO-составная часть цинк-фосфатных цементов, применяемых в качестве пломбирочных материалов.

Цинка хлорид (Zinci chloridum) ZnCl₂ назначают как вяжущее, прижигающее, антисептическое средство при язвах, свищах и т. д.

*Цинка сульфат (Zinci sulfas) ZnSO₄*7H₂O-цинковый купорос* употребляется с древних времен наружно как вяжущее и антисептическое средство в глазной практике и при гонорее; весьма редко, как рвотное, но он менее эффективней, чем медные соли. ZnSO₄ применяется в виде 0,1%, 0,25% и 0,5% растворов при конъюнктивитах, хронических катаральных ларингитах, уретритах и как рвотное средство. ZnSO₄*H₂O (обезвоженный, одноводный) входит в состав временных пломбирочных материалов, используемых в стоматологии.

Изотоп ⁶⁵Zn применяется при изучении распределения цинка в организме и при лечении злокачественных опухолей.

Сульфид и оксид цинка способны люминесцировать. Это их свойство используется в люминесцентном анализе, проводимом в судебной медицине, криминалистике. С его помощью устанавливают природу различных пятен, обнаруживают фальсификацию документов, тайнописей.

Кадмий (Cd). В организме человека содержится $1 \cdot 10^{-4}$ %(масс.) кадмия. Он входит в состав суперфосфата и целого ряда фунгицидов, пластмасс и красителей и при использовании их рассеивается в окружающей среде. Опасность заключается в том, что кадмий, попадая, например, в почву, накапливается и надолго в ней удерживается. Если содержание кадмия в почве достигает 3 мг/кг, то его концентрация в биомассе растений будет не менее 0,4 мг/кг, что может вызвать токсический эффект у животных и человека. Он накапливается, главным образом, в печени и почках. В течение жизни человека его содержание в почках может увеличиться в 1000 раз. Хотя функции его недостаточно изучены, доказано, что он является, несмотря на токсичность, микроэлементом, необходимым для развития живых организмов. Кадмий - ингибитор многих ферментов, улучшает защитные реакции организма, влияет на углеводный обмен, регулирует содержание сахара в крови.

По данным Всемирной организации здравоохранения, предельно допустимая концентрация кадмия для организма составляет 70 мкг. Его избыток может повышать кровяное давление, приводить к искривлению и деформации костей, сопровождающейся необычайной хрупкостью и ломкостью так как ионы Cd²⁺, также как ионы Sr²⁺, Hg²⁺, выпесняют ионы биометаллов (Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺) из менее прочных комплексов, образуя более прочные

связи с серо- и азотсодержащими лигандами белков. Он обладает также канцерогенными свойствами. Кадмий особенно опасен для курильщиков. В период роста табак жадно аккумулирует кадмий из почвы. В результате в одной сигарете его содержится 1,2-2,5мкг. Из этого количества в легкие курящего человека попадает 0,1- 0,2 мкг, а остальное рассеивается вместе с дымом и пеплом. «Коэффициент вредного действия» табачного кадмия очень высок.

Вследствие токсичности его соединений, кадмиевые покрытия недопустимы для контакта с пищевыми продуктами. По токсичности соединения кадмия не уступают ртутным и мышьяковистым. Очень токсичны растворимые в воде и разбавленных кислотах соединения. Опасно также вдыхать воздух, содержащий оксид кадмия. Предельно допустимая концентрация оксида кадмия в воздухе промышленных предприятий – 0,1 мг/м³. Большие концентрации приводят к отравлению и даже смерти. Его соединения очень медленно выводятся из организма. Механизм токсического действия заключается, по-видимому, в угнетении активности ферментных систем. Соединения кадмия поражают дыхательные пути, расстраивают нервную систему.

Кадмий используется в стоматологии. Амальгамы, содержащие его, применяются для пломбирования зубов.

Ртуть (Hg). В организме человека содержится $1 \cdot 10^{-6} \%$ (масс.) ртути. Ежедневно в организм поступает с пищей, в среднем, 0,02-0,05 мг ртути. В ничтожно малых количествах она входит в состав различных органов и тканей человека и животных. В организме она скапливается, главным образом, в печени, почках, селезенке и легких. При вдыхании паров ртути они концентрируются в мозге. В организме человека массой тела 70 кг ее содержится около 34мг.

Хотя биологическая роль ртути до конца не выяснена, известно, что она влияет на процессы кроветворения, фагоцитарную активность лейкоцитов, повышает иммунологическую устойчивость организма к явлениям внешней среды. При взаимодействии с белками микробной клетки она образует нерастворимые соединения с альбуминами, поэтому оказывает противомикробное действие. По современным представлениям, ртуть и ртуть-органические соединения считаются ферментными ядами, вызывающими существенные нервно-психические нарушения и отравления. Пары ртути попадая в кровь, циркулируют в организме сначала в виде атомной ртути, а затем, подвергаясь ферментному окислению, вступают во взаимодействие с SH-группами молекулы белка, при большой концентрации ртути с аминными и карбоксильными группами белков тканей. Таким образом, токсичность ртути обусловлена взаимодействием с группами- SH клеточных протеинов.

Из организма ртуть, в основном, выводится с мочой, частично кишечником, очень медленно выводится со слюной и потом.

Металлическая ртуть, ее пары и соли очень ядовиты! Ее соли обладают разной способностью к электролитической диссоциации. Растворимые соли ядовиты и тем сильнее, чем больше они диссоциированы. Например, сулема HgCl₂ гораздо токсичнее, чем салициловоротутная соль. Этим можно объяснить различие в токсических свойствах разных солей, так как носителем токсичности являются ионы. Нитрат ртути Hg(NO₃)₂ - хорошо диссоциирующая и наиболее ядовитая соль; у слабо диссоциирующей соли токсические свойства выражены не столь сильно, а, практически, не диссоциирующий цианид ртути Hg(CN)₂ не ядовит, поскольку цианид ртути в водных растворах не образует ни ртути, ни цианид-ионов и не проявляет токсических свойств. В соответствии с этим, сравнительно невелика и ядовитость солей

ртути (I), малорастворимых в воде. При попадании ее соединений в организм сначала они оказывают местное разрушающее действие, а затем общее токсическое.

Ион ртути прочно соединяется с белками. Образуются нерастворимые соединения ртути с альбуминами, которые вызывают расстройство деятельности кишечника и ткани почек. В результате почки теряют способность удалять из крови продукты распада, что может привести к смерти. В связи с тем, что слюнные железы начинают выделять ртуть, наблюдается воспаление слизистой оболочки полости рта. Общее токсичное действие оказывает влияние на сердце.

При длительном поступлении малых доз ртути наступает хроническое отравление при котором поражается нервная система, слизистые оболочки, наблюдаются изменения в крови.

При повышении содержания ртути в окружающей среде увеличивается распространенность зоба, а также инфекционных болезней, болезней органов дыхания и кровообращения, мочевых органов, уха, горла и нос» Содержание ртути в воздухе промышленных предприятий строго контролируется: допустимая концентрация ее паров - $1 \cdot 10^{-5}$ мг/л.

При отравлении ртутью и ее соединениями необходимо употреблять яичный белок и молоко, так как содержащиеся в них белки осаждают ее в области желудка. Эффективны также инъекции димеркаптопропанола



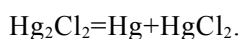
Для дезинфекции раньше использовались растворы ртутных неорганических солей, а теперь применяются различные органические соединения ртути, которые меньше раздражают слизистые оболочки.

Ртуть и ее соединения широко используются в медицине. Ртутным термометром измеряют температуру тела, ртутными манометрами - кровяное давление. Ртутно-кварцевые лампы дают ультрафиолетовые лучи, которые глубоко прогревают ткани, помогают лечить катары, воспаления, даже туберкулез. В стоматологии используются амальгамы ртути для пломбирования зубов.

Препараты ртути применяются в медицине в качестве антисептического, противопаразитарного и противосифилитического средства. Как у органических, так и у неорганических ртутных препаратов отмечается различная растворимость в воде. Чем лучше они растворимы, тем быстрее всасываются через слизистые оболочки и кожу, и тем больше их лечебный эффект.

Ртуть осадочная желтая (Hydrargyri oxydum flavum) HgO - наружное антисептическое средство, включается в состав глазных мазей и применяется при кожных заболеваниях.

Ртуть монохлорид (Hydrargyrum chloratum) каломель Hg₂Cl₂ - порошок, который медленно разрушается на свету:



В настоящее время назначается только наружно в виде мази при заболевании роговицы глаза, при бленорее, заболеваниях желудка.

Ртуть дихлорид (Hydrargyri dichloridum) HgCl₂ - сулема, впервые приготовленная в VIII веке, но, как одно из первых наружных антисептических средств, применяется с XVIII века. Очень ядовита! В настоящее время используется в разведении 1:1000 для дезинфекции белья, одежды, стен и т. д.

Ртуть аминоклорид (Hydrargyri amidochloridum) HgNH₂Cl применяется как наружное антисептическое средство в мазях (3-10%) при различных поражениях кожи (сифилис, экзема и т. д.), нередко в косметических мазях. Препарат очень токсичен!

Ртуть оксицианид (Hydrargyri oxycyanidum) Hg(CN)₂HgO используется как наружное антисептическое средство. Очень ядовит! Применяется в производстве антисептического мыла, в растворах для промывания при ряде глазных и урологических заболеваний.

3. Биологическая роль элементов III Б группы и применение их соединений.

Роль большинства элементов этой группы в организме не выяснена. Нет также данных о содержании их в организме человека. Однако, некоторые данные представляют интерес. Среднее содержание редкоземельных элементов в костной ткани животных составляет 0,49 мкг/г, человека - 0,5 мкг/г. Они выводятся из организма с желчью. Лантан, церий, самарий и иттрий найдены в селезенке, очень малые количества лантаноидов обнаружены в дентине и эмали зубов. Оказалось, что содержание иттрия и лантана в скелете в 100-10000 раз, а урана в скелете и мягких тканях в 3-10 раз выше, чем в морской воде, но значительно ниже, чем в почве. Самая высокая концентрация актиния обнаружена в печени, костях, почках, надпочечниках, селезенке, костном мозге и щитовидной железе. Уран попадает в организм человека (кости, легкие, кожная ткань, кровь) с продуктами питания, с питьевой водой и с пылевыми частицами воздуха. Например, поступление урана через органы дыхания составляет $3,7 \cdot 10^{-5}$ Бк в сутки, с пищевыми продуктами ежегодно - 360 мкг, а с водой - 40 мкг. Плутоний проникает в организм человека при вдыхании загрязненного воздуха при испытаниях ядерного оружия в атмосфере. Поступление ²³⁹Pu с пищевыми продуктами в 800 раз меньше, чем через органы дыхания и т. д.

Ввиду сходства химических свойств редкоземельных элементов с ионами Ca²⁺, они могут заменять его во многих молекулах биополимеров. Редкоземельные элементы образуют комплексные соединения с ДНК, влияют на активность ряда ферментов нуклеинового обмена. Например, они оказывают ингибирующее действие на активность нуклеаз. Кроме того, они являются антикоагулянтами, влияют на различные стадии свертывания крови - ингибируют синтез протромбина. Лантаноиды замедляют рост опухоли, то есть оказывают противоопухолевое действие.

В биологических и медицинских исследованиях широко используются радиоактивные изотопы многих элементов этой группы.

В медицине применяется радиоактивный изотоп ⁹⁰Y для лечения радиационным разрушением некоторых видов злокачественных опухолей. Радиоактивные изотопы ¹⁴⁴Ce используются в лучевой терапии, ¹⁷⁰Tm - для изготовления портативных генераторов рентгеновских установок и в медицинской радиологии.

4. Биологическая роль элементов IV Б группы и применение их соединений.

Титан (Ti) безвреден для людей и животных. Он содержится в животной (сливочное масло, свинина, креветки) и растительной (кукурузное масло, пшеничная мука, черный перец) пище. Кроме того, титан поступает в организм человека с питьевой водой (2 мкг в сутки), с воздухом (0,7 мкг в сутки). Титан концентрируется в коже, селезенке, надпочечниках, легких, накапливается преимущественно в

эпителиальных образованиях. Общее содержание его в организме человека примерно 14 мг. Он ускоряет регенерацию белков сыворотки крови и способствует увеличению числа эритроцитов. Содержание титана в крови снижается при остром лейкозе, раке и язвенной болезни желудка.

Безвредность соединений титана позволяет использовать их для приготовления косметических мазей и мазей для лечений кожных заболеваний. Титан входит в состав хромо-никелевой стали, применяемой для изготовления искусственных зубов и коронок,

Цирконий (Zr) поступает в организм с пищей (3,5 мг в сутки), с водой (0,65 мг в сутки), но данные о его биологических функциях отсутствуют. Сплавы, содержащие цирконий, устойчивы к окисляющему и растворяющему действию биологических жидкостей, являются нетоксичными, не вызывают воспалительной реакции и, вследствие этого, применяются в хирургии для фиксации обломков костей, костного вытяжения и т. д.

Гафния (Hf). О нем известно только то, что он не оказывает на организм токсического действия

5. Биологическая роль элементов V Б группы и применение их соединений.

Ванадий (V). Он содержится в почве и воде. Организмами-концентраторами ванадия являются морские беспозвоночные. У асцидий в водорослях, он активирует фотосинтез, стимулирует фиксацию атмосферного азота и рост ряда азотобактерий. Ванадий присутствует в пищевых продуктах, особенно в морских, овощах, молоке, растительных маслах, табаке. В организм человека он поступает с пищей, водой и из загрязненного воздуха, и содержание его в теле взрослого человека составляет 10-25 мг. Он сосредотачивается в костях, зубах, жировой ткани, крови, почках, печени, легких. Выводится из организма с мочой и калом. Органические соединения этого металла в крови асцидий выполняют те же функции, что и соединения железа в крови высших животных. У асцидий почти весь ванадий сосредоточен в кровяных тельцах «ванадоцитах», содержащих до 15% V на золу. Из-за высокой биохимической активности он катализирует окисление гидроксильных соединений (адреналина, гидрокситирозина, гидроксииндола, гидрокситриптофана и др.). Наличие его в организме способствует осаждению солей кальция и увеличению устойчивости зубов к кариесу. Предполагают, что ванадий оказывает антианемическое действие, влияет на углеводный и жировой обмен. Он входит в состав золото ванадиевых сплавов, используемых в ортопедической стоматологии.

Соли ванадия ядовиты. Пыль, содержащая ванадий, легко образует аэрозоль, проникает в организм и оказывает токсическое действие, причем токсичность повышается с увеличением степени окисления ванадия.

Ниобий (Nb). Он имеется практически во всех пищевых продуктах: крупе, мясе, молочных продуктах, овощах, фруктах и рыбе. В организме человека ниобий накапливается в крови, мышцах, скелете, печени, почках, легких, селезенке, костном мозге.

Изделия из ниобия широко используются в костной и пластической хирургии, благодаря его высокой коррозионной стойкости,

Тантал (Ta). В организме он обнаружен в печени, почках, скелете, мягких тканях - всего содержится $1 \cdot 10^{-5}$ % (масс.). Роль его не выяснена. Благодаря тому, что тантал не взаимодействует с живыми тканями организма человека, не вредит им и биологически совместим с ними, он широко используется в медицине, главным образом, в восстановительной хирургии: пластинки из этого металла при

повреждениях черепа - ими закрывают переломы черепной коробки. Танталовой пряжей иногда возмещают потери мускульной ткани. С помощью тонких танталовых пластин хирурги укрепляют после операции стенки брюшной полости. Танталовыми скрепками надежно соединяют кровеносные сосуды. Сетки из тантала применяют для изготовления глазных, протезов. Нитями из этого металла заменяют сухожилия и даже сшивают нервные волокна (танталовая проволока). Смесь пента-оксида тантала Ta_2O_5 с небольшим количеством оксида железа (III) используется для ускорения свертывания крови.

6. Биологическая роль элементов VI Б группы и применение их соединений.

Хром (Cr). В организме человека содержится $1 \cdot 10^{-5} \%$ (масс.) хрома.

Биологическая активность хрома объясняется его способностью образовывать многочисленные комплексные соединения. Попадая в организм, его ионы связываются с фосфатными группами нуклеиновых кислот или функциональными центрами белков. Имеются данные о том, что в организме свободами- хром может оказывать канцерогенное действие. Обнаружена определенная корреляция между содержанием хрома в почве и частотой заболевания раком желудка у населения в данном районе. Полагают, что причиной этого может быть изменение активностей металлоферментов в результате обмена с проникающим в организм хромом. Изменение активностей некоторых ферментов крови в настоящее время положено в основу диагностики раковых заболеваний.

Изотоп ^{51}Cr используется для внутритканевой терапии, для диагностики заболеваний крови и желудочно-кишечных кровотечений. Он широко применяется при исследовании продолжительности жизни эритроцитов, важном в диагностике анемий, сканировании селезенки и других гематологических исследованиях.

Хром и молибден входят в состав кобальтохромовых сплавов, нержавеющей хромоникелевых сталей, а Cr_2O_3 - полировочных паст, широко используемых в ортопедической стоматологии.

Хотя металлический хром не токсичен, все хромовые кислоты и их соли, а также оксид хрома (VI) ядовиты: они поражают кожу, дыхательные пути, вызывают воспаление глаз. Смертельная доза $K_2Cr_2O_7$ - 0,25-0,3 г.

Молибден (Mo). В организме человека содержится $1 \cdot 10^{-5} \%$ (масс.) молибдена. В биологических системах он обнаружен в виде Mo^{+5} , Mo^{+6} и реже Mo^{+3} , Mo^{+4} . Возможно, это разнообразие форм существования а явилось причиной того, что этот самый тяжелый биометалл используется наряду с легкими элементами для построения живых организмов. Физиологическая и патологическая роль молибдена в настоящее время еще только изучается. Однако, его влияние на различные процессы в организме (рост, развитие, воспроизводство, болезни) несомненно.

Молибден входит в состав ряда ферментов, например, ксантиноксидазы. Если в пище мало молибдена, то этот фермент образуется в недостаточном количестве, на что болезненно реагирует организм. При его избытке в пище также нарушается обмен веществ. Ксантиноксидаза ускоряет азотистый обмен в организме, в частности, пуриновый. В результате распада пуринов образуется молочная кислота. Если этой кислоты очень много, то почки не успевают выводить ее из организма и в суставах и мышечных сухожилиях скапливаются растворимые в ней соли. Появляется боль в суставах, начинается так называемая молибденовая подагра.

На примере молибдена можно проследить связь и взаимовлияние металлической активности микроэлементов. Повышенная его концентрация приводит к уменьшению концентрации меди и кобальта. Он совместно с медью участвует в обмене гормонов. Непосредственное взаимодействие молибдена с медью может приводить к образованию в желудочно-кишечном тракте нерастворимого соединения CuMoQ_4 . Антагонизм молибдена и меди используется и в терапевтической практике: его токсическое действие снимается введением препаратов меди. Избыток молибдена в пище приводит к тому, что он начинает вытеснять медь из печени и фосфор из костей. С физиологической точки зрения органические соединения молибдена играют роль катализаторов во многих реакциях живых клеток.

Вольфрам (W). В организме человека содержится 10^{-6} - $10^{-7}\%$ (масс.) вольфрама. Наиболее велико его содержание в мозге. Кроме того, он концентрируется в печени и костях. его в организме изучена недостаточно.

7. Биологическая роль элементов VII Б группы и применениих соединений.

Марганец (Mn). В организме человека содержится $1 \cdot 10^{-3} \%$ (масс.) марганца.

Больше всего марганца содержится в мышцах, головном мозге, почках, селезенке, костях и т. д. Суточная потребность человека в нем около 6 мг. Дети нуждаются в больших количествах этого элемента, так как он способствует нормальному развитию и росту.

Из пищевых продуктов особенно богаты им красная свекла, помидоры, соя, горох, картофель.

Марганец принадлежит к числу немногих элементов, способных существовать в восьми различных состояниях окисления, однако в биологических системах реализуются только два: Mn^{2+} и Mn^{3+} иногда Mn^{4+} . Вероятность образования и существования в организме анионных форм марганца практически незначительна из-за очень широко выраженных их окислительных свойств. Mn^{2+} предпочитает в качестве лигандов сравнительно слабые доноры, например карбоксильную и фосфатную группы. Mn^{2+} ввиду сходства с Mg^{2+} может заменять его в комплексах с ДНК. Многие комплексы Mn^{3+} , например $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ - оксалатный, вполне устойчивы.

Важнейшие соединения марганца и их характеристика представлены в таблице 9.

По мере роста СО у соединений марганца усиливаются кислотные и окислительные свойства.

Соли Mn^{+2} имеют светлорозовую окраску, образует кристаллогидраты, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при диссоциации образует аквакомплексы: $(\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6)$. Большинство солей растворимы в воде. В окислительно-восстановительных реакциях ионы Mn^{+2} выступают в роли восстановителя, окисляясь до перманганат- иона в кислой среде:



Таблица 23

Характеристика соединений марганца.

Степень окисления	Оксиды	Гидроксиды	Соли
+2	MnO – основной оксид.	$\text{Mn}(\text{OH})_2$ – основание, слабое, малорастворимое, неустойчивое.	MnCl_2 , MnSO_4 в ОВ реакциях, восстановители.
+4	MnO_2 – амфотерный оксид в ОВ реакциях чаще окислитель.	$\text{Mn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{MnO}_3)$ амфотерный гидроксид.	CaMnO_3
+6	–	H_2MnO_4 – нестойкая кислота.	K_2MnO_4 – окислитель.
+7	Mn_2O_7 – кислотный оксид.	HMnO_4 – кислота.	KMnO_4 – сильный окислитель.

Данная реакция используется в аналитической практике как качественная на ион Mn^{+2} так как сопровождается появлением малиновой окраски MnO_4 -иона. Диоксид марганца MnO_2 нерастворим в воде. Обладает амфотерными свойствами, однако, и основная и кислотная функция выражены у него слабо. Этот оксид проявляет не только кислотно-основную, но и окислительно-восстановительную двойственность. В кислой среде он выступает в роли сильного окислителя: $MnO_2 + HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$

При взаимодействии с более сильными окислителями он выступает в роли восстановителя, окисляясь до Mn^{+6} или Mn^{+7} . Например,



Соединения Mn^{+7} -сильные окислители, например $KMnO_4$. В зависимости от среды возможны следующие направления восстановления MnO_4 (Таблица 10).

Таблица №10

Восстановление MnO_4 в зависимости от среды.		
Среда.	Реакция	$E^0, В$
Кислая	$MnO_4 + OH + 5e^- \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$ малиновый бесцветный.	1,58
Нейтральная и слабо-щелочная	$MnO_4 + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH$ малиновый бурый.	1,23
Сильно щелочная	$MnO_4 + e^- \rightarrow MnO_4^-$ малиновый зеленый	0,56

На способности перманганат-иона в кислой среде изменить малиновую окраску до бесцветной в присутствии восстановителя, основан метод объемного анализа - перманганатометрия.

В медицине перманганат калия применяется как антисептическое средство в водных растворах различных концентраций: от 0,01 до 0,5 % для промывания ран, в стоматологической и гинекологической практике, 2,5 % раствора как прижигающее, подсушивающее средство. Соли марганца используют при нарушении процессов кроветворения, а также для лечения атеросклероза.

По биологическим свойствам марганец жизненно необходимый микроэлемент. Он накапливается в трубчатых костях, печени, в легких, мышцах, нервной ткани, в крови. В организме человека он встречается в двух составах: Mn^{+2} и Mn^{+3} . Координационное число его в биологических комплексных соединениях равно 6. В организм марганец попадает с растительной пищей. Суточная потребность 3-6 мг. Доказано участие марганца в важных физиологических процессах: кроветворении, окостенении, росте и развитии, в белковом и жировом обмене, тканевом дыхании, иммунитете. Mn тормозит развитие атеросклероза. Свое влияние на эти функции организма марганец проявляет через связи с ферментами, гормонами и витаминами. Так, марганец входит в состав ферментов, либо служит их, активатором. Доказано влияние марганца на функцию мозгового вещества надпочечников. Установлено его влияние на синтез витамина B_1 и аскорбиновой кислоты. Изучается влияние марганца на регуляцию артериального давления. Он снижает уровень сахара и липидов в крови. Избыточное поступление марганца в организм вызывает

профессиональные заболевания, например марганцовые нейроинтоксикации. Вдыхание пыли марганца вызывает поражение легких, он накапливается также в поджелудочной железе

Этот элемент благотворно влияет на рост и развитие, процессы размножения и клеточное деление, окислительное фосфорилирование в тканях печени, усиливает действие гормонов (инсулина и др.). Фотосинтез во многих растениях невозможен в его отсутствии. В крови человека и большинства животных содержится около 0,02 мг/л марганца. Он в сочетании с железом, медью и кобальтом влияет на процессы кроветворения, ускоряет образование антител, нейтрализующих вредное действие чужеродных белков. Марганец снижает содержание сахара в крови и благоприятно влияет на состояние больных диабетом. Кроме того, он оказывает липотропное действие и тормозит развитие атеросклероза, необходим для активации ряда ферментов, например дегидрогеназ и декарбоксилазы.

Без ферментов, содержащих марганец, невозможны специфические метаболические процессы, например, образование мочи. Марганец входит в состав таких ферментов, как аргиназы, фосфотрансферазы, в качестве незаменимого металлокомпонента. Металлоферменты, содержащие марганец, катализируют как гидролитические, так и окислительно-восстановительные процессы.

При его участии в организме синтезируется аскорбиновая кислота (витамин С).

Марганец играет значительную роль в обмене веществ. Он влияет на обмен витаминов В, и Е. Принимает участие в белковом (повышает распад тканевых белков, понижает отложение жира в организме) и минеральном (способствует усвоению фосфора, кальция, йода) обмене. Его недостаток в рационе может вызвать патологическое ожирение и нарушение процесса, окостенения, способствует возникновению эндемического зоба, так как участвует в синтезе гормонов щитовидной железы.

Избыточное количество марганца действует как ад, вызывая различные расстройства нервной системы.

В медицине применяются следующие соли марганца;

Калия перманганат $KMnO_4$ (Kalii permanganas) - наиболее важное соединение марганца.

Он образует пурпурно-красные призматические кристаллы, легко растворимые в воде. Его применяют в качестве дезинфицирующего средства в виде 2-5% раствора для смазывания и примочек язвенных и обожженных: мест, как кровоостанавливающее средство. Более слабые растворы его используются для полоскания рта и горла, для спринцеваний при гинекологических и урологических заболеваниях, а также для промывания желудка при отравлениях опиумом, морфином, фосфором. Дезинфицирующие свойства раствора $KMnO_4$ обусловлены его высокой окислительной способностью, которая сильно зависит от рН среды. На применении $KMnO_4$ в качестве рабочего раствора основан метод перманганометрии, широко применяемый в медицине для количественного определения лекарственных препаратов (например, перекиси водорода, сульфата железа и др.), а также в лабораторно-клиническом анализе для определения кальция в крови и желчи. Имеются сведения о защитном действии внутривенного введения перманганата калия при укусе паука каракурта.

Марганца сульфат $MnSO_4$ применяется для лечения атеросклероза. Оказалось, что у больных уменьшились явления атеросклероза сосудов и нормализовалось содержание холестерина в крови. Используется также для лечения анемии, связанной с беременностью и родами.

Марганца хлорид $MnCl_2$ оказывает влияние на состояние центральной нервной системы, в зависимости от концентрации он возбуждает или угнетает ее. Совместно с $CuSO_4$ и $CoSO_4$ используется при функциональных маточных кровотечениях.

Технеций и рений - их биологическая роль в настоящее время не выяснена.

8. Биологическая роль элементов VIII Б группы и применение их соединений.

Железо (Fe). В организме человека содержится $1 \cdot 10^{-5}$ % (масс.) железа. Это - жизненно важный и наиболее распространенный в организмах элемент из группы переходных металлов. В организме человека содержится не более 5 г железа, суточная потребность составляет 15-20 мг. Оно входит в состав многих металлопротеинов, которые переносят его в организме, катализируют многочисленные окислительно-восстановительные процессы, образуют системы, обратимо присоединяющие молекулярный кислород. Железосодержащими металлоферментами являются различные дыхательные ферменты: цитохромы, пероксидаза и каталаза.

Цитохромы содержат в восстановленном состоянии двухвалентное, а в окисленном - трехвалентное железо. На переходе от одной степени окисления к другой и основана каталитическая функция этих веществ в процессе окисления составных частей пищи в организме.

Пероксидаза катализирует реакции окисления различных субстратов перепишью водорода.

Каталаза катализирует реакцию распада перекиси водорода с выделением молекулярного кислорода.

В организме человека железо встречается в виде двух катионов: Fe^{2+} и Fe^{3+} . Оно, в основном, входит в состав гемоглобина, содержащегося в эритроцитах (80% от общего количества). Кроме того, в организме существует депонированное (запасное) железо в виде высокомолекулярного железосодержащего белка (ферритина), находящегося в клетках печени и селезенки. Клеточный фонд железа представляет железо клеточных ферментов дыхания, а в мышцах - железо гемоглобина.

Обмен железа между плазмой крови и лимфой происходит при помощи транспортного белка (трансферрина). Одна его молекула связывает два атома железа. Основной путь его таков: железо плазмы-железо эритроцитов - гемолиз - железо плазмы.

Гемоглобиновый фонд железа в организме высших животных приближается к содержанию основных катионов, В живых организмах оно не встречается в свободном ионном состоянии, всегда входит

Ионы железа имеют небольшие размеры: Fe^{2+} -0,083 нм и 0,067 нм. Поэтому они легко входят в «окна» порфириновых макроциклов, разнообразных протеиновых систем.

Замещенные порфины или порфирины, образуют разнообразные биологически важные комплексы. Порфин может образовывать координационные связи с ионами металла, роль доноров выполняют четыре атома азота. При комплексообразовании с металлом происходит замещение двух указанных на рисунке протонов, которые связаны с атомами азота. Комплексы, полученные с участием порфина, называются *порфиринами*. Из них наиболее важным является гем, который содержит атом Fe (II).

Молекула железосодержащего белка гемоглобина, переносчика кислорода в крови, состоит из четырех белковых цепей, свернутых в неплотный клубок. В складках каждой цепи имеется молекула гема. Особенность его в том, что атом железа в нем находится в центре плоскости координированных вокруг него атомов азота. При реакции молекулы кислорода с атомом железа гем образует *оксигемоглобин*. В

благоприятных условиях кислород отделяется от железа. В легких гемоглобин захватывает кислород, а в тканях его высвобождает и он участвует в химических процессах, протекающих в клетках.

Недостаточное количество железа в пище человека приводит к снижению содержания гемоглобина в крови и к заболеваниям, вызываемым обеднением крови железом - анемиям. Недостаток гемоглобина затрудняет перенос кислорода кровью, появляются слабость и сонливость, так как клетки организма лишаются возможности выделять энергию.

При анемии резко снижается количество эритроцитов и гемоглобина в единице объема крови, что проявляется повышенной утомляемостью, выпадением волос, ломкостью ногтей, сердечной недостаточностью, расстройством пищеварения.

При потере крови потребность в железе превышает его поступление в организм с пищей. При внутривенных инъекциях железо вводят в виде аскорбата, цитрата или коллоидных комплексов с углеводами, то есть в виде слабо ионизированных соединений.

Необходимо отметить, что концентрация железа в организме зависит не только от его содержания, но и от способности организма связывать железо. Избыток железа (не связанного в организме в биоккомплексы) в ежедневном рационе может привести к нарушению деятельности сердечно-сосудистой системы, печени, лёгких.

В медицине широко применяются соли-железа (II).

Железа сульфат (Ferrosi sulfas) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ - кристаллы бледно-зеленого цвета, желтеющие при длительном хранении на воздухе. Он используется при лечении анемии, зависящей от дефицита железа в организме, а также при слабости и истощении организма. Для этой же цели употребляются *восстановительное железо Fe (Ferrum reductum)* и *железа карбонат $FeCO_3$* .

Из солей железа (III) широко используется железа хлорид *$FeCl_3 \cdot 6H_2O$* . Это соединение бурого цвета, хорошо растворимо в воде и легко гидролизуется. Железа (III) хлорид - довольно сильный окислитель. Он применяется в медицине как дезинфицирующее и кровоостанавливающее средство. Используется также раствор железа хлорида, содержащий 20% железа, или сироп алоэ с железом (*Siropus Aloes cum ferro*), который назначается при гипохромных анемиях.

Ряд солей железа применяют при анализе лекарств.

Кобальт (Co). В земной коре его очень мало. В организме человека содержится $1 \cdot 10^{-5}$ % (масс.) кобальта.

Катион Co^{2+} входит в состав важных белковых молекул, активизирует действие ряда ферментов (карбоангидраза, карбоксипепсидаза и др.). Ферменты, содержащие кобальт, участвуют в синтезе ДНК и метаболизме аминокислот.

Соединения кобальта (и меди) занимают второе место, после соединений железа, по значению в качестве катализаторов окислительно-восстановительных процессов в организме. Они принимают участие в синтезе гемоглобина.

Комплексные соединения кобальта в организме значительно повышают активность основного обмена, активизируют синтез мышечных белков и увеличивают количество гемоглобина и форменных элементов крови, а в органах и тканях — количество витаминов и железа. Доказано, что при злокачественном малокровии резко уменьшается число эритроцитов, снижается гемоглобин, развивается болезнь со смертельным исходом. Установлено, что употребление в пищу сырой печени задерживает развитие

малокровия. После многолетних поисков из печени было выделено вещество, способствующее появлению красных кровяных шариков. Это витамин В₁₂. Кобальт в степени окисления +3 является центральным атомом витамина В₁₂ и играет в нем важную биохимическую роль, которая связана с кроветворением.

Суточная потребность организма в кобальте составляет около 0,001 мг. В витамине В₁₂ его содержится 4,0%. Значительный недостаток этого витамина в организме вызывает злокачественную анемию. Полагают, что дефицит кобальта в тканях снижает способность организма защищаться от различных инфекций.

Считают, что организм человека реагирует на недостаток кобальта в меньшей степени, чем на недостаток других элементов. Эффективная концентрация кобальта, как и других элементов, зависит от того, в каком виде этот элемент содержится в организме - в виде соля или комплексного соединения. Так, для создания необходимой для организма его концентрации путем введения в него вместо витамина В₁₂, окажем, соли хлорида кобальта (CoCl₂), потребовалось бы последнего в 50 000 раз больше.

Повышенная концентрация кобальта токсична,

Кобальт в виде комплексных соединений - препаратов «Коамид» (Coamidum) и «Цианокобаламин» (Cyanocobalaminum), или витамин В₁₂, используется для лечения заболеваний крови - анемия, для улучшения синтеза гемоглобина и усвоения препаратов железа. Препарат «Коамид» - комплексное соединение хлорида кобальта (II) с амидом никотиновой кислоты- способствует более быстрому заживанию закрытых переломов, тормозит рост саркомы. В виде глюконата кобальт входит в состав железосодержащего препарата «Ферковен» (Fercovenum). Препарат Co-30, содержащий Co²⁺ с координированными молекулами аминокислоты (метионин), рекомендуется при лучевых поражениях, как эффективное средство, стимулирующее костномозговое кроветворение.

В ортопедической стоматологии кобальт применяется в виде хромокобальтовых сплавов (до 64% Co), так как они имеют высокие противокоррозионные свойства. Ода обладают хорошей текучестью, дают малую усадку, хорошо куются и штампуются.

Радиоактивный изотоп ⁶⁰Co получают бомбардировкой изотопа ⁵⁹Co тепловыми нейтронами. Он используется в качестве гамма- лучей, так как дает наиболее однородное излучение. Широко используется в области радиохимических исследований и в медицине.

Кобальт применяется для радиационной очистки дезинфекции воды, стерилизации без нагревания ряда медикаментов, перевязочных материалов, пищевых продуктов и других объектов, не допускающих повышения их температуры. Сейчас для облучения пораженных раком тканей применяют радиоактивный изотоп ⁶⁰Co. Используемое количество ⁶⁰Co соответствует по своей активности 400 г радия. Именно высокая активность позволяет лечить опухоли, расположенные в глубине организма больного. Кроме того, не опасны длительные вредные воздействия, так как в организме изотоп ⁶⁰Co подвергается быстрому распаду.

В качестве излучателей применяются радиоактивные аппликаторы и иглы, с помощью которых успешно лечат рак кожи, катаракты (помутнение хрусталика) и другие заболевания. Введенные в пораженные ткани иглы, создавая необходимую дозу облучения, убивают злокачественные клетки, не затрагивая здоровые. Иглы могут быть достаточно длинными, а радиоактивный препарат размещаться только у острия. Таким способом может быть достигнуто местное облучение тканей, расположенных не только у поверхности, но и на достаточной глубине:

Изотоп ^{60}Co используется для контроля уровня растворов в аппаратах, работающих при высоких температурах и давлениях.

Никель (Ni). В организме человека содержится $1 \cdot 10^{-6} \%$ (масс.) никеля. Он концентрируется в печени, почках, поджелудочной железе и гипофизе. Никель входит в состав некоторых ферментов, например, аргиназы. Имеются сведения о стимулировании солями никеля синтеза аминокислот, содержащих серу. Доказано благоприятное влияние соединений никеля на образование гемоглобина. У инфекционных больных он нормализует содержание гемоглобина. Соли никеля у здоровых людей ускоряют регенерацию белков плазмы крови. Содержание его в крови человека зависит от возраста. У альбиносов количество никеля в организме повышено.

Доказано, что никель совместно с марганцем, кобальтом, железом и другими участвует в малоспецифическом активировании ферментативных реакций гидролиза, реакций с участием карбоксильной группы.

В медицинской практике никелем покрывают хирургические инструменты. Различные сорта нержавеющей стали содержат 10 - 30% никеля, они обладают высокими противокоррозионными свойствами и хорошими механическими качествами. Нержавеющая сталь, используемая для зубных протезов, содержит 8-24% никеля. Этот элемент, введенный в состав золотого сплава (5-10%), заменяет платину.

Соли никеля являются антисептиками, они не токсичны для человека и животных.

Платина (Pt). Роль платиновых металлов в организме изучена недостаточно, хотя известно, что некоторые комплексные соединения металлов этой группы обладают противораковой активностью. В качестве противораковых препаратов можно использовать только электронейтральные частицы (молекулы). Катионные комплексы высокотоксичны (отравляют почечную систему). Анионные же комплексы легко реагируют со многими типами белков, поэтому малоэффективны. Противораковой активностью к некоторым формам рака обладают комплексы платины (II).

Синтез и клинические испытания нового класса противораковых препаратов на основе координационных соединений платины начались с открытия в 1969 г. противораковой активности иве диаминдихлорида платины (II). В настоящее время широко развиваются исследования по изучению взаимосвязей между структурой комплексных соединений платины и их противораковой активностью. Изучен механизм противоопухолевого действия комплексных соединений платины. С помощью меченых атомов было показано, что в основе противоопухолевой активности платинового препарата лежит взаимодействие этого соединения с нуклеиновыми кислотами, приводящее к замедлению (ингибированию) синтеза ДНК, содержащих «раковые последовательности нуклеидов» (раковые гены), ответственные за синтез опухолевых клеток.

Из платины и ее сплавов изготавливают хирургические инструменты, которые не окисляясь, стерилизуются в пламени спиртовой горелки; это преимущество особенно ценно при работе в полевых условиях.

В зубопротезной технике из платины изготавливают кламмеры, штифты, коронки, мостовидные протезы различных конструкций, вкладки, дуговые протезы. Широко используются также золото-платиновые сплавы (например, Au-75%, Pt-4,15%, Ag- 8,35%, Cu-12,5%; Au-60%, Pt-20%, Ag-5%, Cu-15%).

Из платиноиридиевых сплавов изготавливают электрические стимуляторы сердечной деятельности. Электроды с платиноиридиевыми зажимами вживляют в сердце больного стенокардией. В теле больного находится приемник, с которым соединены электроды. Снаружи, например в кармане больного, находится генератор с кольцевой антенной, которая крепится на теле напротив приемника. При наступлении приступа стенокардии больной включает генератор. В кольцевую антенну поступают импульсы, которые передаются в приемник, а от него - на платиноиридиевые электроды. Они передают импульсы та нервы и заставляют сердце биться активнее. При остановке сердца делают надрез ключичной вены, вводят в нее соединенный с генератором электрод и через несколько минут сердце вновь начинает работать.

В медицине используются изотопы палладия (^{103}Pd), иридия (^{192}Ir) для терапии злокачественных опухолей.

Вопросы:

1. Дайте характеристику биологической роли элементов IB, II Б, III Б, IV Б группы.
2. Где применяется соединения IB, II Б, III Б, IV Б, V Б, VI Б, VIIБ, VIIIБ группы.
3. Дайте характеристику биологической роли элементов V Б, VI Б, VIIБ, VIIIБ группы.
4. Где применяется соединения V Б, VI Б, VIIБ, VIIIБ группы.
5. Значимость темы.

Лекция № 6.

Тема: Биологическая роль p-элементов периодической системы Д.И.Менделеева и применение их соединений.

План:

1. **Общая характеристика p - элементов.**
2. **Биологическая роль элементов IIIA группы и применение их соединений .**
3. **Биологическая роль элементов IVA группы и применение их соединений.**
4. **Биологическая роль элементов VA группы и применение их соединения.**
5. **Биологическая роль элементов VIA группы в применение их соединений.**
6. **Биологическая роль элементов VII A групп и применение их соединений.**

1. **Общая характеристика p - элементов.**

К р-блоку относятся элементы главных подгрупп III-VIII групп периодической системы. У элементов III группы появляется первый р-электрон и начинается последовательное заполнение р-подуровня, заканчивающееся у элементов VIII группы - инертных газов.

Свойства р-элементов, если их рассмотреть как вдоль периода, так и вниз по подгруппе, изменяются часто неравномерно. Это вызвано строением электронных уровней и подуровней этих элементов. По периоду заметно стремление р-подуровня быть незаполненным, или заполненным наполовину, или же заполненным полностью. Так, у таллия в водных растворах известно одновалентное состояние. Наполовину законченный р-подуровень у азота и нижестоящих элементов приводит к заметному различию в свойствах, по сравнению с кислородом и нижестоящими элементами, имеющими уже одну пару спаренных электронов на р-подуровне. У инертных газов р-подуровень полностью заполнен: это согласуется с их чрезвычайно высокой устойчивостью.

При переходе вниз по подгруппам на свойства элементов и их соединений оказывает влияние как появление новых подуровней на одном уровне, так и заполнение внутренних подуровней. Элементы 2-го периода резко отличаются от нижележащих элементов. Причина этого заключена в том, что у элементов 3-го периода имеется свободный d-подуровень, способный принимать электроны с р-подуровня при их распаривании. У элементов 4-го периода на предвнешнем 3-м уровне появляется заполненный 3d-подуровень, что приводит к их заметному отличию от элементов 3-го периода. Точно так же скрывается наличие заполненного 4f-подуровня на 3-м снаружи уровне у элементов 6 периода. Заполнение 3d и 4f-подуровней приводит к немонотонному изменению радиусов атомов и энергий ионизации в группах р-элементов (см, табл. 11), которое получило название вторичной периодичности.

В подгруппах р-элементов с увеличением порядкового номера неметаллические свойства уменьшаются, а металлические увеличиваются. В периодах с увеличением порядкового номера эти свойства изменяются в обратном порядке.

Если в ПСЭ Д. И. Менделеева провести диагональ от бора к астату, то она условно разделит р-блок элементов на металлы, лежащие ниже и левее, и неметаллы, лежащие выше и правее диагонали. Элементы, лежащие на диагонали, а также прилегающие к ней - германий, селен и полоний сочетают в себе как неметаллические свойства, так и свойства металлов.

Все р-элементы - металлы, кроме висмута а также германий, мышьяк, сурьма и теллур являются амфотерными. Их гидроксиды проявляют как основное, так и кислотные свойства.

Диагональное сходство элементов обусловлено увеличением энергии ионизации по периоду слева направо; а в группе снизу вверх. Это приводит к тому, что в диагональном направлении в периодической системе будут вводиться атомы с примерно близкими энергиями ионизации, что, в свою очередь, приводит к сходству элементов к. их соединений по физическим и химическим свойствам.

Из таблицы 11 хорошо видна вторичная периодичность в изменении радиуса атома и потенциала ионизации. Для всех элементов, кроме таллия, характерна степень окисления 3^+ . Координационное число бора (III) равно 4 или 3, что соответствует Sp^3 или Sp^2 - гибридизации его валентных орбиталей. Атомы алюминия в большинстве своих соединений находятся в состоянии Sp^3 и Sp^3d^2 -гибридизации. Координационные числа алюминия равны 6 и 4.

Таблица №11

Показатель	⁵ B 10,81	¹³ Al 26,98	³¹ Ga 69,72	⁴⁹ In 114,82	⁸¹ Tl 204,37
Валентные электроны	2S ² 2p ¹	3S ² 3p ¹	4S ² 4p ¹	5S ² 5p ¹	6S ² 6p ¹
Радиус атома, нм	0,089	0,143	0,139	0,166	0,170
Радиус иона Э ³⁺ , нм	0,020	0,057	0,062	0,092	0,105
Потенциал ионизации В, эВ.	8,296	5,984	6,00	5,785	6,106
Стандартный электронный потенциал, В	-	-1,66	0,52	-0,32	-0,34
Относительная электроотрицательность, ЭО.	2,0	1,5	1,6	1,5	1,4

Как видно из данных таблицы 12, вторичная периодичность не оказывает влияния на монотонный характер изменения атомных радиусов в группе, d-сжатие проявляется лишь в сближении потенциалов ионизации галлия и кремния, а f-сжатие все же приводит к некоторому увеличению потенциала ионизации.

В группе убывает устойчивость соединений со степенью окисления 4⁺ и растет устойчивость соединений, в которых степень окисления равна 2⁺. Координационное число углерода равно 4 при Sp³, 3 - при Sp² и 2 – при Sp-гибридизации валентных орбиталей. Максимальное координационное число кремния равно 6 (Sp³d²-гибридизация), наиболее характерное координационное число - 4 (Sp³-гибридизация).

Таблица № 12

Показатель	⁶ C 12,011	¹⁴ Si 28,086	³² Ge 72,59	⁵⁰ Sn 118,69	⁸² Pb 207,19
Валентные электроны	2S ² 2p ²	3S ² 3p ²	4S ² 4p ²	5S ² 5p ²	6S ² 6p ²
Радиус атома, нм	0,077	0,117	0,139	0,158	0,174
Радиус иона Э ⁴⁺ , нм	(0,019)	0,039	0,044	0,067	0,076
Потенциал ионизации В, эВ.	11,26	8,15	8,13	7,34	7,41
Стандартный электронный потенциал, В	-	-	+0,25	-0,14	-0,13
Относительная электроотрицательность, ЭО.	2,5	1,8	1,7	1,7	1,6

Таблица №13

Показатель	⁶ C 12,011	¹⁴ Si 28,086	³² Ge 72,59	⁵⁰ Sn 118,69	⁸² Pb 207,19
Валентные электроны	2S ² 2p ²	3S ² 3p ²	4S ² 4p ²	5S ² 5p ²	6S ² 6p ²
Радиус атома, нм	0,077	0,117	0,139	0,158	0,174
Радиус иона Э ⁴⁺ , нм	(0,019)	0,039	0,044	0,067	0,076
Потенциал ионизации В, эВ.	11,26	8,15	8,13	7,34	7,41
Стандартный электронный потенциал, В	-	-	+0,25	-0,14	-0,13
Относительная электроотрицательность, ЭО.	2,5	1,8	1,7	1,7	1,6

начиная с VA группы и f-сжатие не *отзывает* влияния на характер изменения как атомных радиусов, так и потенциалов ионизации. В группе убывает устойчивость соединений со степенью окисления 5⁺ и

растет устойчивость соединений, в которых степень окисления равна 3+. Кроме того, атомы азота, фосфора и мышьяка могут проявлять степень окисления 3. Атом азота может находиться в состоянии sp^3 , sp^2 и sp -гибридизации, для атома фосфора возможны sp^3d^2 , sp гибридные валентных орбиталей.

Таблица № 14

Физические константы элементов VI A группы

Показатель	8O 15,9994	16S 32,064	34Se 78,96	52Te 127,60	84Po 210
Валентные электроны	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
Радиус атома, нм	0,073	0,104	0,116	0,141	-
Радиус иона Э^{4-} , нм	(0,009)	(0,029)	0,035	0,065	
Потенциал ионизации В, эВ.	13,614	10,357	9,75	9,01	8,43
Относительная электроотрицательность, ЭО.	3,5	2,5	2,0	1,9	1,9

Таблица № 15

Первыми элементами VIA и VIIA групп являются кислород и фтор, имеющие наибольшую

Физические константы элементов VII A группы

Показатель	9F 12,011	17Cl 28,086	35Br 72,59	53I 118,69	85At 207,19
Валентные электроны	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$	$6s^2 6p^5$
Радиус атома, нм	0,072	0,099	0,114	0,136	-
Радиус иона Э^{2-} , нм	(0,007)	(0,026)	0,039	0,050	-
Потенциал ионизации В, эВ.	17,42	13,01	11,84	10,44	-
Стандартный электронный потенциал, В.	+2,87	+1,36	+1,07	+0,54	-
Относительная электроотрицательность, ЭО.	4,0	3,0	2,8	2,4	-

электроотрицательность из всех известных элементов. Фтор в своих соединениях всегда находится в степени окисления -1, кислород почти во всех своих соединениях имеет степень окисления -2, исключения составляют фториды кислорода и пероксиды различных элементов. Вследствие весьма высокой электроотрицательности, в кислородных соединениях халькогены проявляют степени окисления 2^+ , 4^+ , 6^+ , а галогены, кроме фтора, - 1^+ , 3^+ , 5^+ , 7^+ .

2. Биологическая роль элементов IIIA группы и применение их соединений .

Бор (В). Он содержится в почве (в солончаках юга может достигать токсических концентраций), а также в речной и морской воде. В организме человека содержится $1 \cdot 10^{-5}$ % (масс.) бора, преимущественно в костях (50%) и меньше в мягких тканях.

Биологическая роль бора в организме изучена недостаточно. Известно, что его соединения оказывают влияние на процессы обмена веществ, угнетают активность некоторых ферментов, витаминов и гормонов, содержащих углеводные компоненты или гидроксильные группы. Бор выводится из организма через кишечник, и лишь незначительное количество выходит с мочой. Он в тканях связан, преимущественно, с углеводной фракцией, меньше с жировой.

Избыток бора в организме может вызывать тяжелое отравление. Например, опасная доза борной кислоты для детей 3 г, для взрослых —15-20 грамм.. При отравлении ею отмечаются явления гастроэнтерита, воспаление почек, печени, отек мозга.

Для медицинских целей используются следующие соединения бора..

Кислота борная (Acidum Boricum)H₃BO₃ наружное антисептическое средство (мазь и присыпка). Для полосканий, промывания, а также в виде глазных капель используются 1-2% растворы Спиртовые растворы (0,5%, 1%, 2%, 3%) применяют при ушных заболеваниях.

*Натрия тетраборат, или бора (Natrii tetraboras, borax) Na₂B₄O₇*10H₂O* - слабый антисептик.1 % и 2% растворы применяются для различных полосканий, промываний носа и т. д.

Мазь борная (Unguentum borici), или вазелин борный, назначают наружно как антисептическое средство. Линимент борно-цинковый, паста борно-цинко-нафталанная, паста Теймурова применяются наружно как дезинфицирующие, подсушивающие средства.

Алюминий (Al). В организме человека содержится $1 \cdot 10^5$ %(масс.) алюминия. Он является составной частью органов и тканей человека, принимает участие в построении эпителиальной и соединительной ткани. Наибольшее его количество содержится в головном мозге, легких, печени, селезенке, почках, костях, С возрастом увеличивается его содержание в легких и крови. Суточная потребность человека в алюминии - около 35-40 мг. В организме он содержится, в основном, в связанном с белками виде. Алюминий, поступая в организм, образует в желудке нерастворимые комплексы с фосфатами, вследствие чего в скелет поступает недостаточное количество фосфора. При его избытке наблюдаются изменения в скелете, подобные рахиту. В зависимости от дозы алюминий оказывает активирующее или ингибирующее воздействие на активность пищеварительных ферментов, на некоторые ферменты крови. При инфекционном артрите содержание алюминия в крови увеличивается в 5 раз; при эпилепсии повышается содержание меди и алюминия и снижается уровень серебра и марганца; при тяжелом течении вирусного гепатита увеличивается количество алюминия в крови; при нефропатии и токсикозе беременных оно уменьшается. У рабочих цветной металлургии, у лиц, занятых изготовлением металлических красок, производством алюминиевой пудры, добычей и плавкой бокситов и т. д, возникает заболевание *алюминоз*. При этом в легких из частиц алюминиевой пыли под влиянием тканевой жидкости, содержащей NaCl, образуются ионы Al³⁺, которые взаимодействуют с белками тканей. Возникают прочные, недиссоциирующие алюминиево-белковые соединения. Обмен клеток при этом резко нарушается. Поэтому предельно допустимая концентрация алюминия в воздухе рабочих помещений равна 2 мг/м³.

Алюминий и его соединения малодействительны фармакологически, так как растворимые его соли легко гидролизуются в водных растворах:



В зависимости от условий среды Al(OH)₃ выпадает в осадок или остается в виде коллоидного раствора, имеющего амфотерные свойства: он может быть электроположителен или электроотрицателен, поэтому способен в зависимости от условий среды адсорбировать те или иные ионизированные и коллоидальные вещества. На этом основано антисептическое и коагулирующее действие соединений алюминия.

Сильные концентрации препаратов алюминия оказывают раздражающее действие на слизистые оболочки или раны, небольшие - типичное вяжущее, подсушивающее и дезинфицирующее. При приеме внутрь препараты алюминия всасываются ограниченно, выделяются почками и кишечником.

В медицине нашли применение следующие соединения алюминия. *Алюминия оксид* Al_2O_3 , *копия алюмосиликат* $K_2*Al_2O_3*6SiO_2$, *каолин* $Al_2O_3*2SiO_2*2H_2O$ входят в состав различных цементов, паст для полировки, широко применяемых в стоматологической практике.

Алюминия оксид Al_2O_3 *калия алюмосиликат* $K_2*Al_2O_3*6SiO_2$, *каолин* $Al_2O_3*2SiO_2*2H_2O$ входят в состав различных цементов, паст для полировки широко применяемых в стоматологической практике.

Алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2*12H_2O$. Благодаря вяжущим свойствам еще в древности их применяли в Китае и на Ближнем Востоке в качестве лекарственного средства, в настоящее время вяжущего, противовоспалительного и кровоостанавливающего. Водный раствор квасцов употребляется при катарах слизистых оболочек, для ингаляций, спринцеваний, полосканий и т. д. Квасцы в смеси с танином в виде порошка применяются для вдвухания в нос, гортань, в виде карандаша - при трахоме.

Алюминия сульфат $Al_2(SO_4)_3*18H_2O$ используют для очистки воды, так как он дает при растворении в воде желатинообразный осадок $Al(OH)_3$. Он адсорбирует растворенные и суспендированные в воде загрязнения, которые удаляют после их оседания на дно резервуара.

Алюминия гидроксид (*Aluminii hydroxydum*, *Aluminium hydroxydatum*) $Al(OH)_3$ применяется внутрь как антацидное средство при повышенной кислотности желудочного сока, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки, острых и хронических гиперацидных гастритах и при пищевых отравлениях. Используется наружно как адсорбирующее и высушивающее средство при воспалительных заболеваниях кожи.

Белая глина, или каолин (*Bolus alba*, *Kaolinum*) - это силикат алюминия $Al_2O_3*2SiO_2*2H_2O$. Каолином называют особо чистый сорт глины. Применяется только в стерилизованном виде как абсорбирующее средство внутрь, наружно при ожогах, экземах и язвах.

Основной уксуснокислый алюминий $Al(OH)(CH_3COOH)_2$ 8% (раствор которого называется жидкостью Бурова), применяется при ушибах в качестве примочек, для компрессов и т. д.

Галлий (Ga), индий (In), таллий (Tl), Биологическая роль этих элементов в организме не изучена. Имеются лишь некоторые данные о том, что соединения галлия оказывают профилактическое и терапевтическое действие при инфекционных заболеваниях, что галлий обладает инертностью по отношению к живым организмам. Для большего терапевтического эффекта ртутных ламп их катод изготавливают из алюминиево-галлиевого сплава, что дает возможность получать излучение, более богатое голубым и красным светом. Радиоактивный изотоп галлия ^{72}Ga довольно устойчив (период полураспада - 14,2 ч), поэтому он применяется для диагностики раковых заболеваний. Хорошо поглощается опухолями хлорид галлия. Вводя в хлорид изотоп ^{72}Ga и фиксируя его излучение после введения в организм, можно судить о формах опухоли, ее размерах и изменениях. В сплавах для пломбирования зубов (4,0 - 80% Bi, 20-60% Sn, 0,5-8% Ga или 61,5% Bi, 37,2% Sn и 1,5% Ga) галлий заменяет ртуть. Сплавы Ga - Ag, Ga - Sn и Ga - Au можно применять для пломбирования зубов вместо амальгамы, так как они не токсичны.

Хотя индий и не токсичен для человека, не разрешено его применять в пищевой и фармацевтической промышленности. В малых дозах соединения индия стимулируют рост волос. Его сплавы применяются в зубоорачебной технике. Золотые и платиновые сплавы в стоматологии содержат 0,5-5% индия. Для зубных пломб применяют амальгаму, содержащую 5% индия. Легкоплавкие сплавы индия и галлия используются для неподвижных повязок при сложных переломах.

Таллий способен концентрироваться в растительных и животных организмах: табаке, винограде, свекле, в морских звездах; медузах и актиниях. В организме человека он накапливается в мозге и печени, меньше - в мышцах, коже,

семенниках и суставах. Дольше всего он задерживается в костях. Симптомами отравления таллием являются выпадение волос, потеря зрения, повышенная ломкость костей, расстройство пищеварения, нарушения психики. Он из организма выводится с мочой (72%) и калом (14%). Таллий и его соединения очень токсичны, особенно сульфаты Tl_2SO_4 , $Tl_2(SO_4)$ таллия (I) сульфат поражает нервную систему и желудочно-кишечный тракт. Токсичность сульфата таллия используется для временного удаления волос при грибковых заболеваниях.

Радиоактивный изотоп таллия ^{204}Tl используется для изготовления различных аппликаторов, металлических таллий - в люминесцентных лампах эритемального действия (получение загара с помощью ультрафиолетовых лучей, но не всего спектра, а не которой его части). Эти лучи оказывают не только общеукрепляющее, но и бактерицидное действие, поэтому для физиотерапии очень важны устройства, в которых ультрафиолетовое излучение преобразуется в излучение эритемального действия.

3. Биологическая роль элементов IV A группы и применение их соединений.

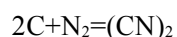
Углерод (C). В организм человека углерод поступает с продуктами питания растительного происхождения, а также с питьевой водой в виде карбонатов и бикарбонатов. Из организма он выделяется, в основном, с выдыхаемым воздухом (около 90% углерода поступающего в организм ежедневно с естественными продуктами питания). Углерод - один из важнейших макробиогенных элементов. В организме человека содержится 20,2% (масс.) углерода. Он входит в состав белков (около 52%), в молекулы ДНК и РНК (около 37%), ферментов, гормонов, витаминов, В то же время при длительном поступлении в легкие угольной пыли возникает заболевание антракоз. При выраженном антракозе происходит раздражение ткани, а также блокада пылевыми частицами лимфатической системы легких с нарушением тока лимфы.

Рассмотрим действие на организм человека оксидов углерода CO и CO₂. За сутки взрослый человек выдыхает около 0,5 м³ CO₂. Содержание CO₂ в воздухе до 3% не оказывает вредного влияния, однако уже при 10% концентрации CO₂ наступает смерть. Диоксид углерода вместе с парши воды в атмосфере сильно поглощают инфракрасное излучение и оказывают влияние на климат всей планеты.

Молекулы CO имеют невысокую реакционную способность. Гемоглобин, являющийся переносчиком кислорода в организме человека, при связывании с CO утрачивает способность соединяться с кислородом и быть его переносчиком. Кроме того, CO может прочно связываться с атомом железа в молекуле гемоглобина, образуя карбоксигемоглобин (COHb), причем способность CO связываться с гемоглобином крови человека в 210 раз выше, чем у O₂. В связи с этим, даже небольшое количество CO лишает активности значительную часть гемоглобина крови, которая перестает обеспечивать организм кислородом. Если человек дышит в течение нескольких часов воздухом, содержащим 0,1% CO, то поглощаемое им количество CO превращает 60% гемоглобина в COHb, то есть при этом на 60% снижается нормальная способность крови переносить кислород. Это вызывает более интенсивную работу сердца для обеспечения организма достаточным количеством кислорода. Поэтому постоянное вдыхание CO часто приводит к возникновению различных сердечно-сосудистых расстройств. Табачный дым содержит 0,5-1% CO и оказывает вредное воздействие на организм курильщика. Предельно допустимая концентрация CO в воздухе - 0,02 мг/л. При отравлении CO рекомендуется вдыхание чистого

воздуха, а также согревание тела и искусственное дыхание, то есть ускорение окисления CO до практически инертного и менее вредного CO₂.

Соединяясь с азотом, углерод образует соединение дициан (CN)₂.



Дициан - сильно ядовитый газ. Если реакция протекает в присутствии аммиака, то образуется цианисто-водородная (синильная) кислота HCN - один из самых сильных ядов. Она взаимодействует с дыхательным ферментом, содержащим трехвалентное железо, с которым образует прочное комплексное соединение. В результате тканевое дыхание останавливается, несмотря на то, что (кровь, омывающая ткани, содержит большое количество кислорода. Клетки мозга, управляющие дыханием, исключительно чувствительны к этому эффекту. Смерть наступает мгновенно в результате паралича этого нервного центра. Отмечается профессиональное отравление синильной кислотой (симптомы: головная боль, рвота, сердцебиение и судороги).

Роданид-ион SCN входит в состав крови и, прежде всего, слюны. Его ионы угнетают способность щитовидной железы вырабатывать гормоны и снижают желудочную секрецию.

Углерод в виде активированного угля (порошка и таблетки) применяется внутрь при желудочно-кишечных заболеваниях, метеоризме, как противоядие при отравлениях алкалоидами, животными ядами, солями тяжелых металлов, бактериальными токсинами и т. д.

Кремний (Si). Несмотря на небольшую распространенность в земной коре, в живых организмах он встречается в ничтожных количествах, в основном, в виде кремниевой кислоты. В организм человека с пищей в сутки поступает около 3,5 мг, причем его больше в вегетарианском рационе. Кроме того, около 15 мг кремния в сутки поступает через легкие с воздухом, содержащим кремниевую пыль.

Кремний найден в крови, костях, волосах, тканях кожи, хрусталике глаза и др. Он влияет на образование соединительнотканых и эпителиальных образований в организме. С возрастом его количество в крови увеличивается. При хроническом отравлении фтором резко уменьшается его содержание в костях.

Кремний, ближайший аналог углерода, вызывает ряд профессиональных заболеваний. У лиц, работающих в горнорудной, керамической промышленности, у каменотесов, шлифовальщиков, рабочих литейных цехов, при формовочных работах и т. д. в результате постоянного вдыхания пыли, содержащей SiO₂, развивается тяжелое заболевание силикоз.

Кристаллический SiO₂ - очень устойчив и химически не активен, но в результате механического разрушения происходит разрыв многих кислородных мостиков между атомами кремния и образуются свободные, активные радикалы. В организме человека кварцевая пылинка взаимодействует с водой, теряет свободные радикалы на изломах цепи, так как ненасыщенные атомы кислорода, соединяясь с водородными ионами, превращаются в гидроксид-ионы. Образовавшиеся на поверхности кристалликов SiO₂ силановые группы (SiOH) могут обладать как слабокислыми, так и слабоосновными свойствами. Кварцевая пылинка приобретает свойства, близкие к биологическим полиэлектролитам-белкам. Гидратированный кремний, возникающий на пылевой частице, реагирует с аминокруппами белков (чаще с глобулинами). Это приводит к деструкции тканевых белков и появляется начальная фаза развития силикоза, затем поражаются бронхи, изменяется плевра, сосуды легких, активность ряда ферментных си-

стем, в лимфатических узлах лимфоидная ткань постепенно замещается соединительной, что приводит к постепенному выключению и далее к гибели основного защитного аппарата легких.

Кварцевое стекло получают из расплавленного кремнезема. Оно пропускает ультрафиолетовые лучи, которые обычное стекло задерживает. Поэтому его используют в ртутных лампах для облучения больных ультрафиолетовыми лучами.

Германий (Ge). Он содержится в почве, каменном угле, природных водах, в организмах растений и животных.

В большинстве растений его концентрация составляет 0,0015 - 10,002%, а в трубчатых грибах - в 50-100 раз больше; в женьшене, чайном листе, алоэ, бамбуке, хлорелле, чесноке - 0,02-0,07%. Эти растения употребляются в пищу, используются как лекарственное сырье. Они издавна применяются в китайской и тибетской медицине. В тех местах, где население употребляет в пищу много чеснока, особенно на Востоке, раковые заболевания встречаются несколько реже. Поэтому растения, богатые германием (трубчатые грибы, лишайник и др.), народная медицина использует как противораковые средства.

Германий найден во всех тканях человека. В организме человека содержится $1 \cdot 10^{-6}$ % (масс.) германия. С пищей в организм человека его поступает около 1,5 мг в сутки. В живых организмах он образует водорастворимые и нетоксичные комплексные соединения.

В 1967 г. японским профессором К. Асаи с сотрудниками получено биологически активное водорастворимое органическое соединение германия $[\text{Ge}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_{0,15}]_n$, в котором каждый его атом связан с атомами кислорода и остатками пропионовой кислоты.

Этот препарат задерживает развитие некоторых злокачественных образований, препятствует появлению метастазов, понижает кровяное давление, действует как обезбаливающее средство и, в какой-то степени, защищает от радиоактивного излучения.

Уникальная способность германия улавливать электроны и другие отрицательно заряженные частицы, понижая тем самым электрический потенциал больных клеток, позволила использовать его при радиационном лечении злокачественных образований. Механизм радиозащитного действия заключается в том, что органические соединения германия прилипают к клеткам крови и эффективно нейтрализуют приближающиеся электроны и отрицательно заряженные ионы, защищая клетки крови от повреждений. Несколько позже такие противоопухолевые препараты получены в бывшем СССР и США.

Хотя с физиологической точки зрения соединения германия очень слабые яды, однако, доза 10 мг GeO_2 является токсичной.

Некоторые соединения германия, например GeO_2 , применяются для лечения прогрессирующей анемии.

Олово (Sn). Оно содержится во многих пищевых продуктах как животного, так и растительного происхождения, С пищей человек получает около 1 мг олова в сутки, при преобладании в пище консервированных продуктов это количество увеличивается до 38 мг. Олово, попавшее в организм, концентрируется в печени, почках, скелете и мышцах, крови» легких. В организме человека содержится $1 \cdot 10^{-4}$ % (масс.) олова.

Растворимые соединения олова малотоксичны для человека, за исключением очень ядовитых для нервной системы $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)$ и SnH_4 . Благодаря большой ковкости и пластичности, низкой температуре плавления, малой твердости, невысокой химической активности (устойчивости к атмосферной коррозии) и очень незначительной токсичности, металлическое олово применяют в производстве станиола (для упаковки пищевых продуктов, фармацевтических препаратов и т. д.), при изготовлении труб, коробок для фармацевтических препаратов.

Сплавы олова с серебром и золотом используют в зубоорачебной технике. В стоматологии олово также применяют для изготовления амальгам для металлических пломб. Оно входит в состав цементов и жидкостей для получения металлических пломб без ртути. Из него получают оловоорганические стекла, которые надежно защищают от рентгеновского облучения.

Свинец (Pb). В организме человека содержится $1 \cdot 10^{-6}\%$ (масс.) свинца, в основном, в скелете. Ежедневно с пищей человек потребляет 0,29 мг свинца. При попадании в пищеварительный тракт он и его соединения вызывают тяжелые отравления. Свинец даже в очень малых дозах накапливается в организме и его токсическое действие постепенно усиливается. Выделяется он очень медленно, поэтому при работе с ним следует строго соблюдать меры предосторожности.

Свинец образует очень прочные связи с серой в белках, что часто приводит к отравлению ферментов. При отравлении им на деснах появляются серые пятна, нарушаются функции нервной системы, ощущается боль во внутренних органах. Острое отравление приводит к тяжелым поражениям пищевода. У лиц, работающих со свинцом, его сплавами или соединениями, пылью, содержащей свинец, поражаются кожа и слизистые оболочки дыхательных путей, и вызывается хроническое отравление.

Свинец - яд для протоплазмы всех клеток организма. Симптомы отравления - слабость, малокровие, перерождение тканей печени и почек, головокружение, обморок, паралич, судороги. Возможна смерть. При попадании свинца в легкие происходит быстрое его всасывание на всем протяжении дыхательных путей, откуда он поступает в кровь. Из нее он быстро поглощается тканями и постепенно депонируется в печени, почках, мышцах, отчасти в селезенке, мозговой и костной ткани. В организме свинец значительно влияет на обменные процессы.

Огромную группу белковых веществ делят на протеины (простые белки) и протеиды (сложные). К протеинам относятся альбумины и глобулины. Альбумины - белки, хорошо растворимые в воде. Они содержатся в белке яйца (яичный альбумин), молоке (молочный), сыворотке крови (сывороточный). В крови и лимфатической системе свинец циркулирует в виде высокодисперсных коллоидальных альбуминатов или фосфатов.

Свинец по токсикологическим особенностям относится к группе тиоловых ядов, обладающих выраженным сродством к сульфгидрильным группам. Вступая во взаимодействие с серосодержащими белками, он образует альбуминат свинца. Реакция образования альбумината свинца обуславливает инактивацию иона свинца, однако блокада свинцом - SH-групп (в большинстве своем тиоферментов) существенно нарушает течение ряда обменных процессов.

Опасная доза свинца для взрослого человека - 30 - 60 г в пересчете на $Pb(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$. Предельно допустимая концентрация свинца в воздухе промышленных помещений - $0,01 \text{ мг/м}^3$.

Из металлического свинца изготавливают экранирующие устройства для поглощения излучений в радиохимии и рентгенотехнике, а также контейнеры, в которых перевозят и хранят радиоактивные вещества,

PbO (свинцовый глет) применяется в виде свинцового пластыря при гнойно-воспалительных заболеваниях кожи, фурункулах, карбункулах и др.; в растворах - при экземах, ожогах.

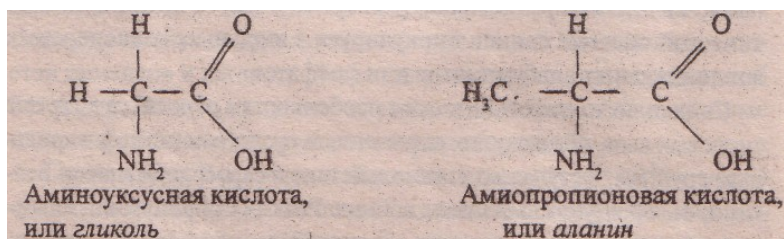
Свинца ацетат (Plumbi acetat) $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (свинцовый сахар) используется наружно при воспалительных заболеваниях кожи и слизистых оболочек, редко - внутрь при поносах, а также при легочном кровохаркании.

4. Биологическая роль элементов V А группы и применение их соединения.

Азот (N) - один из основных биогенных макроэлементов. Такие важные части клеток, как протоплазма и ядро, построены из белковых веществ. Белок не может существовать без азота, а без белка нет жизни.

Первичными же структурными элементами белков являются аминокислоты, само название которых говорит о том, что это азотсодержащие соединения.

В состав белков в среднем входит 15-17% азота. Катализаторы жизненных процессов - ферменты, а также большинство гормонов и витаминов содержат азот. В живом организме постоянно одновременно происходит и разрушение клеток, и воспроизводство их (непрекращающийся распад и синтез белков). Например:



Азот составляет приблизительно 3% массы тела человека. Человек получает азот не из воздуха, а из азотсодержащей пищи. Длительное без белковое питание неизбежно приводит к смерти. Потребность в белке взрослого человека, занимающегося умственным трудом доставляет около 100 г, физическим около 130-150 г. Это количество человек получает с пищей при нормальном питании. Белки пищи, прежде чем используются организмом, расщепляются до составляющих их аминокислот. Фонд аминокислот расходуется на биосинтез белков и многих других соединений, на энергетические затраты и образование конечных продуктов обмена, подлежащих выведению. Функциональные группы аминокислот широко вовлекаются в различные реакции обмена веществ.

Атомы азота, а также фосфора, способны образовывать кратные связи и это объясняет ту исключительную роль, которую играют азот и фосфор в биологических системах.

Синтез белка и передача наследственных признаков осуществляются с помощью нуклеиновых кислот. Нуклеиновые кислоты - это органические соединения азота и фосфора, в которых органические азотные основания связаны с углеводами и остатками фосфорной кислоты. Сочетания основания - углевод - фосфорная кислота имеются и в составе активных групп некоторых ферментов, в молекуле АТФ, играющей важную роль в энергетике клетки и организме в целом.

Азот входит в состав аминокислот, простейшей из которых является аминокислота - глицин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Аминами карбоксильные группы большинства аминокислот, растворенных в жидкостях организма, внутренне ионизированы так, что карбоксильные и аминогруппы образуются в одной и той же молекуле и от них отщепляется молекула воды:

$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} + \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} = \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2 -$ возникает пептидная связь - $\text{CO} - \text{NH}$ - и образуются пептиды. По числу таких группировок они называются дипептидами, трипептидами, полипептидами. Полипептиды - белки, которые состоят из сотен и даже тысяч остатков аминокислот, соединенных друг с другом пептидной связью, а белки - носители жизни.

Все антибиотики - природные соединения, способные убивать микроорганизм или подавлять их развитие, также содержат азот. Например, стрептомицин - трехкислотное основание, обладает широким антимикробным действием (например, подавляет туберкулезную палочку). В нем семь атомов образуют несколько видов групп с основными свойствами: две $=\text{NH}$, две $-\text{NH}_2$ и три $-\text{NH}$.

Рассмотрим действие соединений азота на организм человека. Например, пары NO_2 ядовиты. Вдыхание их вызывает сильное раздражение дыхательных путей и может привести к отравлению. Оксиды азота - опаснейшие промышленные яды. При хроническом отравлении ими наблюдается повышенное сердцебиение, кровохарканье, катар дыхательных путей и разрушение зубов. Максимальная допустимая концентрация оксидов азота в воздухе - 0,005 мг/л.

Азотная кислота быстро разрушает животные и растительные ткани. Она очень опасное вещество. Ее пары сильно ядовиты и подобно оксидам азота имеют «замедленное действие». При попадании концентрированной HNO_3 на кожу появляются тяжелые ожоги.

Аммиак раздражает слизистые оболочки и кожу. Концентрированные его растворы вызывают раздражение слизистой оболочки с отечными явлениями, попавший внутрь водный раствор аммиака - рвоту и понос, при этом даже может наступить смерть от отека гортани.

При отравлении необходимо промывать желудок, пить большей количество подкисленной воды, затем принять стакан растительного масла, молока и лимонного сока. Попадание аммиака в глаз может вызвать полную слепоту, так как NH_3 быстро проникает и глубокие части глаза. Поэтому при попадании брызг NH_4OH в глаза необходимо немедленное обильное промывание глаз водой. В медицине используются следующие соединения азота. Раствор аммиака (*Solutio ammonii caustici*) NH_4OH - летучая жидкость с резким запахом, содержащая 9,5 - 10,5% аммиака. Применяется для возбуждения дыхания и выведения человека из обморочного состояния. Иногда назначают внутрь как возбуждающее средство по 5 - 10 капель на 100 мл воды. Используют в хирургической практике для мытья рук, так как раствор оказывает антимикробное действие, и хорошо очищает кожу.

Азота закись (*Nitrogenium oxydulatum*) N_2O обычно применяется для наркоза в сочетании с другими более мощными средствами. Натрия нитрит (*Natrii nitris*) NaNO_2 назначают внутрь как сосудорасширяющее средство при стенокардии, иногда при спазмах сосудов мозга, а также как противоядие при отравлении цианидами.

Аммония хлорид (*Ammonii chloridum*), или нашатырь, NH_2Cl применяют при отеках сердечного происхождения, как отхаркивающее средство при бронхите, пневмонии.

Мочевина (*Urea pura*). Она используется, в основном, в качестве дегидратирующего средства для предупреждения и уменьшения отека легких, а также мозга, для понижения внутриглазного давления.

Серебра нитрат (*Argent nitras*) AgNO_3 , или ляпис (см. Серебро).

Фосфор (P). Он, как и азот, - необходимый элемент в живых организмах. Больше его количество находится в почве, из нее он попадает в растения, из них переходит в организм человека и животных.

В организме человека содержится около 1,16% фосфора (-86%) находится в виде труднорастворимого фосфата кальция в костях и зубах. Кости человека состоят, в основном, их гидроксилпатита, эмаль зубов содержит гидроксилпатит с примесью фторпатита. Часть фосфора находится в мягких тканях.

Фосфорная кислота и ее соединения принимают участие почти во всех физиологических процессах. Фосфат-ион играет важную роль в образовании высокоэнергетических соединений (например, АТФ), в углеводном обмене, входит в состав РНК, фосфолипидов, является предшественником в синтезе генетически важных соединений (например, ДНК), принимает участие в создании буферной емкости жидкостей и клеток организма.

Суточная потребность организма в фосфор 2,94 г. Большое его количество поступает в организм с такими продуктами, как молоко, мясо, птица, рыба, мука, хлеб, овощи и т. д. Обычно всасывается около 70% потребляемого с пищей фосфора.

В медицине применяются следующие соединения, имеющие в своем составе фосфор.

Кальция глицерофосфат (Calcii glycerophosphas) используется как общеукрепляющее и тонизирующее средство.

Натрия фосфат Na_3PO_4 меченный ^{32}P , в растворе применяется для инъекций при хроническом лейкозе, для диагностики злокачественных опухолей.

Фосфат аммония $(NH_4)_3PO_4$ используется в ортопедической стоматологии.

Фосфорная кислота и ее соли применяются в стоматологической практике для приготовления пломбирующих жидкостей.

Мышьяк (As), сурьма (Sb) и висмут (Bi) ядовиты для человека и живых организмов. Работать с ними и их соединениями следует очень осторожно. Мышьяк попадает в атмосферу в результате загрязнения выбросами промышленных предприятий. Он содержится в составе тонких частиц золы, а также в газовых отходах получающихся при переработке сульфидных руд. Он обнаружен во всех живых организмах. В организме человека содержится $1 \cdot 10^{-6}$ % (масс.) мышьяка. Особенно им богата морская и речная рыба. С пищей в организм человека поступает около 1 мг мышьяка в сутки. В основном он концентрируется в эритроцитах и селезенке в моче здорового человека содержится 0,01 мг As в 1 л; в крови - около 0,002 г, причем в эритроцитах его в 6,4 раза больше, в плазме. Кроме того, он содержится в белках тканей, участвует а окислительно-восстановительных реакциях.

В значительных количествах мышьяк и многие его соединения токсичны. Связано это с тем, что As (III), а также Sb (III) взаимодействует с SH-группами важнейших ферментов и легко проникают через стенки кишечника.

Смертельная доза для взрослого человека составляет 0,1-0,3 г. Особенно опасны As, AsH₃ и As₂O₃. Соединения пятивалентного мышьяка с кислородом менее ядовиты, но они легко восстанавливаются в кислой среде до соединений трёхвалентного мышьяка. Например As₂O₃, попадая в организм, вызывает изменения в почках (кровь и сахар появляются в моче), печени (жировые отложения), а также в кровеносных сосудах, глазах, сердце, мозге и т.д. Предельная доза соединений мышьяка в воздухе-0,0003 мг/л, в водоёмах-0,05 мг/л.

Будучи в больших дозах сильнейшим ядом, мышьяк в малых дозах является ценным лекарственным средством. Именно ему и его соединениям приписывают целебное действие некоторых минеральных вод. Небольшие его количества усиливают деятельность сердечно-сосудистой системы, кроветворных органов, повышают усвоение азота и фосфора, влияют на общий тонус организма. Поэтому мышьяк входит в состав лекарственных веществ.

Мышьяковистый ангидрид, или белый мышьяк (Acidium arsenicosum anhydricum), As₂O₃ в виде насты применяется наружно, как некротизирующее средство при кожных заболеваниях, в стоматологии - для некротизации пульпы.

Натрия арсенат (Natrii arsenas) Na₂HAsO₄·7H₂O назначается в качестве общеукрепляющего и тонизирующего средства при неврозах, анемии, псориазе, лейкозе.

Калия арсенит в растворе (Liquor Kalii arsenitis) KAsO₂ применяется при малокровии, лейкозе, истощении, неврастении.

Препарат *сальварсан*, содержащий мышьяк, сыграл огромную роль в борьбе с тяжелым мутагенным заболеванием - сифилисом, а также малярией и тифом. Сейчас вместо сальварсана применяют более эффективные и менее токсичные мышьяковистые препараты, такие, как новарсенол, миарсенол и др. Например, неосальварсан - 914 назначают при сифилисе и возвратном тифе.

Соединения мышьяка входят в состав всех известных боевых отравляющих веществ (ОВ). Среди них самым ядовитым является *газ арсин* AsH_3 . При концентрации AsH_3 в воздухе 0,005 г/л человек умирает мгновенно, а если подышать воздухом, содержащим 0,00005 г/л арсина, 30 мин, то через несколько дней наступает смерть. Обычный противогаз не помогает, так как активированный уголь почти не сорбирует арсин. Кроме того, мышьяк входит в состав ряда ОВ раздражающего кожно-нарывного действия и др.

Радиоактивные изотопы мышьяка ^{71}As и ^{74}As используются при заболеваниях крови и в диагностике для уточнения локализации опухоли мозга.

По свойствам и фармакологическому эффекту **сурьма** очень похожа на мышьяк, но ее соединения менее токсичны, что обусловлено малой растворимостью продуктов гидролиза (солей стибила) и вследствие этого невозможностью поглощения стенками пищеварительного тракта. Смертельной дозой для человека является 0,12 г сурьмы. В организме человека содержится $1 \cdot 10^{-6}$ % (масс.) сурьмы. Она, в основном, концентрируется в скелете, печени, почках и селезенке. Роль ее в организме изучена недостаточно.

Еще в XV—XVI вв. некоторые препараты сурьмы применяли как лекарственные средства (отхаркивающие, рвотные). Одно из соединений сурьмы $\text{K}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ так и называется «рвотным камнем», которое используется, кроме того, для лечения гельминтоза и кожных заболеваний.

Висмут обнаружен в организмах животных и человека. В связи с тем, что он содержится в питьевой воде, в организм человека с водой и пищей поступает около 20 мкг висмута в сутки.

В организме человека содержится $1 \cdot 10^{-6}$ % (масс.) висмута. Небольшие его количества найдены в мягких тканях, почках, костях, печени, легких, спинномозговой жидкости, мозге, железах внутренней секреции. Легкорастворимые соединения висмута обладают ядовитыми свойствами. Однако, при попадании в пищу пищеварительный тракт соединения висмута не усваиваются и не оказывают вредного действия даже в больших дозах, поскольку они нерастворимы.

Нитрат висмута $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и *карбонат висмута* $(\text{BiO})_3\text{CO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ используют для лечения гастрита.

Висмута нитрат основной (*Bismuthyl Subnitras*) $\text{BiONO}_3 \cdot \text{BOOH}$ применяется при лечении катаральных и язвенных процессов в желудке и кишечнике, язв и ран кожи, при ожогах, сифилисе.

Коллоидный висмут и некоторые его соединения, такие, как основная соль галловой кислоты (дерматол), основной салицилат висмута, трибромфенолят висмута, йодовисмутат хинина и другие, применяются как фармацевтические препараты. Соединения висмута гораздо менее токсичны, чем соединения ртути.

5. Биологическая роль элементов VIA группы в применении их соединений.

Кислород (O). С его участием совершается одно из важнейших жизненных процессов - дыхание. Оно обеспечивает поступление в организм кислорода, используемого для биологического окисления органических веществ, и удаление из организма углекислого газа. В тканях кислород участвует в процессах медленного окисления. При этом разрушаются ненужные вещества в клетках и освобождается энергия, идущая на обеспечение жизнедеятельности организма, то есть кислород связан с физиологическими превращениями в организме, особенно с мышечной деятельностью,

Химическая сущность процесса дыхания заключается в соединении углерода и водорода органических веществ с кислородом воздуха. У растений и животных он происходит в химическом смысле одинаково. Но у растений параллельно протекает процессная: растения с помощью энергии солнца синтезируют необходимые им органические вещества из CO_2 и H_2O и в атмосферу извращается свободный кислород, общее количество которого примерно в 6 раз больше потребляемого ими при дыхании. Отсутствие кислорода в течение нескольких минут приводит к смерти теплокровных животных. Менее чувствительны к нему животные с холодной кровью, но они не могут обойтись без него. Только низшие организмы (дрожжи и некоторые бактерии), называемые анаэробными, существуют без кислорода,

В человеческом организме содержится около 65% (масс.) кислорода. Он является важной составной частью углеводов, жиров, белков, всех органов, Тканей, биологических жидкостей и т.д. Взрослый человек в состоянии покоя использует для дыхания около $0,5 \text{ м}^3$ воздуха в час, и только пятая часть кислорода, содержащаяся в этом количестве воздуха, удерживается в организме. Остальное количество кислорода необходимо для поддержания парциального Давления, способствующего диффузии через легочные альвеолы. О роли гемоглобина в его транспорте от легких к тканям (см. железо).

Снижение содержания кислорода в организме уменьшает его защитные свойства. Кислород с угольной кислотой (карbogen) возбуждает дыхательный и сосудодвигательный центры. Он применяется в аппаратах различной конструкции для обеспечения дыхания водолазов, пожарных в горнорудном (в частности, спасательном деле).

Кислород необходимой концентрации получают больные с легочными и сердечными заболеваниями в специально оборудованных палатах. Его вводят подкожно при лечении таких заболеваний, как гангрена, тромбофлебит, болезни суставов, слоновости, трофические язвы. Кроме того, баллонами с кислородом пользуются летчики на больших высотах, например, на высоте 10 км, когда давление воздуха снижается до 217 мм рт. ст, содержание кислорода в воздухе уменьшается в 4 раза. Оставшегося количества кислорода в воздухе недостаточно для нормального процесса дыхания и наступает «кислородное голодание».

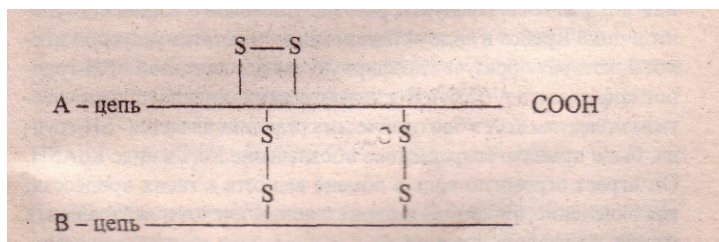
Последние годы широко применяется оксигено- и оксигено-баротерапия. Кислород применяется при отравлениях угарным газом CO синильной кислотой. Радиоактивный изотоп ^{15}O используется для определения содержания кислорода в различных органах, он позволяет наблюдать за фармакологическим действием в организме различных лекарственных препаратов.

Озон обладает сильным бактерицидным действием и поэтому раньше его использовали для обеззараживания питьевой воды и воздуха.

Сера (S). В организме человека содержится 0,16% (масс.) серы. Это незаменимый компонент живых организмов, который входит в состав многих белков и важных аминокислот, являющихся составной частью белковых молекул. Сера входит также в состав гормонов и витаминов. В организме она окисляется до H_2SO_4 , которая играет важную роль в обезвреживании образующихся в кишечнике ядовитых соединений (фенол, крезол,

индол), а также поступающих лекарственных препаратов. Аминокислоты и белки в организме - информационные молекулы, так как они носители наследственных свойств клетки. Существенные нарушения в их структуре и свойствах могут быть вызваны изменением последовательности чередования нуклеотидов в молекулах нуклеиновых кислот или аминокислотной последовательности в белках. В них аминокислоты связываются друг с другом амидной ковалентной связью, называемой пептидной. В белках также имеется дисульфидная S - S-связь, которую образует аминокислота цистетин, содержащая сульфгидрильную группу - SH. При окислении цистеина происходит отщепление водорода от сульфгидрильных групп двух его молекул, а остатки соединяются и образуют молекулу цистина, содержащую дисульфидную связь S - S. Такие многочисленные поперечные дисульфидные связи удерживают полипептидные цепи вместе. Эти связи играют большую роль в поддержании определенной конфигурации белковых молекул. Переходы от сульфгидрильных связей к дисульфидным обратимы и осуществляются в процессах переноса водорода в клетках. Дисульфидная связь имеется также в полипептидах, несущих строго специфическую функцию. Например, инсулин (гормон поджелудочной железы) - полипептид, который состоит из двух цепей:

- в цепь А входит 21 аминокислота и инсулин имеет в ней внутреннюю ковалентную связь - S - S;
- в цепь В входит 30 аминокислот. Обе цепи соединены друг с другом двумя дисульфидными связями (дисульфидными «мостиками»):



К фибриллярным белкам относятся коллаген сухожилий и костной ткани, кератин волос, кожи, роговых образований, ногтей, эластин упругой соединительной ткани. В кератиновых структурах имеются сульфидные связи между отдельными полипептидными волокнами, что придает кератину повышенную прочность.

При заболевании оспой у человека возникают нарушения, которые вызывают вирус оспы, размножающийся в клетках организма. Если человек выживает, то организм приобретает иммунитет против оспы, который сохраняется до конца жизни. Этот иммунитет обеспечивается специфическими белковыми молекулами - антителами, которые вырабатываются в организме в ответ на инъекцию определенных молекул. Молекулы, стимулирующие образование антител в организме, называются антигенами. Молекулы антител в плазме крови человека состоят из четырех полипептидных цепей, связанных вместе S - S-связями цистина.

В двух длинных цепях каждая содержит по 446 аминокислотных остатков, а каждая из двух коротких - по 214. В настоящее время определена природа и последовательность всех 660 остатков в цепях. У разных антител последовательности первых 108 аминокислотных остатков в каждой цепи различны и именно эти переменные участки молекулы позволяют антителам избирательно связывать гомологичный антиген.

Главный источник низкомолекулярных предшественников для синтеза белков, жиров и углеводов - цикл трикарбоновых кислот, или цикл Кребса. Продукты распада углеводов и жиров поступают в цикл Кребса в виде активированного остатка уксусной кислоты, которая образует тиоэфирную связь с концевой - SH-группой кофермента А

(КоА). Поскольку реакционноспособным участком молекулы КоА в биохимических реакциях является - SH-группа, было принято сокращенное обозначение КоА в виде КоASH. Он играет огромную роль в обмене веществ в таких процессах, как окисление, биосинтез высших жирных кислот и нейтральных жиров, фосфолипидов и др.

Известно, что - SH-группы в белках плазмалеммы обуславливают её механическую прочность. При их блокировании сулемой или другой солью тяжелого металла активность этих групп снижается, при этом поверхность клеток, не сдавленных соседними клетками, вздувается в виде пузырей. Это же наблюдается при блокаде SH-групп у клеток, вышедших из подчинения организма и образующих опухоль, так как плазмалемма, лишенная свободных SH-групп, не может регулировать поступление воды в клетку.

В медицине широко используются элементарная сера и ее соединения. Мелкодисперсная сера - основа мазей, применяемых для лечения различных грибковых заболеваний кожи.

Сера осажденная (Sulfur praecipitatum) - аморфный порошок бледно-желтого цвета, назначается как антимикробное средство в виде 5%, 10%, 20% мазей при кожных заболеваниях.

Сера очищенная (Sulfur depuratum) используется как легкое слабительное и противоглистное средство, при сифилисе, в виде мазей при кожных заболеваниях.

Натрия тиосульфат (Natrii thiosulfas) $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ используется в качестве противоядия при отравлениях галогенами, цианом, цианистоводородной кислотой и ее солями. Применение основано на способности тиосульфата натрия выделять менее ядовитые соединения. Например:



Выделившееся соединение KSCN менее ядовито, чем KCN. При отравлениях соединениями мышьяка, ртути, свинца тиосульфат натрия образует неядовитые сульфиды. Для лечения чесотки также используется тиосульфат натрия с HCl:



Образующиеся мелкодисперсная сера и SO_2 обладают противопаразитарным действием и прекращают зуд. Тиосульфат натрия применяется и при аллергических заболеваниях, артритах, невралгии.

Сернистый ангидрид SO_2 - бесцветный газ с острым запахом, легко растворимый в воде. Используется как дезинфицирующее средство. Попадая в организм через органы дыхания, окисляется в серную кислоту. Серный ангидрид SO_3 обладает раздражающим действием. При высоких концентрациях могут наблюдаться тяжелые воспалительные заболевания дыхательных путей.

Серная кислота H_2SO_4 разведенная применяется для подкисления микстур.

Соли серной кислоты используются в качестве лекарственных препаратов: *сульфат магния* и *сульфат натрия* - слабительные и гипотензивные средства, *сульфат бария* - рентгеноконтрастное вещество, *сульфат натрия* - слабительное и желчегонное средство. Некоторые органические основания (атропин и др.) применяются в медицине в виде солей серной кислоты.

Сероводород H_2S - газ, имеющий запах тухлых яиц, тяжелее воздуха, легко растворим в воде. Природные сероводородные источники широко используются для лечения ревматизма, различных кожных заболеваний.

Сульфиды K_2S , CaS , BaS применяются в качестве противопаразитарных и размягчающих кожу препаратов для ванн, а также входят в состав лекарственных средств для удаления волос.

В медицине широко применяются сульфаниламидные препараты (стрептоцид, норсульфазол, сульфазин, сульфадимезин, этазол и др.), являющиеся активными противомикробными средствами.

Селен (Se) и теллур (Te). Селен в организме человека концентрируется в тканях, печени, почках, сердце, гипофизе, скелетных мышцах, сетчатке глаза, влияет на функции половых желез.

В настоящее время интенсивно исследуется влияние концентрации селена на возникновение раковых заболеваний. Отмечено, что в странах (США, ФРГ), где его содержание в пищевых продуктах значительно снижено, наблюдается повышенная смертность от рака грудной железы у женщин. Так, если в США на 100 тыс. населения от этого заболевания умирает 22 женщины, то в Японии, где традиционная пища из продуктов моря содержит в два раза больше селена, лишь 4.

Уменьшение количества селена в сельскохозяйственных культурах в промышленно развитых странах обусловлено способностью серы вытеснять родственный ей элемент селен. Серосодержащие газы, образующиеся в результате сгорания нефти и угля, являются, очевидно, главной причиной уменьшения количества селена в сельскохозяйственных культурах. В ежедневном рационе американца (очевидно, и европейца) содержится 0.1- 0,2 мг селена в то время как у японцев - 0,3 - 0,5 мг. Для увеличения количества селена в рацион следует включать рыбу, пшеничный хлеб грубого помола, печень, почки и ограничивать потребление сахара жиров.

Селен, несмотря на токсичность, назначается при заболеваниях сальных желез в виде сульфенового мыла, содержащего серу и селен. При его избытке появляется алкалоз.

Селен, благодаря внутреннему фотоэффекту, применяется в рентгенографии. Заряженная селеновая пластина в электрорентгенографии заменяет рентгеновскую пленку, так как после рентгеновского просвечивания на пластине остается электрический заряд. Обработав ее электрически заряженным порошком, проявляют электростатическое изображение, которое повторяет плотность и рельеф снимаемого объекта. Этот «порошковый» рисунок переносят на лист писчей бумаги и с помощью закрепителя порошок прочно склеивается с бумагой. Эти рентгенограммы снимают в течение 2 мин. Кроме того, преимуществом ее является детализирование изображения не только костей, но и мягких тканей, работа на свету (без фотолаборатории), экономия бромида серебра и фотожелатина.

Биологическая роль теллура не ясна, хотя он и обнаружен в организме человека.

6. Биологическая роль элементов VII А групп и применение их соединений.

Фтор (F) открыт в 1886 г. А. Муассаном (Франция). В биосфере он встречается всюду. Это распространенный элемент земной коры. Он встречается исключительно в виде соединений. Наибольшее значение имеют минералы: плакиновый шпат (флюорит) CaF_2 , криолит Na_2AlF_6 , фторапатит $Ca_3(PO_4)F$. Фтор содержится в почвах (0,02%), в водах океанов (0,0001%), рек (0,00002%).

В организме человека содержится $1 \cdot 10^{-5}$ % (масс.) фтора, с пищей в организм поступает около 1 мг в сутки. Наиболее богаты им лук и чечевица. Он входит в состав всех органов и тканей организма, 9,9,4% его находится у человека в твердых тканях (кости, ногти, зубы, волосы).

Содержание фтора в питьевой воде влияет на состояние зубов у человека и животных. Нормой считается содержание 1 мг фтора в 1 л воды; при содержании меньше 0,5 мг/л развивается кариес, а свыше 1,2 мг/л наблюдается крапчатость эмали, то есть в обоих случаях зубы быстро разрушаются. Для прогнозирования степени опасности эндемического флюороза следует определять среднюю концентрацию фтора в моче. Фтор в организме образует комплексные соединения с кальцием, магнием и другими элементами активаторами ферментных систем. Он угнетающе действует на многие ферменты, влияет на обмен витаминов, тормозит деятельность щитовидной железы.

Почки играют особую роль в поддержании равновесия фтора: они реагируют на повышение концентрации этого элемента в крови усиленным его выделением. Он входит в состав нейролептических препаратов. Например, фторфеназин эффективен при шизофрении с длительным течением заболевания. Фторацизин оказывает антидепрессивное действие; фторурацил, фторафур, фтор-бензоэф используется при злокачественных новообразованиях; фторотан - средство для снятия ингаляционного наркоза; фторокорт - мазь, применяемая наружно при воспалительных и аллергических кожных заболеваниях.

Смесь хлорида и фторида кальция в суспензии желатина фторируют воду. В небольших количествах CaF_2 используется как бактерицид и инсектицид.

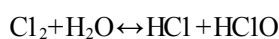
Работать со фтором надо крайне осторожно. Малейшая неосторожность приводит к разрушению зубов, обезображиванию ногтей, повышению хрупкости костей, потере кровеносными сосудами эластичности.

Хлор (Cl) выделен в 1774 г. К. Шееле (Швеция), но лишь в 1810 году английский химик Гэмфри Дэви установил, что он является элементом.

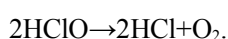
Хлор - активный элемент, поэтому в природе встречается только в виде соединений. Он входит в состав большинства горных пород, наиболее важными из которых являются сильвин KCl , сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др. Вода морей и океанов содержит до 3,5% NaCl . Хлор имеет два стабильных изотопа ^{35}Cl (75,43%) и ^{37}Cl (24,57%). Хлор - активный металлоид.

Это газ желто-зеленого цвета с резким удушливым запахом. Он вызывает раздражение слизистых оболочек дыхательных путей - жжение во рту и кашель, а вдыхание больших его количеств может привести к смерти от удушья, так как этот элемент, вдыхаемый вместе с воздухом, даже в малых количествах разъедает слизистую оболочку легких (она становится, проницаемой для воды и плазма крови проникает через нее в альвеолы. Наступает отёк легких). Поэтому предельно допустимая концентрация хлора в воздухе - 0,001 мг/л.

При взаимодействии хлора с водой образуются хлористый водород HCl и хлорноватистая кислота HClO :



Через некоторое время HClO в растворе разлагается:



При действии рассеянного света реакция протекает медленно, при прямом действии солнечного света начинают выделяться пузырьки кислорода. Поэтому хлорную воду необходимо хранить, в темной стеклянной посуде. При длительном хранении она обесцвечивается и содержит только HCl . Хлорная вода - сильный окислитель, ввиду выделения активной формы кислорода, и широко используется для отбеливания в текстильной и

бумажной промышленности. В организме человека содержится $1 \cdot 10^{-2} \%$ (масс.) хлора. Преимущественно он сосредоточен во внеклеточной жидкости, участвует в образовании соляной кислоты, которая составляет 0,4 -0,5% желудочного сока и ускоряет гидролиз белков, обеспечивает высокую активность протолитических ферментов и обладает бактерицидными свойствами. В организме человека содержится примерно 0,25 % аниона хлора. Он необходим для поддержания нормальной жизнедеятельности, так как создаёт благоприятную среду для действия протолитических ферментов желудочного сока, влияет на электропроводность клеточных мембран, принимает участие в образовании буферной системы крови, водно - солевым обмене. Содержание соляной кислоты в желудочном соке отклоняется от нормы при различных заболеваниях, поэтому с диагностической целью следует определять её количество в желудочном соке.

Хлорид натрия наряду с другими солями обеспечивает поддержание осмотического давления в клетках организма на нужном уровне. В сутки человек потребляет до 10 г NaCl. Водный баланс организма поддерживается благодаря солевому обмену. При повышенном содержании NaCl в организме вода удерживается в тканях, что может привести к развитию гипертонии и ускорению процесса, склероза,

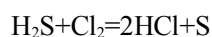
В медицине хлор применяется в виде соединений с другими элементами.

Кислота хлористоводородная (Acidum hydrochloricum) и кислота хлористоводородная разведенная (Acidum hydrochloricum dilution) HCl, которые различаются лишь по содержанию хлороводорода, и применяются при недостаточной кислотности желудочного сока в каплях или в виде микстуры внутрь.

Натрия хлорид (Natrii chloridum) NaCl и калия хлорид (Kalii chloridum) KCl. NaCl в виде 0,9 % водного раствора (изотонический) вводится в организм для выравнивания и нормализации осмотического давления крови. KCl применяется при нарушении сердечного ритма, особенно в связи с интоксикацией сердечными гликозидами, когда происходит обеднение клеток миокарда ионами калия.

Ранее описаны другие соли ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HgCl_2 , Hg_2Cl_2 , AgCl , ZnCl_2), содержащие хлор.

Хлор также входит в состав ряда препаратов алифатического ряда (снотворные средства). В ничтожных концентрациях он может служить противоядием. Отравившемуся сероводородом дают нюхать хлорную известь. При этом происходит реакция окисления сероводорода:



Токсичность хлора для микроорганизмов позволяет использовать его во всех городах мира для уничтожения болезнетворных бактерий в питьевой водопроводной воде. С этой целью в 1 м^3 воды добавляют примерно 1,5 г хлора.

Бром (Br) открыт в 1826 году А. Балларом (Франция). Это довольно распространенный на Земле элемент. В природе встречается в виде бромидов щелочных и щелочноземельных элементов вместе с соединениями хлора, но в меньших количествах. Кроме того, он содержится в морской воде грунтовых и подземных водах.

Бром имеет два природных изотопа ^{79}Br (50, 5%) и ^{81}Br (49,5%). Это активный металлоид, при комнатной температуре подвижная темно — бурая жидкость, легко испаряясь, образует красно-белые пары с резким удушливым запахом, которые вызывают сильные ожоги кожи и раздражают глаза, слизистые оболочки дыхательных путей. Вдыхание его паров опасно. Органические соединения брома (бромацетон, бромбензилцианид), вызывающие сильное слезотечение (лакриматоры), применяются как отравляющие вещества раздражающего действия.

В организм бром попадает с пищей (7,5 мг в сутки) и концентрируется в мягких тканях и крови. Главный источник брома в пище - поваренная соль (до 0,1 % бромидов). В организме человека содержится $1 \cdot 10^{-4}$ % (масс.) брома. Он принимает участие в биосинтезе половых гормонов и регулировании функции половых желез. Бром целительно действует на центральную нервную систему, усиливая процессы торможения, поэтому в медицине находят применение многие соли и органические соединения брома (карбромал, бромизовал, бромурал, бромитал, бромкамфора), оказывающие успокаивающее и снотворное действие.

Натрия бромид (Natrii bromidum) NaBr и *калия бромид (Kalii bromidum) KBr* усиливают процессы торможения в коре головного мозга и оказывают регулирующее влияние на функции центральной нервной системы.

Аммония бромид (Natrii bromidum) NH₄Br также применяется при нервных расстройствах как успокаивающее средство.

По токсическому действию паров бром похож на хлор. Красно - бурый раствор брома в воде называется бромной водой.

Йод (J) открыт в 1811 году Б.Куртуа (Франция). Ж. Гей - Люссак, исследуя его свойства, предложил название «йодос» (от греч Iodos - фиолетовый, соответственно цвету его паров).

Это довольно распространенный на Земле элемент. В природе он встречается в виде йодидов натрия и кальция. До 0,3% йода содержится в виде примеси йодатов в чилийской селитре. Кроме того, йод концентрируется в различных морских организмах. Его получают из морских водорослей. Он имеет один изотоп ¹²⁷I.

Йод - твердое вещество со слабым металлическим блеском. При нагревании возгоняется без плавления, образуя фиолетовый пар. При охлаждении пары йода кристаллизуются, минуя жидкое состояние. Он отличается слабой растворимостью. В полевых условиях йодом пользуются для обеззараживания воды. Растворимость в воде составляет всего 0,3 г/л, поэтому для получения йодной воды обычно в воде растворяется небольшое количество KI.

В организме человека содержится $1 \cdot 10^{-6}$ % (масс.) йода. Он играет важную роль в регулировании обмена веществ. В организме йод, главным образом, накапливается в щитовидной железе (15 мг общего количества - 25 мг). Йодом богаты лук и морская рыба. Он - обязательный компонент тироксина трийодтиронина- гормонов, вырабатываемых щитовидной железой. Длительное избыточное поступление йода в организм сначала тормозит функцию щитовидной железы и она резко сокращает продукцию гормонов, но затем активность её чрезмерно возрастает, что может привести к развитию тиреотоксикоза. Обычно этим заболеванием страдает население тех Местностей, в которых воздух, вода и пища содержит мало йода.

В медицине нашли широкое применение следующие препараты йода.

Йод (Iodum) - элементарный йод оказывает противомикробное действие, его растворы используются для обработки ран, подготовки операционного поля и т.д. Всасываясь, он активно влияет на обмен веществ (в частности липидный и белковый), усиливает процесс диссимиляции, влияет на функцию щитовидной железы, участвуя в синтезе тироксина. Суточная потребность организма в йоде составляет около 200 - 220 мкг. Препараты йода применяются и в качестве отхаркивающих средств, наружно, как антисептические, раздражающие и отвлекающие средства при воспалительных и других заболеваниях

кожи и слизистых оболочек; внутрь - при хронических воспалительных процессах дыхательных путей, для профилактики и лечения эндемического зоба, при фоническом отравлении ртутью и свинцом.

Микрокод, микройод с фенобарбиталом применяют при гипертиреозе. *Растворы йода спиртовые* (5%, 10%) или йодную настойку используют наружно как антисептическое, раздражающее и отвлекающее средство при заболеваниях кожи и слизистых оболочек, внутрь для профилактики атеросклероза, лечения сифилиса.

Раствор Люголя и раствор Люголя с глицерином - наружно для смазывания слизистых оболочек глотки, гортани. Первый из них иногда назначают внутрь.

Калия иодид (Kcdii iodidum) KI применяют при гипертиреозе, эндемическом зобе воспалительных заболеваниях дыхательных путей, глазных заболеваниях, бронхиальной астме, как вспомогательное средство при сифилисе. Таблетки «Антиструмин» содержат 0,001 г KI и используются для предупреждения эндемического зоба. KI часто назначается при отравлении солями ртути.

Натрия йодид (Natrii iodidum) NaI применяют в тех случаях, что и KI. Кроме того, NaI (10% раствор) вводится внутривенно при поздних сифилитических изменениях зрительного нерва. Внутрь принимается в небольших дозах 0,1 мг в день при заболевании щитовидной железы.

Многие органические соединения йода (йодоформ, йодиол, сайодин) и его соли назначают при ревматизме, атеросклерозе, а также болезнях, вызванных нарушением обмена веществ. Изотоп ^{132}I используется для диагностики функционального состояния щитовидной железы.

Соли AgBr и PbI₂ в качестве аэрозолей распыляются в облаках и искусственно вызывают дождь. AgI, как и AgBr, из-за своей светочувствительности применяется в кино, фото промышленности

Астат (At) впервые получен в 1940 г. Д. Корсоном, К. Мак Кензи и Э. Серге (США).

В природе он не встречается и получен искусственно в малых количествах. В настоящее время известно около 20 радиоактивных изотопов астата. Большинство из них короткоживущие, наиболее долгоживущий изотоп ^{210}At имеет период полураспада всего 8,3ч.

Астат - твердое вещество металлического вида, самый тяжелый галоген. Он несколько менее летуч, чем йод, и проявляет металлические свойства. Биологическая его роль не выяснена. Известно только, что он избирательно накапливается в щитовидной железе, селезенке, легких и оказывает действия, аналогичные йоду.

Вопросы:

1. Общая характеристика p-элементов (изменение радиуса атомов и ионов, ионизационного потенциала, химической активности, неметаллических свойств в соответствии с ПСЭ).
2. Азот, фосфор в организмах, их биологическая роль.
3. Кислород, биороль кислорода. Применение O₂ и .Oз в медицине и их бактерицидные действия.
4. Сера, биологическая роль серы и их соединений. Водород.- сульфидные группы белка и кофермента - А, их свойства, как производных сероводорода.

5. Применение в медицине соединения серы.
6. Хлор и галогены. Соединения хлора. Хлорная (белильная) известь - бактерицидные свойства.
7. Биологическая роль F, Cl, Br, I и их соединений.
8. Применение в медицине соединений Cl и I₂ (хлорирование воды, соляной кислоты, хлорной извести, фторидов, бромидов).
9. Химизм бактерицидного действия Cl и I. 10. Качественные реакции на ионы Al³⁺, Pb²⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Br⁻, I⁻, S₂O₃²⁻.
10. Значимость темы.

Список использованной литературы

1. Авцын А.В., Жаваранков А.А. и др. Микроэлементозы человека. Издательства «Медицина», 1991г.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Высшая школа. 1988.640 с.
3. Большая медицинская энциклопедия в 30-ти, 3 – е издание, «Советская энциклопедия».
4. Вернадский В.И. Избранные сочинения, I-II том.
5. Геохимическая экология и биохимическое районирование биосферы. Международная конференция. Значение для современности учения В.И. Вернадского о биосфере Земли. Яншин А.Л. январь 1999 г., Москва.
6. Дженбаев Б.М., Мурсалиев А.М., Ермаков В.В., Аденов Ж.А. Биогенность химических элементов и селеновый статус. Бишкек, 1999 г.
7. Ершов Ю.А., Попков В.А., Берняд А.С., Книжник А.З. Общая химия. Москва «Высшая школа»2000 г.
8. Карпачев Б.М., Менг С.В. Радиационно-экологическое исследования в Кыргызстане. Бишкек. 2000. г.
9. Касымова С.С. Биогенные элементы. Ташкент «Медицина», УзССР, 1990 г.
10. Методические разработки лекций по разделу «Биогенные элементы». Кафедра общей биоорганической химии, КГМА, 2006 г.
11. Матыев Э.С., Аденов Ж.А., Касымова С.С., Карпачев Б.М., Менг С.В. Роль химических элементов и их соединений в экологии, биологии и медицине. Бишкек издательство «Технология» 2002 г.
12. Ленский А.С. Введение в биоэнергетическую биохимическую химию. Издательство «Высшая школа», 1989 г.
13. Химическая энциклопедия школьника. Издательство М. 2005 г.
14. Хухрянский В.Т., Цыганенко А.Я., Павленко Н.В. Химия биогенных элементов. Киев, «Выща школа», 2000 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Содержание.....	3
Предисловие.....	4-6
Лекция №1. Введение.....	7-12
Лекция №2. Закономерности распределения биогенных элементов по s-, p-, d-, f- блокам ПСЭ Д.И. Менделеева.....	13-17
Лекция №3. Биологическая роль S - элементов и применение их соединений.....	8-39
Лекция №4. Биологическая роль d –элементов и применение их соединений.....	40-53
Лекция №5. Биологическая роль элементов Б группы периодической системы Д.И. Менделеева.....	54-93
Лекция №6. Биологическая роль p - элементов периодической системы Д.И.Менделеева и применение их соединений.....	94-142
Список использованной литературы.....	143-144

Орозбаева Ж.М., Адышева А.А., Салиева К.Т.,
Асанова К.А.

БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Конспекты лекций