

## §1. Серебро $\downarrow$ -Ag

Давно известно о бактерицидных свойствах серебра, о целительности «серебряной» воды.

Существует целый ряд медицинских препаратов, содержащих серебро. Это органические соединения, преимущественно белковые, в которые введено до 25% Ag. А известное лекарство *колларгол* (коллоидное серебро) содержит даже 78% Ag. Интересно, что препараты сильного действия (протаргол, протаргенум) содержат меньше серебра, чем препараты мягкого действия (аргин, соларгенум и др.).

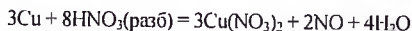
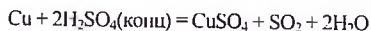
Механизм бактерицидного действия серебра основан на том, что оно инактивирует определенные участки молекул ферментов микроорганизмов, т. е. действует как ферментный яд. В микроорганизмах процессы обмена идут намного интенсивнее, чем в более сложных, поэтому можно подобрать такие концентрации ионов серебра, которые вполне достаточны для уничтожения микробов, но безвредны для человека.

Наиболее известным соединением серебра является его нитрат  $\text{AgNO}_3$ , или *ляпис*. Он обладает прижигающим и вяжущим действием, так как, взаимодействуя с белками тканей, способствует образованию белковых солей — альбуминатов. Свойственно ему и бактерицидное действие. Поэтому ляпис широко применяют в медицинской практике.

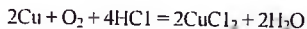
### Медь $_{29}\text{Cu}$

В организме взрослого человека содержится около 100 мг меди. В основном медь концентрируется в печени, в головном мозге, в крови. Средняя дневная доза потребления меди для человека 4–5 мг.

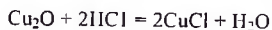
Медь — элемент 4 периода периодической системы, IB группы. На внешнем уровне находится только один  $4s$ -электрон, зато  $3d$ -подуровень приобретает сразу два электрона, что обеспечивает его полное заполнение ( $3d^{10}$ ) и энергетический выигрыш. Поэтому электронная конфигурация атома меди  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ . В соединениях медь проявляет степень окисления +I и +2. В ряду напряжений металлов она стоит после водорода и является малоактивным металлом, который кислоты могут окислять лишь за счет аннона:



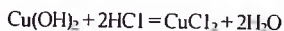
или в присутствии дополнительного окислителя в среде:



Известны два оксида меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ . Гидроксид меди(I) неустойчив, и при попытке его получения реакцией обмена выделяется оксид меди(I), который проявляет основные свойства:



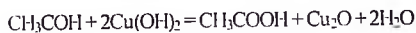
Оксид меди(II) и гидроксид меди(II) проявляют слабые амфотерные свойства с преобладанием основных свойств:



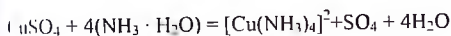
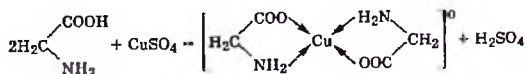
В нейтральных и кислых растворах катион  $\text{Cu}^{2+}$  гидратирован с образованием октаэдрического в голубой цвет аквакомплекса  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , который довольно прочно удерживает молекулы воды ( $\tau = 3 \cdot 10^{-8}$  с).

Катион  $\text{Cu}^+$  при повышенных температурах склонен к окислительно-восстановительной дисмутации:  $2\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$ . Это равновесие может быть смещено в любом направлении в зависимости от природы лиганда.

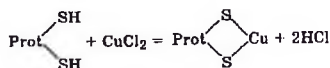
Катион  $\text{Cu}^{2+}$  – достаточно сильный окислитель, который может окислить альдегиды до карбоновых кислот, а некоторые тиолы до дисульфидов:



Катионы меди – сильные комплексообразователи по отношению к лигандам, содержащим карбоксильную ( $-\text{COO}^-$ ), амино- ( $-\text{NH}_2$ ), циано- ( $-\text{CN}^-$ ) и особенно тиольную ( $-\text{SH}$ ) группы, причем образуются комплексы нейтрального, катионного и анионного типа:



За счет реакции с тиольными группами белков катионы меди инактивируют ферменты и разрушают нативную конформацию белка. На этом основано их антимикробное действие.



Биологическое действие. Медь является необходимым микроэлементом растений и животных организмов. Это связано со следующими ее особенностями. Во-первых, ионы меди по сравнению с ионами других металлов жизни активнее реагируют и образуют более устойчивые комплексы с аминокислотами и белками. Во-вторых, ионы меди служат исключительно эффективными катализаторами, особенно в сочетании с белками. В-третьих, медь легко переходит из одного валентного состояния в другое, что особенно благоприятствует ее метаболическим функциям. Например, при активации молекулы кислорода в реакциях окисления органических соединений.

Медьсодержащие ферменты окисления оксигеназы [ОКГСu<sup>+</sup>] присоединяют молекулу кислорода с образованием пероксидной цепочки и окислением меди из Cu<sup>+</sup> в Cu<sup>2+</sup>. Образовавшийся комплекс фермента с молекулой кислорода окисляет биосубстрат:

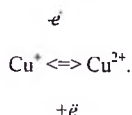
### *Содержание и формы существования в живых организмах. Биологическая роль*

Медь — жизненно необходимый микроэлемент для растений, животных и человека. В гемоглобине, пигменте крови моллюсков и ракообразных, содержится 0,15- 0,26% меди.

Медь — один из важнейших микроэлементов, участвующих в процессе фотосинтеза и влияющих на усвоение азота растениями.

В организме человека содержится около 0,1 г меди, в крови — примерно 0,001 мг/л. Суточная потребность взрослого человека в меди 2-3 мг. Медь концентрируется в печени, крови, головном мозге, меньше ее — в костях.

В организме человека медь находится в виде двух катионов со степенями окисления (+1) Cu<sup>+</sup> и (+2) Cu<sup>2+</sup>, которые легко превращаются друг в друга при протекании ОВ реакций:



Медь — единственный d-металл в организме со степенью окисления (+1).

Медь оказывает большое влияние на важнейшие биохимические процессы: тканевое дыхание, пигментацию, ферментативное окисление. Вместе с железом, кобальтом, цинком медь участвует в процессе кроветворения. Ионы меди обеспечивают всасывание железа в кишках, удлиняя срок жизни эритроцитов (средняя продолжительность их жизни — 125 дней).

В настоящее время известно более 30 медьсодержащих ферментов.

Различное действие на работу ферментов оказывают ионы меди Cu<sup>+</sup> и Cu<sup>2+</sup>. Катионы меди Cu<sup>2+</sup> ингибируют ферменты: амилазу, липазу, лактазу, АТФ-азу мышц и др. Ионы меди Cu<sup>+</sup> в качестве незаменимого активатора входят в состав ферментов цитохромоксидазы, оксигеназы, тирозиназы и т. д.

Тирозиназа — фермент, имеющийся у бактерий, растений, насекомых и млекопитающих. У млекопитающих и человека тирозиназа концентрируется в печени и коже.

В клетках базального слоя эпидермиса (меланоблестах) при участии медьсодержащего фермента тирозиназы происходит синтез из тирозина темноокрашенного пигмента меланина (греч. melas — черный). Цвет кожи зависит от распределения меланобластов, количества в них меланина и состояния его окисления.

Врожденное отсутствие тирозиназы приводит к альбинизму, т. е. отсутствию пигментации кожи, волос, радужной оболочки глаз.

Медь влияет на работу витаминов, усиливает действие инсулина и гормонов гипофиза, которые стимулируют развитие и функцию половых желез.

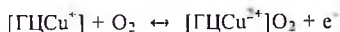
Ионы меди повышают эффективность лекарств, что обусловлено образованием с лекарственными медьсодержащих комплексов, которые легко проникают сквозь биологические мембраны. Ионы меди связывают микробные токсины и усиливают действие антибиотиков.

Дефицит меди и ее избыток одинаково вредны для организма. При недостатке меди в рационе человека уменьшается образование гемоглобина и развивается анемия; нарушается костеобразование с изменениями в скелете, как при заболевании рахитом. Недостаток меди проявляется только в детском возрасте, что вызвано дефицитом меди в молоке. Избыток меди накапливается в печени, мозге, почках, глазах и вызывает хронические воспалительные процессы в тканях.

Накопление меди в ткани мозга приводит к ослаблению процессов возбуждения и усиленно торможения в коре больших полушарий.

Медь вместе с железом участвует в кроветворении. Дефицит меди может привести к разрушению эритроцитов, а также нарушению остеогенеза с изменениями в скелете, аналогичными наблюдаемым при рахите.

У моллюсков и членистоногих кислород переносится медьсодержащим белком гемоцианином  $[ГЦCu^{+}]$ . В отличие от гемоглобина гемоцианин находится только в плазме, а не в клетках, и, кроме того, в процессе связывания и освобождения кислорода происходит окисление и восстановление меди в гемоцианине, что объясняет голубой цвет крови у этих организмов:



восстановленная	окисленная
форма	форма
(бесцветная)	(синяя)

Возникшие в процессе эволюции высшие организмы для переноса кислорода используют гемоглобин, обеспечивающий более высокие концентрации кислорода в крови.

### *Применение меди и ее соединений в медицине.*

Медь и некоторые ее соединения применяются в медицинской практике.

Радиоактивные изотопы меди  $^{61}Cu$  и  $^{64}Cu$  используются как радиоактивные индикаторы.

Медь входит в состав порошка (сплав золота, олова, меди), из которого изготавливают металлические зубные пломбы.

Оксид меди (II)  $CuO$  и оксид меди  $Cu_2O$  входят в состав фосфатных бактерицидных цемента, которые используются в стоматологии в качестве пломбирочного материала.

Кристаллогидрат сульфата меди (II)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (медный купорос) — антисептическое, вяжущее и прижигающее средство, применяемое наружно; как рвотное средство (внутрь). Водный раствор его (глазные капли) назначаются при конъюнктивитах.

Цитрат меди (II), или лимоннокислая медь, входит в состав глазной мази.

### *Токсичность соединений меди*

Все соли меди токсичны, раздражают слизистые, поражают ЖКТ, вызывают тошноту, рвоту, заболевание печени — гепатит. Медный купорос ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) вызывает тяжелые отравления в дозах, превышающих 1—2 г.

## **§2. Ртуть $\text{Hg}$ . Свойства соединений ртути.**

Ртуть, как известно, при обычных условиях единственный жидкий металл. Одно из свойств этого металла — большой коэффициент температурного расширения. Именно это свойство ртути обуславливает ее применение в различных, в том числе и медицинских, термометрах.

Другим замечательным свойством ртути является ее способность растворять другие металлы, образуя твердые или жидкие растворы — *амальгамы*. Некоторые из них, например, амальгамы серебра и кадмия, химически инертны и тверды при температуре человеческого тела, но легко размягчаются при нагревании. Из них изготавливают зубные пломбы.

Еще одно медицинское применение металлической ртути — ее использование в ртутных манометрах, с помощью которых измеряют кровяное давление.

Пары ртути при пропускании через них электрического тока являются источником ультрафиолетовых лучей. На этом основано действие ртутно-кварцевых ламп, используемых для глубокого прогревания органов и тканей.

Соединения ртути еще с древнейших времен нашли широкое применение для лечения различных болезней. Одним из первых антисептических средств является хлорид ртути (II), или сулема  $\text{HgCl}_2$ . Цианид ртути  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  использовали в производстве антисептического мыла. Желтый оксид ртути  $\text{HgO}$  до сих пор применяют при лечении глазных и кожных заболеваний. Хлорид ртути (I), или каломель  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , — слабительное средство.

В наше время большинство неорганических соединений ртути постепенно вытесняется из медицины ртутными же органическими соединениями, неспособными к легкой ионизации и поэтому не столь токсичными и меньше раздражающими ткани. Органические антисептики на основе соединений ртути пригодны для обработки даже слизистых оболочек.

Однако общеизвестным фактом является то, что пары ртути и ее соединения весьма ядовиты. Жидкая ртуть опасна своей летучестью. Разлитая ртуть обычно распадается на мельчайшие шарики с большой общей поверхностью, а следовательно, и с высокой интенсивностью испарения. Все места, в которых находятся капельки жидкого металла, следует обработать раствором хлорида железа  $\text{FeCl}_3$ , либо засыпать порошком серы, чтобы связать ртуть химически.

Острое отравление солями ртути проявляется в расстройстве кишечника, рвоте, нарушении десен. Первое, что необходимо сделать в такой ситуации, это вызвать у пострадавшего рвоту, затем дать ему молока и яичных белков. Ионы ртути связываются содержащимися в этих продуктах белками и выводятся из организма.

### §3. Цинк $_{30}\text{Zn}$

В организме взрослого человека содержится 1,4-2,3 г цинка, из них 20 % - в костях, 65 % - в мышцах, 9 % - в крови, остальное - в печени и предстательной железе. Рекомендуемая ежедневная доза потребления составляет около 20 мг.

Цинк является *d*-металлом IIБ группы 4 периода периодической системы, его электронная формула  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ . Так как цинк имеет заполненный  $3d$ -подуровень, то в образовании химических связей участвуют только два внешних  $4s$ -электрона, и поэтому во всех соединениях цинк всегда проявляет степень окисления +2

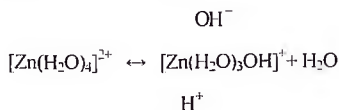
Следовательно, в условиях организма для цинксодержащих биосубстратов окислительно-восстановительные превращения не имеют места. Но для них характерны амфотерные и комплексообразующие свойства.

В кислых водных растворах катион  $\text{Zn}^{2+}$  образует аквакомплексы  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , в которых молекулы воды удерживаются довольно прочно.

Оксид и гидроксид цинка амфотерны и поэтому легко растворяются и в кислотах, и в щелочах:



С учетом большой склонности катионов цинка к комплексообразованию его амфотерность лучше выразить следующим равновесием:



Кислотные и основные свойства у гидроксида цинка выражены примерно одинаково с легким преобладанием основных свойств.

*Содержание и формы существования в живых организмах.*

#### *Биологическая роль*

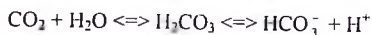
Цинк относится к незаменимым микроэлементам. В организме человека находится 1,4-2,3 г цинка. Суточная потребность в цинке составляет около 5 мг. Она увеличивается в период роста, полового созревания организма.

Цинк концентрируется главным образом в мышцах, печени, поджелудочной железе, эритроцитах, сетчатой оболочке глаза, скелете. Несмотря на небольшую массовую долю в организме (примерно  $10^{-3} \%$ ), цинк играет важную биологическую роль.

Еще в 30-х гг. XX века было установлено, что цинк содержится в кристаллическом препарате **инсулина** — гормона, вырабатываемого поджелудочной железой и регулирующего уровень сахара в крови. Дальнейшими исследованиями было установлено, что 6 молекул инсулина, связываясь с 2 атомами цинка, образуют устойчивую сложную структуру. Таким образом, цинк принимает активное участие в углеводном обмене.

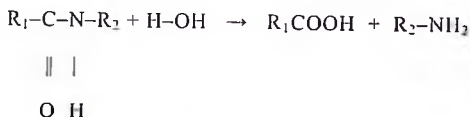
В настоящее время установлено, что цинк входит в состав более 40 металлоферментов.

В середине XX века цинк был обнаружен в составе фермента карбоангидразы (Молекула карбоангидразы содержит 1 атом цинка и имеет молекулярную массу около 30 000). Этот фермент содержится в эритроцитах и катализирует обратимую реакцию гидратации углекислого газа:

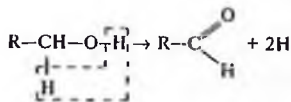


Гидрокарбонат-ионы  $\text{HCO}_3^-$  в эритроцитах замещаются на ионы  $\text{Cl}^-$  из плазмы, сами перходят в плазму и переносятся ею к легким. Отсюда понятна роль карбоангидразы в процессах дыхания и газообмена в организме. Ионы  $\text{HCO}_3^-$  играют также важную роль в поддержании кислотно-основного состояния крови, так как входят в состав гидрокарбонатной буферной системы (см. 1.3.10).

Цинк входит в состав активного центра фермента карбоксипептидазы, участвующего в гидролизе пептидных связей:



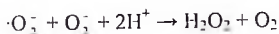
Цинк-содержащий фермент алкогольдегидрогеназа катализирует отщепление водорода от молекул спирта и превращение его в альдегид:



За одну минуту алкогольдегидрогеназа превращает в альдегид около 43 тыс. молекул спирта.

Ион  $\text{Zn}^{2+}$  вместе с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  входит в состав фермента супероксиддисмутазы, который катализует реакцию:





Участвующие в этой реакции нон-радикал  $\text{O}_2^-$  и молекулярный ион кислорода  $\text{O}_2$  образуются в организме в процессах тканевого дыхания, их накопление в избыточных концентрациях опасно для организма. Продукт реакции — пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  — разрушается каталазой крови.

Существуют экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что цинк ускоряет синтез витаминов С и В, что введение ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в организм уменьшает содержание жира во внутренних органах и печени, оказывает специфическое влияние на функции полового аппарата и т.д.

### *Применение цинка и его соединений в медицине.*

Радиоактивный изотоп цинка  $^{65}\text{Zn}$  применяется для лечения злокачественных опухолей и др. целей.

Кристаллогидрат сульфата цинка  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в виде слабых растворов (0,1–0,25%) оказывает вяжущее и противовоспалительное действие. В офтальмологии эти растворы применяют в качестве глазных капель, которые известны еще со времен Парацельса.

Более концентрированные растворы  $\text{ZnSO}_4$  (0,5–1,0%) оказывают раздражающее действие, при приеме внутрь вызывают рвоту.

Обезвоженный сульфат цинка  $\text{ZnSO}_4$  входит в состав цемента, которые применяются в стоматологии как временный пломбировочный материал.

Оксид цинка  $\text{ZnO}$  используется в дерматологии в виде мазей, присыпок как вяжущее, «подсушивающее» и противомикробное средство.

Оксид цинка входит в состав оттискового материала, применяемого в ортопедической практике, челюстно-лицевой ортопедии, ортодонтии. Он является также составной частью цинк-фосфатных цемента, которые применяются в стоматологии как пломбировочный материал.

Стеарат цинка  $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Zn}$  используется в качестве присыпки.

Прием минимальных количеств препаратов цинка стимулирует работу желез внутренней секреции и улучшает обменные процессы в организме.

### *Токсичность соединений цинка*

В больших концентрациях соединения цинка ( $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  и др.) токсичны. В качестве первой помощи при отравлениях солями цинка надо вызвать рвоту.

Поскольку цинк неустойчив к действию кислот и щелочей, оцинкованной посудой следует пользоваться осторожно. В такой посуде нельзя готовить пищу, квасить капусту, солить огурцы и т.д.

## Металлы в организме

*(Психологическая страничка)*

В средние века алхимики уверяли, что характер и поведение человека полностью зависят от содержания металлов в его организме. К примеру, если он носит темную одежду и постоянно пребывает в депрессии, у него избыток свинца, а если ненавидит красный и коричневый цвета – избыток железа.

**Железо.** Избыток железа превращает человека в агрессивное существо с жестоким, эгоистичным характером. Такие люди очень активны, постоянно чем-то заняты. Любят командовать, поэтому чаще всего становятся военными, спортивными инструкторами или бизнесменами.

Но таких «железных дровосеков» можно смягчить, если давать им меньше мяса.

**Медь.** Люди, в организме которых больше всего меди, мягки и покладисты. Они любят красивую жизнь и вкусную еду, предпочтение отдают сладостям. Они всегда готовы прийти на помощь, у них дружные семьи и много друзей. Чаще всего они становятся писателями, музыкантами или художниками.

Однако их часто обманывают и предают, пользуясь их слабостями. Поэтому, если в этом описании вы узнали себя, постарайтесь потреблять больше продуктов, содержащих железо, – так вы компенсируете мягкость меди.

**Свинец.** Чрезмерное содержание в организме свинца делает человека вялым и апатичным. Он всегда не в настроении, вечно находит повод для недовольства. Чаще всего такие люди оказываются в положении жертвы.

Из них получают отменные подчиненные, ведь они не инициаторы, а предпочитают, скорее, подчиняться распоряжениям. Таким людям просто необходимо разбавлять свой свинец золотом, медью, оловом и серебром.

**Олово.** Олово – это тот металл, который в избытке содержится в организме мыслителей, философов и путешественников. У них – отменное чувство юмора, а их энтузиазм часто переходит в одержимость. Свинец сделает их более серьезными, а железо – крепкими.

**Золото.** Драгоценные металлы и в организме – драгоценность. Серебро, например, – металл чувствительных, эмоциональных людей, обладающих огромной интуицией, или ясновидящих.

Золото преобладает в организме тщеславных, заносчивых людей. Но это лишь видимость: внутри они добры и щедры, просто к ним нужно отыскать подход. Они – верные друзья, готовые в любую минуту прийти на помощь. Им необходимо пополнять свой организм и другими металлами – на характере это, возможно, не отразится, а здоровье укрепит.

**Ртуть.** Болтливые люди, оказывается, любят поговорить от... обилия в организме ртути. Еще такие люди хитры, беспринципны и легко предают. Им явно необходимо разбавить этот жидкий металл железом.

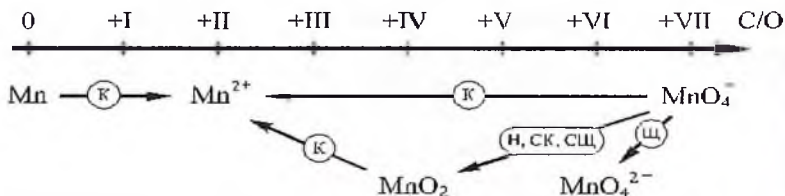


Рис 2. Схема протекания окислительно-восстановительных реакций важнейших соединений марганца.

Н- нейтральная среда; СК - слабоокислая среда; К- кислая среда; СЩ- слабощелочная среда; Щ- щелочная среда.