

Заняття 2

1.1 Біогенні s- та р-елементи

Загальні відомості. У процесі життєдіяльності рослинні і тваринні організми постійно засвоюють різноманітні елементи, тобто відбувається обмін речовин.

Взаємозв'язок між хімічним складом земної кори, живого організму та Світового океану довів академік **В.І.Вернадський**. Він виявив, що міграція елементів, їх розсіювання і концентрація залежать від розмірів атомних і іонних радіусів, атомної ваги і здатності елементів до утворення хімічних сполук.

У живому організмі є більшість хімічних елементів. Встановлено, що у живому організмі масою 70 кг вміщується 45 кг О, 12 кг С, 7 кг Н, 2 кг N, приблизно 1 кг Са, від 70 до 860 г Cl, Na, K, S, P відповідно. Останні елементи представлені декількома грамами (Fe, Mg, J, CO, Mn, Cr, Se, Mo) чи міліграмами (Ni, Ti, Br, Pb, Sn та ін.). Їх відносять до біогенних елементів.

Біогенні елементи – це хімічні елементи, які беруть участь у біологічних процесах живих організмів.

Загальний закон розподілу хімічних елементів відкрив **О.П.Виноградов**: кількісний склад хімічних елементів у живій речовині обернено пропорційний їх порядковим номерам у періодичній системі елементів Д.І.Менделєєва, тобто кількісний хімічний склад живої речовини є періодичною функцією порядкового номера елемента.

Ця закономірність не застосована до елементів головних підгруп I, VII груп. Кількісний склад ковалентно зв'язаних атомів зменшується зі зростанням заряду ядра атомів у групі, а елементів, які є в організмі у вигляді іонів, – збільшується до оптимального іонного радіуса, а потім зменшується.

Взагалі, одинадцять біогенних елементів (O, N, H, S, Ca, Mg, K, Na, Cl, P, C) складають 99,5% маси організму, а решта елементів – 0,5%. У живому організмі елементи розподілені нерівномірно. Мідь концентрується у печінці; цинк – у підшлунковій залозі; йод – у щитовидній залозі; фтор – у зубній емалі; алюміній, миш'як, ванадій – у волоссі та нігтях; кадмій, ртуть, марганець – у нирках; барій – у сітківці ока; стронцій – у передміхуровій залозі і т.д. Більшість хімічних елементів у максимальних концентраціях розташована у печінці, оскільки остання є функціональним депо хімічних елементів в організмі. До основних депо відносять також кісткову та м'язову тканини.

В організмі хімічні елементи пов'язані з білками, знаходяться в іонному вигляді чи у стані зворотної рівноваги між собою.

На їх вміст в організмі впливають:

- розповсюдженість елементів у земній корі;
- здатність до утворення міцних зв'язків і ланцюга;
- лабільність зв'язків і атомів;
- здатність до утворення стійких координаційних сполук з біологічними молекулами;
- утворення сполук, які добре розчиняються у воді і можуть концентруватися в організмі.

Існують різні класифікації біогенних елементів.

За кількісним складом їх розподіляють на:

- макроелементи (10^{-2} % і вище), до яких відносять С, Н, О, N, P, S, Na, Ca, K, Cl;
- мікроелементи (10^{-3} – 10^{-12} %), до яких відносять Mg, Cu, Zn, Mn, Co, Fe, I, Al, Mo;
- ультрамікроелементи (менше 10^{-12} %), до яких відносять Ra, Hg.

Існує багато інших класифікацій.

О.П.Виноградов запропонував класифікацію, згідно з якою біологічна роль елементів визначається електронною будовою їх атомів і, виходячи з цього, до біогенних елементів належать елементи s-, p-, d-блоків.

Значення біогенних елементів у організмі враховує класифікація В.В.Ковальського, яка вказує на роль їх в організмі:

елементи, що постійно наявні в організмі, беруть участь у обміні речовин і є незамінними;

елементи, які наявні в організмі, але їх біологічна роль мало вивчена;
елементи, які наявні в організмі, але їх біологічна роль не з'ясована.

Якщо доведена фізіологічна активність елементів, то їх називають біотиками (А.І.Венчиков). Виходячи з цього вони поділені на три групи:

- до елементів I групи відносять елементи, які постійно перебувають в організмі, беруть участь в обміні речовин, входять до складу хімічних та біохімічних сполук і створюють фізико-хімічні умови для перебігу фізіологічних процесів (С, Н, О, N, P, S, Na, Ca, K, Cl, Mg та інші);
- до елементів II групи відносять елементи, що беруть участь у процесах обміну і в більшості випадків є біокаталітичними елементами чи входять до структури ферментів (Cu, Zn, Mn, Co, Fe, I та інші);
- до елементів III групи відносять елементи, які пригнічують життєздатність мікробів (ретикуло-ендотеліальні елементи As, Hg, Sb).

Токсичність визначають як міру будь-якої аномальної зміни функції організму під дією хімічного елемента. Токсичність є порівняльною характеристикою. Вона визначається природою елемента, дозою і молекулярною формою, в якій знаходиться окремий елемент. Максимальну токсичність виявляють хімічно активні частинки, координаційно насичені іони, у тому числі іони вільних металів. Утворення комплексних сполук іонами металів сприяє зменшенню токсичності і виведення їх з організму.

Екологічні аспекти хімії елементів.

Організм людини - відкрита система, і її функціонування залежить від якості речовин, які надходять із зовнішнього середовища і забезпечують життєдіяльність людини.

Велику шкоду організму людини наносять канцерогенні речовини. До них відносять оксиди азоту, нітрати і нітриди, полігалогенпохідні бензену, галогенвмісні інсектициди, продукти вихлопів двигунів та інші.

Захист внутрішнього середовища від ксенобіотиків відбувається за рахунок бар'єрів – шкіри, внутрішньої поверхні шлунково-кишкового тракту і дихальних шляхів;

транспортних механізмів – забезпечують виведення ксенобіотиків з організму; ферментів, які перетворюють ксенобіотики у менш токсичні сполуки і легко виводяться з організму;

тканинного депо, де можуть накопичуватися нейтралізовані ксенобіотики і зберігатися тривалий час;

штучної детоксикації організму фізичними та хімічними методами.

Зони, у межах яких тварини та рослини характеризуються деяким визначеним хімічним елементним складом, називають **біогеохімічними провінціями**. Вони являють собою території різних розмірів із постійними характеристиками реакції організму. **Розрізняють: природні провінції і техногенні провінції.** Останні виникають внаслідок розроблення рудних родовищ, викидів металургійної та хімічної промисловостей, застосуванням пестицидів і мінеральних добрив у сільському господарстві. Дефіцит чи надлишок елементів може приводити до формування біогеохімічних провінцій. Встановлено, що в цих провінціях внаслідок дисбалансу мінерального живлення виникають хвороби.

Хвороби, які викликаються надлишком чи дефіцитом елементів у деякій провінції, називають ендемічними хворобами. Вони мають характер ендемій.

Недостатність **йоду** призводить до ендемічного зобу (у західних районах України йод додають у сіль). Надлишок **фтору** призводить до хронічного флюорозу (Полтавська область).

Дефіцит в організмі міді призводить до деструкції кровоносних судин, дефектів сполучної тканини. У дітей дефіцит **міді** викликає хворобу мозку (синдром Менієса). Надлишок **заліза** призводить до сидерозу очей і легень (Чернігівська область), а недостатність заліза – до анемії.

До анемії призводить і дефіцит *кобальту*. Доведено, що серцево-судинна патологія обернено залежить від жорсткості води. Чим вона вища, тим менше випадків серцево-судинних захворювань.

Для організму характерно підтримання на однаковому рівні концентрації іонів металів і лігандів, тобто метало-лігандного гомеостазу.

Його порушення може бути зумовлено такими чинниками:

- в організм надходять іони-токсиканти з навколишнього середовища, при цьому вони утворюють більш міцні комплексні сполуки із біолігандами, ніж біометали. Наприклад, іони кальцію легко заміщуються радіоактивним іоном стронцію і радіонуклід є внутрішнім джерелом випромінювання, що приводить до розвитку саркоми, лейкемії;
 - в організм надходить мікроелемент, необхідний для життєдіяльності людини, але в кількостях, набагато більших, що призводить до захворювань;
 - порушення балансу мікроелементів у біогеохімічних областях. Так, у місцях видобування нафти спостерігається дефіцит іонів кобальту;
 - зміна ступеня окиснення центрального атома мікроелемента чи зміна конформаційної структури біокомплексу. Наприклад, токсична дія нітратів полягає у змінюванні ступеня окиснення іона заліза, що перешкоджає транспортуванню кисню;
 - підвищення концентрації токсичних комплексоутворюючих груп, які вміщують фосфор, кисень, сірку і здатних утворювати міцні зв'язки з іонами біометалів.
- Відбуваються конкуруючі реакції між лігандами за іон металу. Так, СО утворює більш міцний комплекс з гемоглобіном, ніж кисень, і кисень не переноситься легеньми до тканин.

Накопичення елементів в організмі людини

<i>Орган, або частина організму</i>	<i>Елементи</i>	<i>Орган, або частина організму</i>	<i>Елементи</i>
Мозок	Na, Mg, K	Підшлункова залоза	Mg
Гіпофіз	Zn, Br, Mn, Cr	М'язи	Li, Mg, K
Дентин та емаль	Ca, Mg, F	Спинномозкова рідина	Na
Зубна тканина	Ca, P	Травні соки	Na
Очна рідина	Na	Кісткова тканина	Na, Ca, Mg, P, K
Сітківка ока	Ba	Кров	Fe, Na, Li, Ca, K
Нирки	Li, Se, Ca, Na, Mo, Mg, K, Cd, Hg	Печінка	Li, Se, Mo, Zn, Ca, Mg, K, Cu
серце	Ca, K	Щитовидна залоза	J, Zn, Br
легені	Li, Na	Статеві залози	
Волосся	Al, As, V	Скелетна мускулатура	

Запитання

- 1) У земній корі масова частка Al 7,45 %. Чому в живих організмах алюміній міститься лише в невеликих кількостях?
- 2) В земній корі міститься значно менше міді ніж титану, а в живих організмах її вміст набагато більше. Як це можна пояснити?

Електронна будова s-,p-елементів.

До біогенних елементів належить численна група s-, p-елементів (Na, K, Ca, Mg, Al, C, O, H, S, N та ін.).

Характерною їх особливістю є заповнення зовнішніх s-, p-електронних шарів.

Периоды	Ряды	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В																Затвердевшие элементы	Жидкие элементы	Газообразные элементы	
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII					
		а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б				
1	1	Н водород 1,008																He гелий 4,003			
2	2	Li литий 6,941	Be бериллий 9,0122	B бор 10,811	C углерод 12,011	N азот 14,007	O кислород 15,999	F фтор 18,998										Ne неон 20,179			
3	3	Na натрий 22,99	Mg магний 24,312	Al алюминий 26,982	Si кремний 28,086	P фосфор 30,974	S сера 32,064	Cl хлор 35,453										Ar аргон 39,948			
4	4	K калий 39,102	Ca кальций 40,08	Sc скандий 44,956	Ti титан 47,88	V ванадий 50,941	Cr хром 51,996	Mn марганец 54,938	Fe железо 55,845	Co кобальт 58,933	Ni никель 58,7							Kr криптон 83,8			
5	5	Rb рубидий 85,468	Sr стронций 87,62	Y иттрий 88,906	Zr цирконий 91,224	Nb ниобий 92,906	Mo молибден 95,94	Tc технеций [98]	Ru рутений 101,07	Rh родий 102,906	Pd палладий 106,4							Xe ксенон 131,3			
6	6	Cs цезий 132,905	Ba барий 137,34	La-Pr лантаноиды	Hf hafний 178,49	Ta тантал 180,948	W вольфрам 183,85	Re рений 186,207	Os осмий 190,2	Ir иридий 192,22	Pt платина 195,08							Rn радон [222]			
7	7	Fr франций [223]	Ra радий [226]	Ac-103 актиноиды	Rf реферфордий [261]	Db дубний [262]	Sg сисборгий [263]	Bh борий [262]	Hn ханний [265]	Mt мейтнерий [269]											
		Высшие оксиды	RO	RO ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄												
		Летучие водородные соединения			RH ₄	RH ₃	H ₂ R	HR													
Л А Н Т А Н О И Д Ы																					
		57 La лантан 138,906	58 Ce церий 140,12	59 Pr празеодим 140,908	60 Nd неодим 144,24	61 Pm прометий [145]	62 Sm самарий 150,4	63 Eu европий 151,96	64 Gd гадолиний 157,25	65 Tb тербий 158,926	66 Dy диспрозий 162,5	67 Ho гольмий 164,93	68 Er эрбий 167,26	69 Tm тулий 168,934	70 Yb ytterбий 173,04	71 Lu лютеций 174,97					



Д.И. Менделеев
1834–1907

СИМВОЛ ЭЛЕМЕНТА
ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР

Rb 37
РУБИДИЙ
85,468

НАЗВАНИЕ ЭЛЕМЕНТА
ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АТОМНАЯ МАССА

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО СЛОЯМ

- s-элементы
- p-элементы
- d-элементы
- f-элементы

Зі збільшенням заряду ядра атомів збільшується токсичність елементів даної групи і зменшується їх вміст в організмі. Зменшення вмісту обумовлено тим, що багато елементів довгих періодів із-за великих атомних та йонних радіусів, високого заряду ядра, складності електронних конфігурацій, незначній розчинності сполук – погано засвоюються живими організмами.

До мікроелементів відносять s-елементи 1, 3 та 4 періодів, а також p-елементи 2 періоду (C, N, O) і 3 (P, S, Cl) що є життєво необхідні. Інші елементи періодів 1-3 біологічно активні. Sr, As, Se, Br – також біологічно активні.

Серед d-елементів життєво необхідні елементи 4 періоду (Fe, Zn, Cu, Mn, Co). Елементи 5,6 – періодів не мають позитивної фізіологічної активності. Мо – входить до складу ОВ – ферментів. Близькі значення атомних та йонних радіусів, енергій іонізації, координаційних чисел, схильність до утворення зв'язків з одними й тими ж елементами та біолігандами обумовлюють ефекти заміщення в біологічних системах.

Електронна будова s- елементів

Забудовується s-підрівень зовнішнього енергетичного рівня. Сильні відновники, мають малі значення енергії іонізації при великих радіусах атомів та йонів. Переважно сполуки з йонним типом зв'язку, добре розчинні у воді.

Водень, Пероксид водню, будова атома, основні властивості.

З ростом радіуса атома в I групі зменшується зв'язок валентного електрону з ядром, Е іонізації зменшується, легко віддають електрон, сильні відновники. Відмінності в електронній структурі обумовлюють різну фізіологічну роль

Елемент	Місце накопичення	Вміст в організмі	Значення, біологічна роль
Li	Зовнішньоклітинна рідина, м'язи, печінка, нирки, легені, кров, молоко	10 ⁻⁴ % мікроелемент,	Лікування хворих на маніакальну депресію, знижує емоційну напруженість, м/б токсичним
Na	Зовнішньоклітинна рідина, кісткова тканина, шкіра, спинномозкова і очна рідина, травні	0,08 % макроелемент, добова потреба – 1 г. Підвищення	Приймає участь в обмінних процесах, Na-K насос, підтримання осмотичного тиску, фосфатна буферна система: Na ₂ HPO ₄ / NaH ₂ PO ₄ , кислотно-основна рівновага, регуляція водного обміну, робота

	соки, нирки, легені, мозок.	норми - гіпертонія	ферментів, передача нервових імпульсів, NaCl – джерело HCl для шлункового соку, фізіологічний р-н. NaHCO ₃ – при підвищеній кислотності, Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O – глауберова сіль, послаблююча дія. Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O, бура – антисептик, при гідролізі утворюється борна кислота, радіоактивний йон ²⁴ Na в якості мітки для визначення швидкості кровотоку, для лікування деяких форм лейкемії.
K	Внутрішньоклітинна рідина, печінка, нирки, серце, м'язи, кісткова тканина, кров, мозок	0,23 % Макроелемент, добова потреба – 2-3 г	Скорочення м'язів, нормальне функціонування серця, проведення нервових імпульсів, обмінні реакції, активація ферментів, транспорт йонів в поєднанні з антибіотиком – валіноміцином, що переносить йони K через плазматичні мембрани.
Rb	Внутрішньоклітинна рідина,	10 ⁻⁵ % мікроелемент	Активація ферментів аналогічно йонам K, Радіоактивні ізотопи ¹³⁷ Cs та ⁸⁷ Rb використовують в радіотерапії злоякісних пухлин, а також при вивченні метаболізму K, оскільки вони швидко розпадаються.
Cs	Внутрішньоклітинна рідина,	10 ⁻⁴ % мікроелемент	
Fr	В пухлинах на ранніх стадіях розвитку	радіоактивний	Діагностика онкозахворювань на ранніх стадіях

II група періодичної системи

В живих організмах ці елементи знаходяться в ступені окиснення +2

Елемент	Місце накопичення	Вміст в організмі	Значення, біологічна роль
Be	печінка, нирки, кістки	10 ⁻⁷ % Ультра-мікроелемент,	Утворює комплексні сполуки з фосфатами, антагоніст Mg, токсичний, викликає берилієвий рахіт, бериліоз, утворює міцні зв'язки з біолігандами.
Mg	Дентин, емаль зубів, кісткова тканина, підшлункова залоза, скелетні м'язи, нирки, мозок, печінка, серце, внутрішньоклітинна рідина.	0,027 % макроелемент, добова потреба – 0,7 г. К.ч. 6	Комплексні сполуки з азотом – хлорофіл, присутній в АТФ і АДФ у вигляді комплексів: $Mg^{2+} + АТФ^{4-} \rightarrow MgАТФ^{2-}$ $Mg^{2+} + АДФ^{3-} \rightarrow MgАДФ^{-}$ Від концентрації йонів Mg ²⁺ залежить активність рибосом. Конкурує з Ca. Наприклад, іон кальцію пригнічує активність ферментів, які активуються іонами магнію. Загальні концентрації магнію всередині клітини вище, ніж зовні, а кальцію – навпаки. Магній-кальцієвий насос не виявлений. Магній має антисептичну дію, знижує артеріальний тиск. Активний каталізатор ферментативних процесів

Ca	кісткова тканина, зуби, серце, м'язи, кров, мозок.	1,4 % Макроелемент, добова потреба – 1 г, але засвоюється лише 0,5 г. К.ч. 6,8	Кальцій є необхідним елементом для нормальної життєдіяльності, але при надлишку його в організмі можуть спостерігатися патології (відкладення його солей на стінках кровоносних судин – атеросклероз, глаукома, подагра, сечокам'яна хвороба). Входить до складу ГА, кальцій фосфатів в кістковій тканині.
Sr	кістки	10^{-3} % Мікроелемент К.ч. 6,8	Мають токсичну дію, практично не застосовуються в медицині, $BaSO_4$ – контрастуюча речовина при рентгеноскопії ШКТ (поглинає промені). Sr – заміщує Ca в кістках, радіоактивний ізотоп ^{90}Sr при діагностиці остеогенезу.
Ba	Сітківка ока	10^{-5} % Мікроелемент К.ч. 6, 9	
R	Кісткова тканина	10^{-12} % Радіоактивний К.ч. 6,8 ГДК 10^{-7} г	Лікування злоякісних пухлин.

Запитання:

- 1) 3% розчин H_2O_2 стійкий протягом тривалого часу, однак при обробці відкритої рани він швидко розчиняється. Поясніть чому?
- 2) Яку дію мають йони оксонію в шлунку?
- 3) Як змінюється хімічна активність лужних металів з ростом порядкового номера? А лужно-земельних?
- 4) Які елементи входять до складу кісток та зубів? У вигляді яких сполук вони найчастіше трапляються?
- 5) На чому ґрунтується дія бури як антисептичного засобу?
- 6) Чому при отруєнні солями берилію додають надлишок солей магнію?
- 7) Йони берилію токсичні для організму, Поясніть, чому рентгеноконтрастуюча речовина $BaSO_4$ – використовується внутрішньо при діагностиці ШКТ?

Елементи, в яких відбувається добування р-підрівня зовнішнього валентного рівня, називають р-елементами. Валентними є електрони s- і р-підрівнів. У періодах зліва направо зростає заряд ядер. Потенціал іонізації, неметалічні властивості у періодах збільшуються. Елементи, які знаходяться на діагоналі В-Ат і вище є неметалами і утворюють тільки аніони і сполуки з ковалентними зв'язками. нші р-елементи мають амфотерні властивості, крім індію, талію, полонію, вісмуту (метали). Більшість р-елементів неметалів є богенними елементами. До біогенних елементів відносять тільки р-елемент - метал алюміній.

Незамінні – C, N, O, F, P, S, Cl, J (органогени)

Біогенні – B, Al, Si, Ge, As, Se, Br

У процесі реакції р-елементи неметали можуть віддавати чи приймати електрони, тому вони беруть участь у метаболічних окисно-відновних реакціях. **Окисно-відновні реакції, в яких беруть участь р-елементи, лежать в основі їх токсичної дії на організм.** Наприклад, перехід нітратів у нітриту приводить до зниження перенесення кисню до тканин

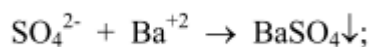
р-Елементи утворюють полідентатні хелатні сполуки з амінокислотами, поліпептидами, білками, нуклеїновими кислотами, вуглеводами тощо.

р-Елементи беруть участь у основних біохімічних процесах; утворюють білкові, фосфатні, бікарбонатні буферні системи; беруть участь у транспорті речовин і продуктів метаболізму.

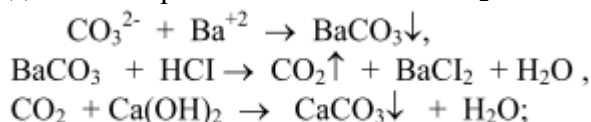
З низькомолекулярних сполук р-елементів найбільше значення мають оксоаніони:

Для контролю за деякими оксоаніонами у біологічному матеріалі використовують якісні реакції:

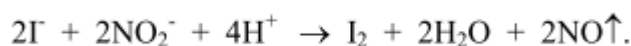
- дія хлориду барію на сульфат іони приводить до утворення білого осаду, який нерозчинний у кислотах. Для визначення SO_4^{2-} використовують реакцію знебарвлення розчину перманганату калію



- дія хлориду барію на карбонат іони приводить до утворення білого осаду, розчинного у розведених мінеральних кислотах. CO_2 виявляють за помутнінням баритової чи вапняної води:



- нітрит іон за наявності сульфатної чи хлороводневої кислот окиснює I^- до вільного йоду, який забарвлює розчин у бурій колір. Йод дає синє забарвлення з крохмалем



Елемент	Важливі сполуки	Біологічна дія, застосування в медицині
B 10 ⁻⁵ %	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ $\text{NaBO}_2 + \text{Al(OH)}_3$	Антисептик, при гідролізі H_3BO_3 та NaOH , згортання білків мікробних клітин Клей для зубних протезів В організмі – легені, мозок, печінка, селезінка, нирки, щитовидна залоза, серцевий м'яз. Зменшує активність адреналіну.
Al 10 ⁻⁵ % Д.д. 47 мг	Al_2O_3 $\text{KAl(SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	– складова цементів в стоматології – квасци (в'язуча дія). В організмі – сироватка крові, легені, нервові оболонки мозку, печінка, кісткова тканина, нирки, нігті. Впливає на ферментативні процеси замість Mg , надлишок – гальмує синтез гемоглобіну, впливає на обмін P , регенерацію кісток.
Si	SiC - карборунд	Порушення обміну Si – гіпертонія, малокрів'я, ревматизму, виразки. Шліфовка пломб, пласмасових протезів, входить до складу цементів.
As		Судебно-медична експертиза (накопичення в кістках та волоссі) по реакції миш'якового дзеркала
Se		Антиоксидантна дія, входить до складу ферментів. Профілактика онкозахворювань.

Відомо більше 30 d-елементів, які в періодичній системі утворюють три повні декади ($\text{Sc}^{21} - \text{Zn}^{30}$, $\text{Y}^{39} - \text{Cd}^{48}$, $\text{La}^{57} - \text{Hg}^{80}$) та декілька елементів четвертої декади.

Заповнення електронами d-підрівня відбувається за правилом Гунда.

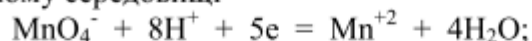
Властивості простих речовин d-елементів **визначаються у першу чергу структурою зовнішнього шару і мало залежать від передостанніх електронних шарів**. Невисокі значення енергії іонізації показують на слабкий зв'язок зовнішніх електронів з ядром, що визначає їх хімічні та фізичні властивості. Для атомів перехідних металів є два стійких стани: у першому орбіталі передостаннього

d-підрівня заповнені на 50% (nd5), а в другому – d-орбіталі заповнені повністю. Перехідні метали виявляють тільки позитивний ступінь окиснення і є типовими металами.

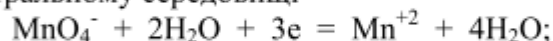
За хімічною активністю перехідні метали різні. У межах одного сімейства стійкий ступінь окиснення елементів зростає внаслідок збільшення кількості d-електронів, які здатні брати участь в утворенні хімічних зв'язків, а потім спадає. Розміри атомів зверху вниз d-елементів зростають, енергія іонізації зменшується і металічні властивості збільшуються.

d-Елементи мають досить велику кількість валентних електронів, енергія яких різна, при цьому не всі з них беруть участь в утворенні зв'язків. Тому d-елементи виявляють змінний ступінь окиснення і для них характерні реакції окиснення-відновлення. Вищий ступінь окиснення відповідає номеру групи, в який вони розташовані. Ці елементи водневих сполук не утворюють у зв'язку з відсутністю негативного ступеня окиснення.

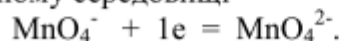
у кислому середовищі



у нейтральному середовищі



у лужному середовищі



Іони металів, які належать до **d-елементів** (Fe, Cr, Co), внаслідок високої комплексоутворюючої здатності знаходяться в організмі у вигляді внутрішньоконплексних сполук з білками і входять до складу металопротеїдів, ферментів, вітамінів. Так, **Zn** входить до складу ферменту крові карбоангідази; **Cr** є складовою частиною трипсину.

Характеристика деяких металоферментів

Металофермент	Ц. атом	Ліганди	Концентрув.	Дія ферменту
карбоангідаза	Zn(II)	амк. зал	Еритроцити,	Каталізує обернену гідратацію CO ₂
карбоксипептидаза	Zn (II)	амк. зал	підшлункова залоза, печінка, кишечник	Перетравлювання білків, гідроліз пептидного зв'язку
каталаза	Fe (III)	амк. зал	кров	Каталізує розклад H ₂ O ₂
пероксидаза	Fe (III)	білки	Тканина, кров	Окиснення субстратів (RH ₂) H ₂ O ₂
оксиредуктаза	Cu (II)	амк. зал	Серце, нирки печінка,	Окиснення за допомогою молекулярного O ₂ H ₂ R+ O ₂ → R + H ₂ O
піруваткарбоксилаза	Mn (II)	білки	Печінка, щитовидна залоза	Карбоксилювання ПВК, посилює дію гормонів

альдегідоксидаза	Mo (VI)	білки	печінка	Окиснення альдегідів
Рибонуклеотид-редуктаза	Co (II)	білки	печінка	Біосинтез РНК

Токсичні властивості багатьох речовин обумовлені їх комплексоутворюючою здатністю. Так, отруєння сполуками d-елементів пояснюється утворенням в організмі міцних комплексів з білками, ферментами, внаслідок чого порушуються важливі процеси обміну. У медичній практиці для лікування багатьох захворювань як ліки використовують комплексні сполуки **Cu, Ag, Zn, Co, Cr**. Іони перехідних металів у шлунку зв'язуються у різноманітні комплекси із простими біолігандами (α -амінокислоти, карбонові кислоти, вуглеводи тощо. У такому вигляді вони проходять крізь клітинні мембрани. У клітині вони можуть реагувати з високомолекулярними транспортними протеїнами, нуклеотидами, нуклеїновими кислотами і у складі такого комплексу виконувати основну функцію.

Біологічна роль d-елементів

Елемент	Вміст в організмі	Значення, біологічна роль
Cr	0,1 % мікроелемент	Сполуки Cr (III) та Cr (VI) токсичні, викликають дерматити, можуть викликати отруєння.
Mo	0,1-0,3 мг на добу – потреба, малотоксичний,	В біологічних процесах приймає участь в ст. окисн. 5 та 6 у вигляді стійких оксоформ, входить до складу ферментів, що забезпечують перенесення оксогруп. Надлишок викликає метаболізм кальція та фосфатів – знижується міцність кісток, виникають остеопорози.
Mn	$1,6 \cdot 10^{-5}$ %	Концентрується в кістках та м'яких тканинах, мозку. Входить до складу метало ферментів, може заміщувати Mg в сполуці з АТФ внаслідок близькості радіусів, комплекси більш активні, може заміщувати залізо у порфіриновому комплексі еритроцитів. Перманганат – антисептична, кровоспинююча дія, Сульфат та хлорид Mn (II) – лікування малокрів'я.
Tc	- В організмі не виявлено	Сполуки з біфосфонатами для радіоізотопного методу діагностування м'яких тканин.
Fe	0,007 %. При нестачі - анемія	Зв'язується в комплекс з органічними лігандами утворюючи міоглобін та гемоглобін, входить до складу метало ферментів (пероксидаза, каталаза, цитохроми), що забезпечують клітинне дихання. Гемоглобін зв'язує 4 молекули O ₂ , а міоглобін – 1. Надлишок переноситься з кров'ю білком трансферітином, накопичується у вигляді білку феритину у тканинах.
Co	$2 \cdot 10^{-6}$ %	B12 – цианокобаламін, приймає участь в розвитку та формуванні еритроцитів, при нестачі – зловкісна анемія (порушення всмоктування в кров).
Cu	0,0001%, добова потреба 2,5 – 5 мг	М'язи, печінка, мозок. Сполуки токсичні. Легко взаємодіє з сірковмісними групами. Входить до складу цитохром оксидази (компонент дихального ланцюгу, знаходиться в мембранах мітохондрій. В присутності цитохром оксидази відбувається реакція: $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow H_2O$. Токсична дія при зв'язуванні з -SH та -NH ₂ групами.

		Зовнішньо – 0,25 % р-н CuSO ₄ при кон'юктивітах та запаленні слизових оболонок.
Ag	10 ⁻⁶ %	Легко взаємодіє з –SH та -NH ₂ групами, антисептична дія солей, 7 г нітрату – токсичні прояви. Колоїдне металічне срібло – 8% протаргол (білкова оболонка альбуміну), 70% - коларгол (білкова оболонка з колагену), антисептичні, в'язучі.
Au	10 ⁻⁵ %	30% Au – кризанол (комплекс золота з толовою органічною сполукою) та колоїдне золото
Zn	0,0024 %	65% - м'язи, 20% - кістки, плазма крові, печінка, еритроцити. Найбільше – в передміхуровій залозі. Приймає участь в біохімічних реакціях гідролізу, входить до складу метало ферментів (карбоангідраза: CO ₂ + H ₂ O → HCO ₃ ⁻ + H ⁺ Обумовлює нормальний процес дихання.
Hg		Токсична, склеювання еритроцитів, інгібування ферментів. Порушення білкового обміну. Порушення мінералізації кісток, взаємодіє з –SH та -NH ₂ групами.
Cd		Порушення білкового обміну. Порушення мінералізації кісток, взаємодіє з –SH та -NH ₂ групами. Спорідненість до ДНК, порушення її функціонування.