



БИОГЕННЫЕ d-ЭЛЕМЕНТЫ

У атомов d-элементов
заполняется электронная
подуровень предвнешней
 $ns^{(1 \rightarrow 2)} (n-1)d^{1 \rightarrow 10}$.

Марганец,

$_{25}\text{Mn}$ $4s^23d^5$.

Степени окисления	+2	+3	+4	+6	+7
Оксиды	MnO	Mn_2O_3	MnO_2	MnO_3	Mn_2O_7
Кислотно-основные свойства	Основной оксид	Амфотерный оксид	Амфотерный оксид	Кислотный оксид	Кислотный оксид
Гидроксиды	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{Mn}(\text{OH})_3$	$\text{Mn}(\text{OH})_4$, H_2MnO_3	H_2MnO_4	HMnO_4
Соли	MnSO_4	$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$		K_2MnO_4	KMnO_4
ОВ-свойства	Слабый восстановитель	ОВ-двойственность	ОВ-двойственность	ОВ-двойственность	Сильный окислитель

Основные и восстановительные свойства Mn^{2+}

- $MnO + H_2SO_4 + 5H_2O = [Mn(H_2O)_6]SO_4$
- $MnSO_4 + 2NaOH = Mn(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$
- $Mn(OH)_2 + O_2 + H_2O \rightarrow Mn(OH)_4 \rightarrow MnO_2 \downarrow + H_2O$

Качественная реакция на Mn^{2+} :

- $2Mn(NO_3)_2 + 5NaBiO_3 + 16HNO_3 =$
 $2HMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + 5NaNO_3 + 7H_2O$

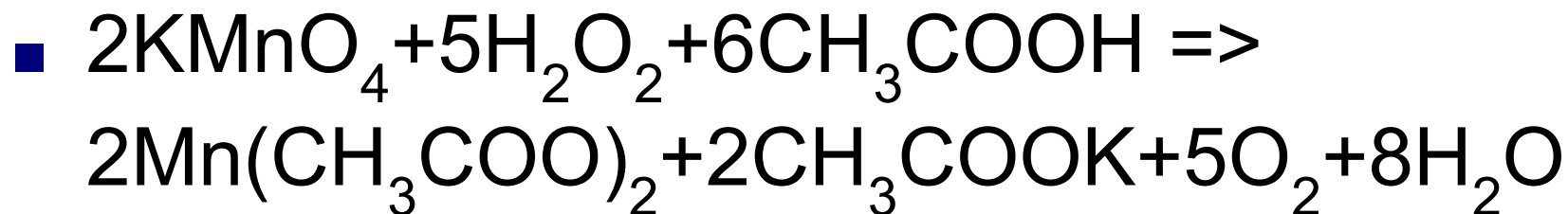
фиолетовое окрашивание

MnO_2 - окислительно-восстановительная двойственность:

- $2\text{MnO}_2 + 3\text{NaBiO}_3 + 12\text{HNO}_3 \Rightarrow 2\text{HMnO}_4 + 3\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NaNO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$
восстановительные свойства;
- $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \Rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
окислительные свойства.

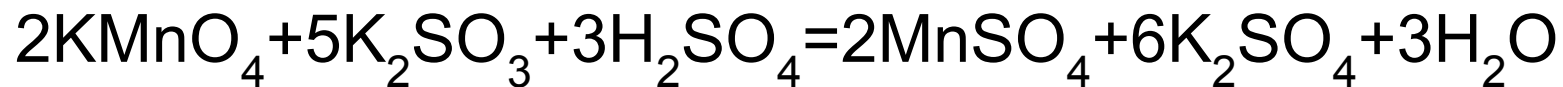
KMnO_4 - сильный окислитель

- при отравлениях обезвреживание идет за счет окислительно-восстановительной реакции:

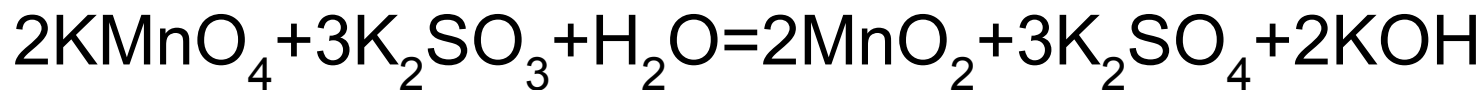


Зависимость ОВР от pH:

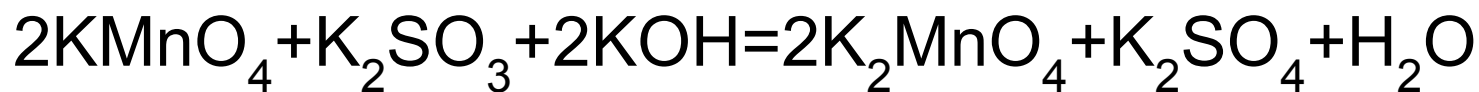
- в кислой среде $\phi^0 \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} = 1,52\text{В}$



- в нейтральной среде $\phi^0 \text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2 = 0,6\text{В}$



- в щелочной среде $\phi^0 \text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-} = 0,56\text{В}$

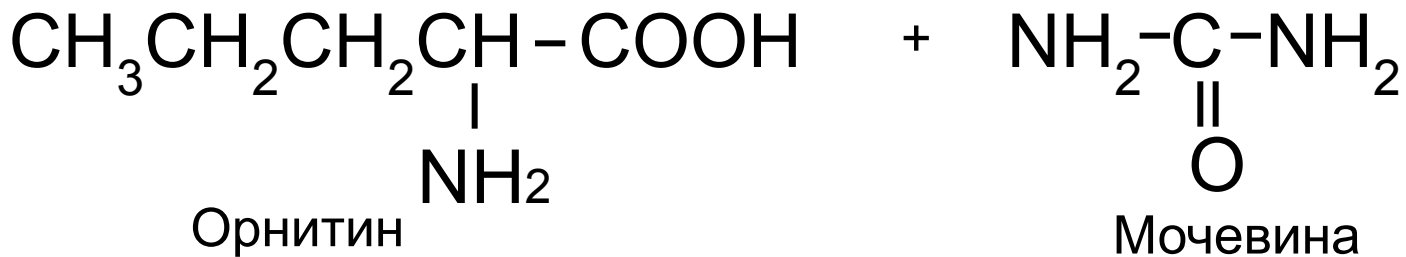
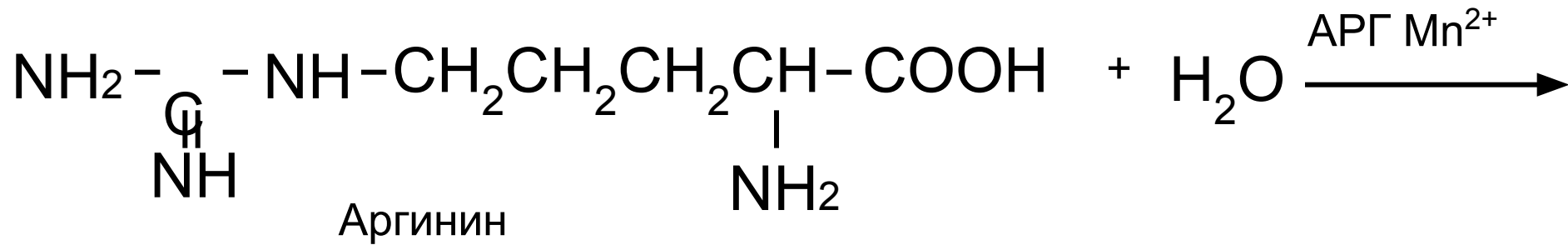


Mn in vivo

- В организме человека содержится около 12мг марганца, $\omega(\text{Mn}) = 10^{-5} \%$, микроэлемент.
- *Топография*: кости (43%), мышцы, печень, ногти, поджелудочная железа, мозг, лёгкие, селезёнка.

Биороль

- В составе фермента **аргиназы** марганец участвует в цикле **мочевинообразования**. На последнем этапе синтеза мочевины аргиназа катализирует расщепление аргинина на мочевину и орнитин.



Биороль

- В составе **фосфоглюкомутазы** участвует в углеводном обмене.

фосфоглюкомутаза

- Глюкоза – 1 – фосфат \rightleftharpoons Глюкоза – 6 – фосфат

- В составе фермента **холинэстеразы** участвует в процессе свертывания крови.

- Ионы Mn^{+2} стабилизируют конформацию нуклеиновых кислот, подобно Mg^{+2} , образуют соединительные мостики.

- Участвует в синтезе витаминов В и С.

- Установлено влияние марганца на образование гемоглобина.
- Mn^{+2} , подобно Mg^{+2} , в составе активных форм АТФ и АДФ участвует в аккумуляции и переносе энергии в организме.
- $[АТФ\ Mn]^{2-} + H_2O \rightarrow [АДФ\ Mn]^{-} + H_2PO_4^{-} + \Delta H$
- Марганец способствует усвоению фосфора и кальция и влияет на образование костей, минеральный обмен, рост, размножение.

Избыток и недостаток:

- Суточная потребность 5-7мг. Марганец содержится в печени, красной свекле, томатах, моркови, сое, горохе, картофеле.
- Дефицит марганца вызывает снижение тонуса, замедление роста, нарушение в структуре нуклеиновых кислот.
- Избыток марганца приводит к марганцевому рахиту из-за вытеснения кальция из костей.

Лекарственные препараты:

- MnCl_2 , MnSO_4 в сочетании с солями железа, меди, кобальта используют для лечения анемии и при больших кровопотерях.
- KMnO_4 – наружное антисептическое средство; 0,01-5% для промывания ран; 5% как кровоостанавливающее.

Железо



- с.о. +2 и +3

- координационное число в комплексных соединениях 6.

Химические превращения (Fe^{2+})

- $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$;
- $\text{FeCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NaCl}$;

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ проявляет основные и восстановительные свойства:

- $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$.

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ разлагается при нагревании с образованием соответствующего FeO :

- $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$.

Химические превращения (Fe^{3+})

- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ проявляет амфотерные свойства, т.е. реагирует и с кислотами, и с основаниями:
- $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;
- $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$.

- Соли Fe^{3+} легко гидролизуются с образованием малорастворимых основных солей, поэтому для перорального приема назначают препараты Fe^{2+} :

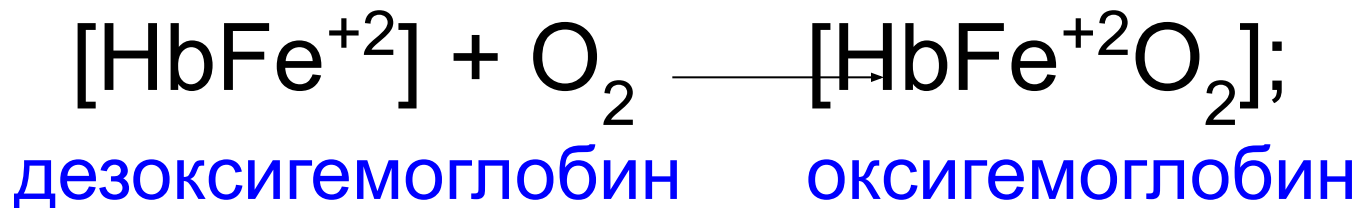


Fe in vivo

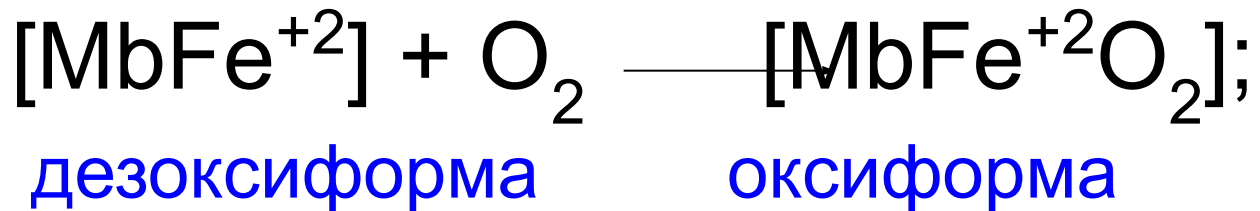
- Содержание **железа** в организме около 5г, $\omega(\text{Fe}) \approx 10^{-2} \%$, **микроэлемент**.
- **Топография**: большая часть железа сосредоточена в гемоглобине (~70%), в печени (~5%), селезёнке, костном мозге, почках, плазме крови.

Биороль


- Транспортные биоконплексы:
- а) гемоглобин (Hb) **обратимо связывает кислород** и переносит его от лёгких к тканям:



б) миоглобин (Mb) осуществляет обратимый перенос кислорода в мышцах:



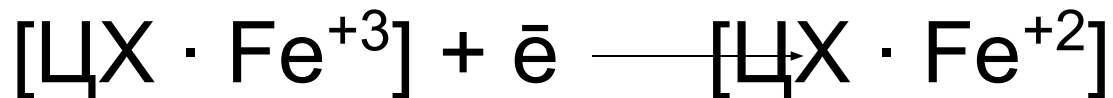
- в) **трансферрин** – железосодержащий белок, легко проходит через клеточную мембрану и **доставляет Fe^{+3}** от ферритина в костный мозг для синтеза гемоглобина.



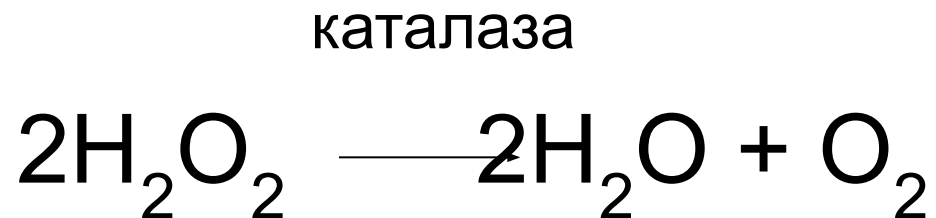
Ферритин – является аккумуляторным биокластером, в его полости депонируется Fe^{+3} , которое организм использует по мере необходимости.

Ферментативные комплексы железа:

а) **цитохромы(ЦХ)** катализируют перенос электронов в дыхательной цепи за счёт изменения степени окисления железа:



- б) **каталаза**, активный центр которой содержит Fe^{+3} , ускоряет процесс разложения токсичного пероксида водорода:



Избыток и недостаток

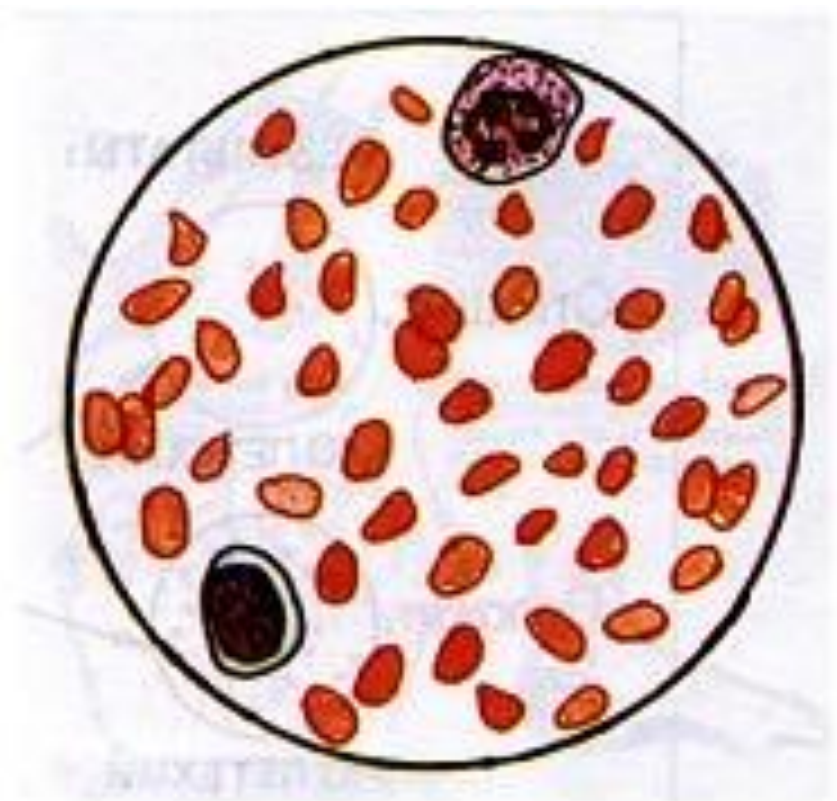
- Суточная потребность железа составляет 1 мг, но из пищи усваивается только 10-20%, поэтому должно поступать 10 мг (мужчины), 20 мг (женщины).
- Железо содержится в печени, рыбе, изюме, гранатах, лесной землянике.

- При недостатке железа в организме (или большой его потере) развивается железodefицитная анемия (малокровие).
- У беременных женщин невынашиваемость, недоразвитость плода, патологические роды. У детей-нарушение психики, отсутствие внимания, повышение заболеваемости.

Железодефицитная анемия



Железодефицитная анемия



Картина периферической крови при
железодефицитной анемии

Железодефицитная анемия



Железодефицитная анемия



Изображение ногтей у пациента с железодефицитной анемией. Типичное изменение — вогнутые ногти (коилонихия). Видно также белое пятно (леуконихия).

Лекарственные препараты:

FeCl_2 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,

“феррамид” (комплекс Fe с никотиновой кислотой),

аскорбинат железа (II),

лактат железа (II),

“ферроплекс” (FeSO_4 с аскорбиновой кислотой),

глицерофосфат железа (III)

применяются для лечения анемии.

FeCl_3 (слабый окислитель) –
применяют наружно как
дезинфицирующее и
кровоостанавливающее
средство

Кобальт



с.о. +2 и +3

координационное число в комплексных соединениях 6.

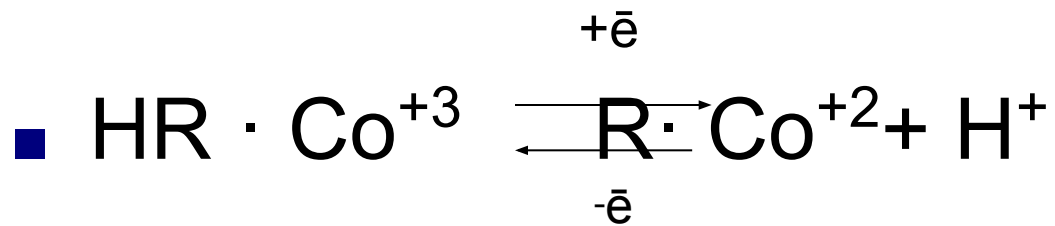
Co in vivo

- Содержание в организме 1,2мг кобальта, **микроэлемент**.
- *Топография*: мышцы (43%), кости (14%), печень.

Биороль

- Биороль кобальта **связана с витамином B_{12}** , который является порфириновым комплексом Co^{+3} и в организме выполняет две основные функции:
 - В реакциях метилирования переносит CH_3 – группы (синтез холина, лецитина, тимина, метионина, ДНК)

- Осуществляет перенос H^+ , кобальт при этом восстанавливается:



- Кобальт в составе витамина B_{12} , выполняя указанные функции, влияет на минеральный, углеводный, белковый и жировой обмен, а также участвует в кроветворении (синергизм с железом).

Избыток и недостаток

- **Суточная потребность** составляет 0,3 мг кобальта. Витамин В₁₂ содержится в мясе, печени, почках, рыбе, молоке, яйце.
- **Недостаток** витамина В₁₂ в организме вызывает злокачественную анемию.

B_{12} дефицитная анемия



Лекарственные препараты:

- Витамин B_{12} – для лечения анемии, нервных заболеваний
- Коамид (комплекс кобальта с никотиновой кислотой) – для лечения анемии
- Изотоп радиоактивного кобальта ${}_{60}Co$ – для лечения злокачественных опухолей.

Медь

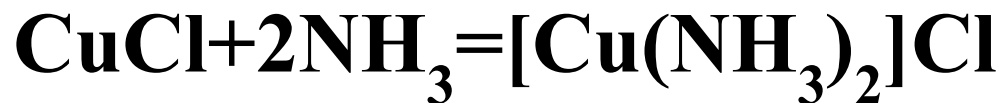
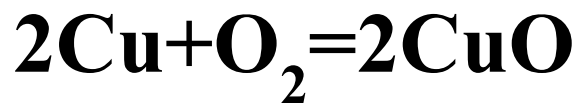
- Электронная формула:

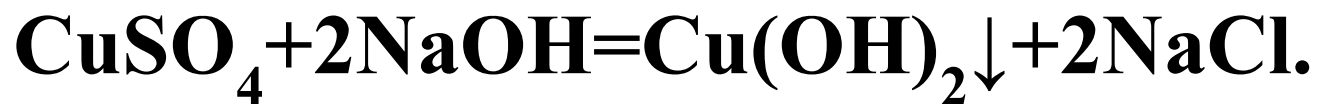
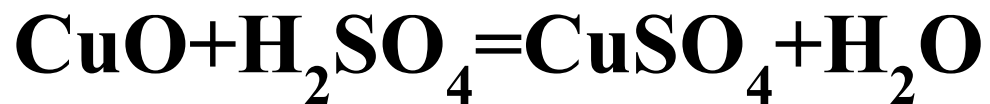


с.о. +1 , +2

координационные числа 2 и 4.

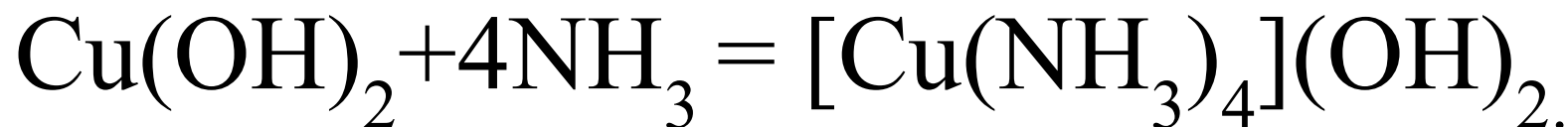
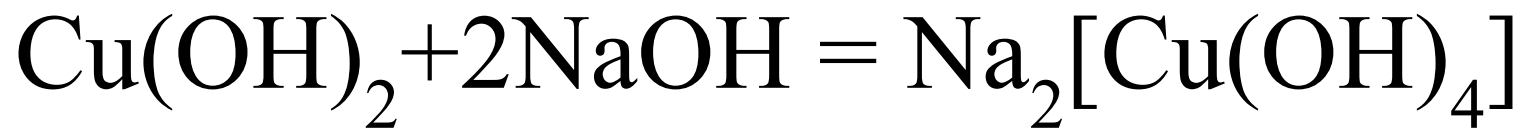
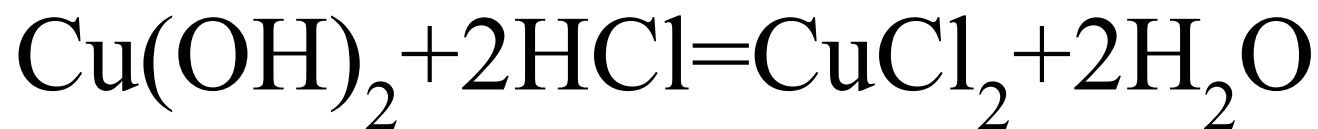
Химические свойства



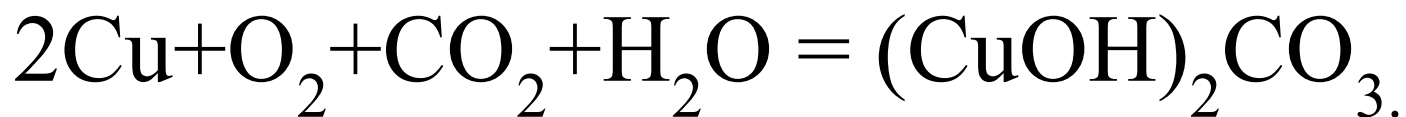


Химические свойства

- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ обладает амфотерными свойствами, т.е. реагирует и с кислотами, и с основаниями, образует комплексные соединения с координационным числом 4.



- Все соединения Cu **ядовиты**, даже сама металлическая Cu, т.к. на ее поверхности образуется **ядовитый зеленый налет гидрокарбоната меди**:



Cu in vivo

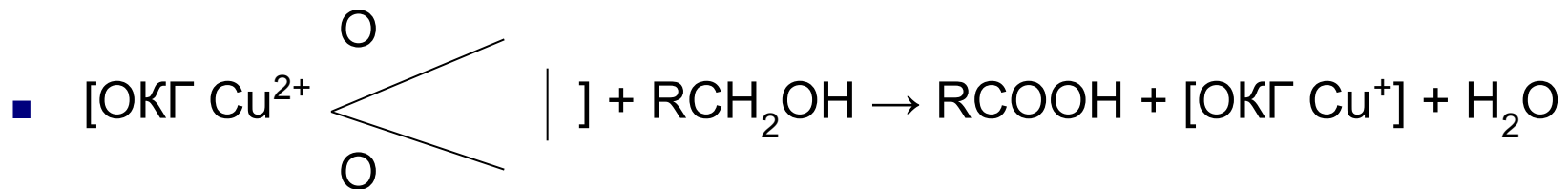
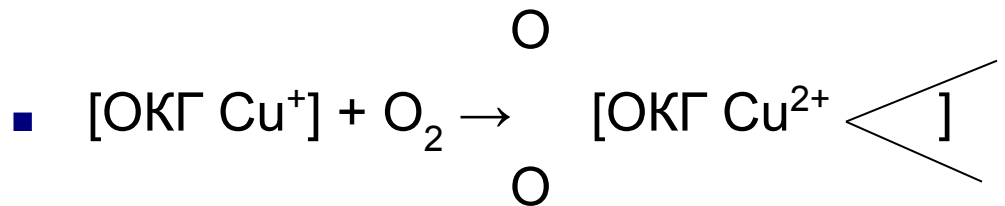
- В организме взрослого человека содержится около 100 мг меди, **микроэлемент**.
- *Топография*: печень, головной мозг, кровь.

Биороль

- В биохимических процессах медь участвует в виде комплексов Cu^+ и Cu^{2+} с биолигандами.

Известно около 25 медьсодержащих белков и ферментов.

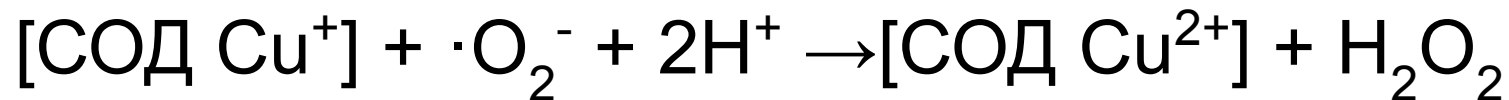
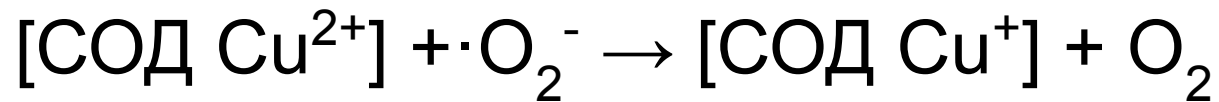
- Медьсодержащие ферменты **оксигеназы** [ОКГ Cu⁺] активируют молекулу кислорода в процессе окисления органических соединений:



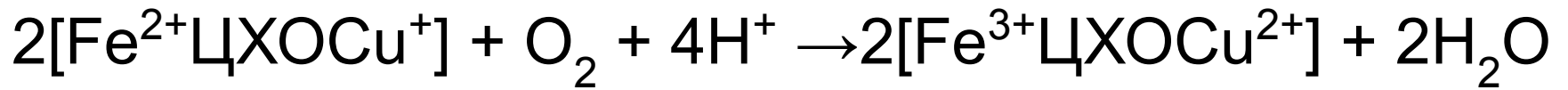
Биороль

- Фермент супероксиддисмутаза

[СОД Cu^{2+}] ускоряет реакцию разложения токсичного супероксид-иона $\cdot\text{O}_2^-$



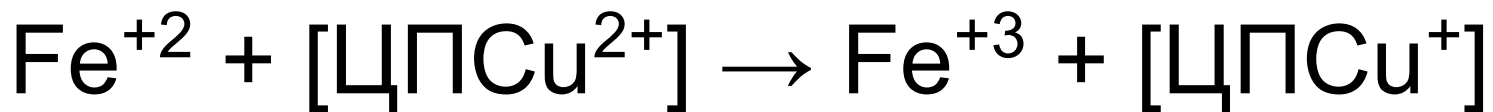
- Фермент цитохромоксидаза $[Fe^{2+}ЦХОСu^+]$, катализирует перенос электронов на кислород на конечном этапе тканевого дыхания:



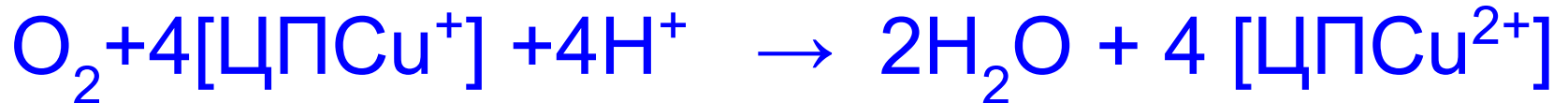
Биороль

Медьсодержащий белок плазмы крови
церулоплазмин [ЦП]:

а) катализирует окисление Fe^{+2} в Fe^{+3} в процессе
крововетворения:



б) восстановленная форма
церулоплазмина [ЦПСu⁺]
катализирует восстановление
кислорода в воду:



в) осуществляет транспорт меди в органы, регулирует баланс меди и обеспечивает выведение её избытка из организма:




Медь вместе с железом **участвует в кроветворении**, способствует синтезу гемоглобина, образованию новых эритроцитов.


Избыток и недостаток

- Суточная потребность 4-5 мг.

Медь содержится в печени телят и ягнят, белых грибах, черной смородине, абрикосах, устрицах.

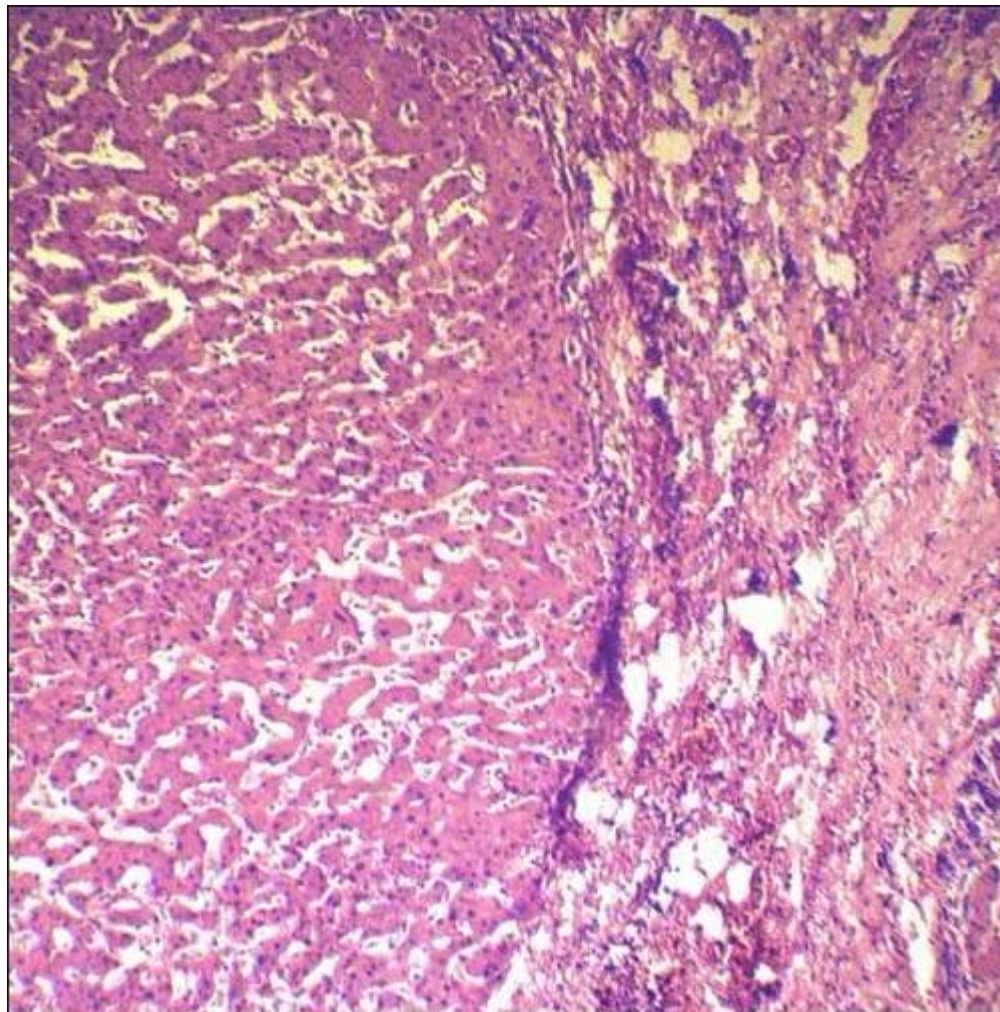


Дефицит меди может привести к разрушению эритроцитов (медная анемия), а также нарушению остеогенеза с изменениями в скелете (экзотическая атаксия) и др.



Избыток меди возможен при нарушении синтеза церулоплазмина. Медь накапливается в печени, нервных клетках, разрушая их (болезнь Вильсона-Коновалова)

ЦИРРОЗ ПЕЧЕНИ ПРИ БОЛЕЗНИ ВИЛЬСОНА-КОНОВАЛОВА



Лекарственные препараты:

- CuSO_4 - наружно как антисептик, вяжущее, прижигающие
- CuSO_4 - в микродозах для лечения анемии.
- Cu_2O и CuO - в стоматологии в составе фосфатных бактерицидных цементов как пломбировочный материал.

Цинк

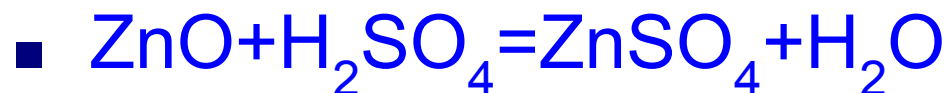
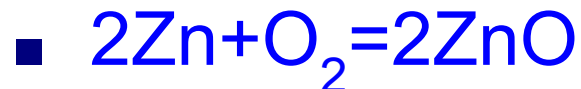
Электронная формула:



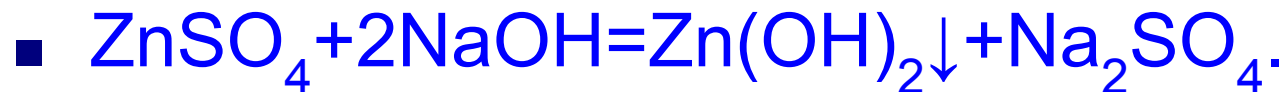
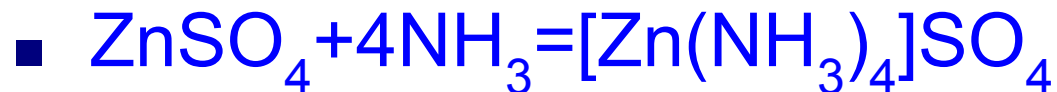
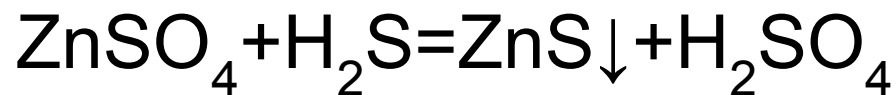
с.о. +2

координационное число 4.

Химические свойства:



- Качественная реакция на ион Zn^{2+} - образование белого осадка сульфида цинка ZnS :



Амфотерность $\text{Zn}(\text{OH})_2$

- $\text{Zn}(\text{OH})_2$ является амфотерным гидроксидом, реагирует и с кислотами, и с основаниями:
- $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$.

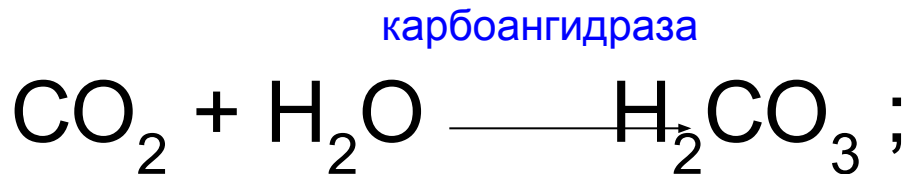
Zn in vivo

- В организме взрослого человека содержится 1,4 – 2,3 г цинка, **микроэлемент**.
- *Топография*: мышцы (65%), кости (20%), кровь (9%), печень, половые железы, поджелудочная железа, сетчатая оболочка глаз.

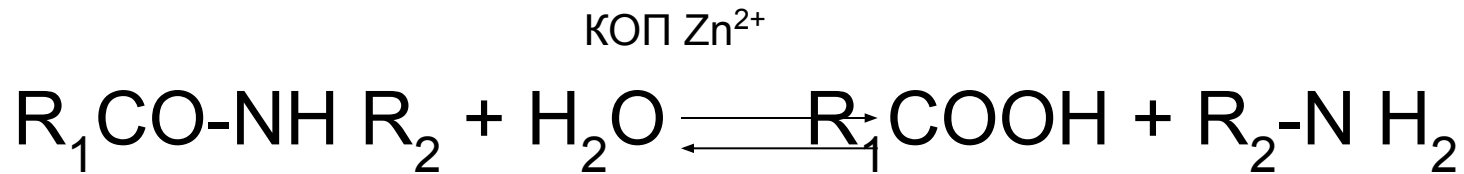
Биороль

Цинк входит в состав более
40 металлоферментов:

а) **карбоангидраза** в эритроцитах катализирует обратимую гидратацию CO_2 , тем самым влияет на процесс дыхания и газообмена организма:



б) карбоксипептидаза КОПZn^{2+} участвует в гидролизе пептидной связи белков:



в) дипептидазы катализируют реакции гидролиза дипептидов.

Биороль

- Известное влияние цинк оказывает на углеводный обмен, **входит в состав активной формы инсулина.**
- Активирует **биосинтез витаминов В и С.**
- Стимулирует **фагоцитарную активность лейкоцитов.**

- Участвует в формировании спиральной структуры РНК.
- Цинк влияет на рост, половое развитие, размножение, способствует делению клеток, в том числе раковых. Концентрация Zn^{2+} в атипичных клетках возрастает, это можно использовать для диагностики рака на ранних стадиях.

Избыток и недостаток

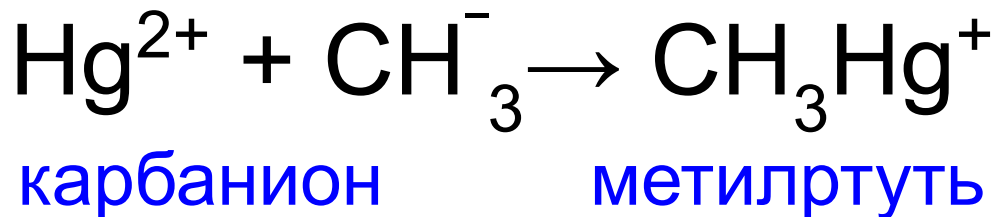
- **Суточная потребность** цинка около 20 мг компенсируется продуктами, которые употребляют в пищу. Наиболее богаты цинком мясо, печень, молоко, яйцо.
- **Дефицит** цинка при недоедании или алкоголизме приводит к отставанию в росте, половом созревании, к поражению кожных покровов.


Лекарственные препараты:

- ZnCl_2 – вяжущее, прижигающее и антисептическое действие – для лечения воспаления слизистых.
- ZnSO_4 – 0,25 %-ный раствор в качестве глазных капель.
- ZnO , ZnSO_4 – в стоматологии в качестве временного пломбировочного материала.
- ZnO – в дерматологии в виде мазей, присыпок, как вяжущее и противовоспалительное средство.


Токсическое действие Cd, Hg:

Наиболее токсична **метилртуть** (CH_3Hg^+). Она образуется в водоемах из неорганических соединений ртути под действием ферментов микроорганизмов:





Метилртуть **накапливается в рыбе**, а затем с пищей попадает в организм человека, растворяется в липидах мембран и проникает в клетки. Накапливается в почках, мозге, эритроцитах, проникает через плаценту в плод и нарушает структуру ДНК и РНК.



Постепенно концентрируясь, она вызывает необратимые разрушения в организме и смерть.

Отравление метилртутью вызывает
болезнь Минамата

(нервно-психические расстройства,
нарушение координации движения).

Болезнь Минамата



Механизм токсического действия ртути и кадмия:

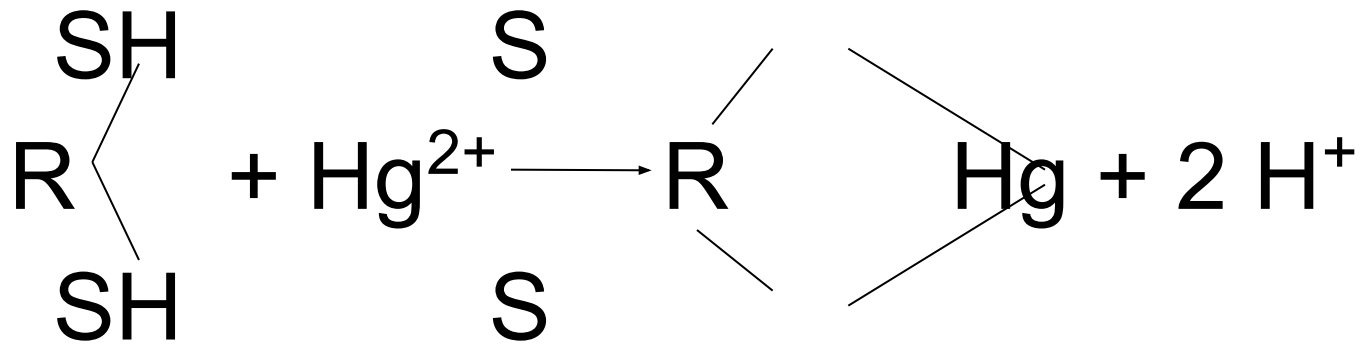
- 1. Ионы Cd^{2+} и Hg^{2+} могут замещать Ca^{2+} в соединениях, т.к. имеют близкие радиусы.

Нарушение фосфорно-кальциевого обмена является причиной патологических изменений в костной ткани.

Cd^{2+} , замещая Ca^{2+} , вызывает болезнь итай-итай («страдание»), кости становятся хрупкими и ломаются при кашле, наблюдается искривление позвоночника у детей.

- 2. У кадмия и особенно ртути **ярко выражено химическое сродство к SH – группам.**

Блокирование SH – групп, приводящее к подавлению активности ферментов и денатурации белков, идет по схеме:



- Антидоты: **тетрацин-кальций, унитиол, тиосульфат натрия.**

Лекарственные препараты:

- HgCl_2 – в концентрации 1 : 1000 для дезинфекции и как антисептик.
- HgO – в составе мазей для лечения глазных и кожных заболеваний.
- HgS - для лечения венерических и кожных заболеваний.
- HgNH_2Cl – в дерматологии
- Hg_2Cl_2 - как слабительное в ветеринарии.



Спасибо за внимание!!!