AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
SUMQAYIT DÖVLƏT UNİVERSİTETİNİN NƏZDİNDƏ
SUMQAYIT DÖVLƏT TEXNİKİ KOLLECİ

«Bioloji və fizioloji maddələr kimyası-1»

fənnindən mühazirələr

Orta ixtisas təhsili müəssisələrində
fənnin tədrisi üçün nəzərdə tutulub

Tərtib edən: Əliyeva Samirə Yəhya qızı

SUMQAYIT-2020

1. Bioqeyri-üzvi kimya elminin predmeti və inkişaf tarixi

Bioqeyri-üzvi kimya keçən əsrin ikinci yarısında, biologiya və qeyri-üzvi kimya elmlərinin qovuşması nəticəsində yaranmış elm sahəsidir. Bu elmin meydana gəlməsi üçün qeyri-üzvi kimya və biologiya elmlərinin yüksək inkişaf səviyyəsi vacib idi. Artıq XX əsrin ikinci yarısında maddələrin elektron və həndəsi quruluşlarının müasir fiziki üsullarla tədqiqi, molekulyar orbital üsulunun tətbiqi, yüksək səviyyəli nəticələrlə səciyyələnən molekulyar biologiyanın inkişafı üçün geniş imkanlar yaratmış oldu.

Bioqeyri-üzvi kimya elminin əsasını «həyat metalları» adlanan 10 elementin canlı orqanizmlərdə rolu təşkil edir. Həyat metalları sırasına qapalı elektron quruluşuna malik olan beş ion (natrium, kalium, maqnezium, kalsium və sink ionları) və tamamlanmamış 4d-səviyyəsinə malik olan, yalnız bir molibden ionu daxil olur. Bioqeyri-üzvi kimya elmi bu metalların daşıdığı bioloji funksiyaları, bioliqandlarla əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin quruluşunu, onların nəql formalarını və s. öyrənir.

Bu problemlərin həlli müasir fiziki və kimyəvi tədqiqat üsullarının tətbiqini (müxtəlif spektroskopik, difraksion və s.) tələb edir.

Bioqeyri-üzvi kimyanın nəzəri aspektləri müasir kvant kimyasının bioloji obyektlərə və modellərə tətbiqinə əsaslanır. Hal-hazırda bioloji sistemlərin və proseslərin modelləşdirilməsi bioqeyri-üzvi kimya elmi üçün xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Bu baxımdan bəzi bioloji proseslərin daha sadə və əlverişli üsullarla həyata keçirilməsi (azotun fiksasiya olunması, molekulyar oksigenin fəallaşdırılması və nəqli, oxşar xassəli metalların ayrılması və s.), gələcəkdə texnikada tətbiqi xüsusi əhəmiyyət kəsb edən bioloji sistemlərin analoqlarının yaradılması (kimyəvi bionika) və s. böyük maraq doğurur.

Bioqeyri-üzvi kimya, ümumiyyətlə, canlı orqanizmin və onda cərəyan edən həyat proseslərinin qeyri-üzvi və fiziki-kimyəvi əsasları haqqında elmdir. O, xüsusilə canlı orqanizmin bioelementar tərkib hissələri (quruluş vahidləri) olan kimyəvi elementlərin orqanizmdə çeşidinə və miqdarına görə paylanma xarakterindən, onların molekul təkamülünün müxtəlif formalarında olmaqla, bioloji sistemlərdə iştirakından və beləliklə də, orqanizmin daxili idarə mexanizmlərindəki rolundan bəhs edir. Bioqeyri-üzvi və biofiziki kimya kursu

üç mövcud elm sahəsinin – qeyri-üzvi kimya, fiziki kimya və biologiyanın ümumi sərhəddində təşəkkül tapmışdır.

Bioqeyri-üzvi kimyanın sürətlə inkişaf etməsi nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, metalların əksəriyyətinin canlı orqanizmdə çox az miqdarda olduğuna baxmayaraq, əvvəllər düşünüldüyü kimi, onlar burada heç də təsadüfi qarışıq olmayıb, həyat üçün çox vacib tərkib hissələrdən ibarətdir; metalların canlı hüceyrədə lazımi miqdarının azca dəyişməsi nəticəsində müxtəlif patoloji hallar baş verə bilər.

Məlum olduğu kimi, canlı orqanizmlərdə həyat proseslərini tənzim etmək üçün minlərlə müxtəlif biokatalizatorlar, başqa sözlə, fermentlər (enzimlər) fəaliyyət göstərir. Bioqeyri-üzvi və biofiziki kimyanın inkişafı sayəsində müəyyən edilmişdir ki, bunların hamısı əvvəllər düşünüldüyü kimi üzvi molekullardan ibarət olmayıb, təxminən 30%-i ya kompleks birləşmələrdən təşkil olaraq, kompleksdə bağlanan və onun aktiv mərkəzini əmələ gətirən metal ionlarına malikdir, ya da özünün katalitik aktivliyini yalnız metal ionlarının iştirakı şəraitində nümayiş etdirə bilir. Həmçinin müəyyən edilmişdir ki, zülallarda və fermentlərdə metal ionları katalitik təsirlə yanaşı, quruluşlarına görə müəyyən funksiyalar yerinə yetirir. Eyni zamanda bir çox fermentlərin tərkibindəki metal ionları kataliz prosesində iştirakı ilə əlaqədar iki sinfə: «kimyəvi» və «quruluş» metallarına ayrılır. «Kimyəvi» metallar biokimyəvi reaksiyalarda bilavasitə iştirak edən metallardır. «Quruluş» metalları ya fermenti, onun bioloji funksiyasını yerinə yetirmək üçün vacib olan konformasiyanı stabilləşdirir və yaxud dolayı yolla katalizatorların promotoru olmaqla, substratların və ya zülalın katalitik qruplarının lazımi oriyentasiyasını təmin edir.

Bioqeyri-üzvi kimyanın əsas vəzifələrindən biri də metalların təbii komplekslərinin quruluş və funksional parametrlərini modelləşdirməklə, onun əsasında yeni bioloji aktiv kompleks birləşmələrin istiqamətli sintezini təşkil etməkdən ibarətdir.

Ümumiyyətlə, bioqeyri-üzvi kimyanın əhatə dairəsi olduqca genişdir və ona dəqiq sərhəd qoyula bilməz. Lakin planetimizdə həyatın təmininin ümumi halda aşağıda göstərilən iki növ kimyəvi proseslə bilavasitə bağlı olmasını nəzərə alsaq, onun sərhəddini müəyyən dərəcədə təyin etmiş olarıq. Bunlardan birincisi

Günəşdən Yerə gələn enerjinin fotokimyəvi enerjiyə çevrilməsi və bu vaxt CO_2 və H_2O-nun qarşılıqlı təsiri əsasında üzvi maddələrin və sərbəst oksigenin əmələ gəlməsidir. İkincisi isə birincinin əksinə gedən prosesdir, yəni üzvi maddələrin orqanizmdə oksidləşməsi və nəticədə CO_2, H_2O əmələ gəlməsi və birinci halda udulan enerjinin ayrılmasıdır. Obrazlı surətdə desək, həyatın ümumi giriş və çıxış qapılarını təşkil edən hər iki proses metal ionlarının iştirakı olmadan gedə bilməz. Belə ki, günəş enerjisinin biosfer tərəfindən mənimsənilməsi maqnezium-porfirin komplekslərinin – xlorofillərin iştirakı ilə baş verir. İkinci növ proseslərdə isə biosintezi və üzvi maddələrin parçalanmasını tənzim edən metal-fermentlər iştirak edir.

2. İnsan və biosfer. Atmosferin çirklənməsi və onunla mübarizə

Yer qabığının quruluşundan bəhs edilərkən, planetimizin bu hissəsini üç sferaya – litosfer, hidrosfer və atmosferə bölündüyü göstərilir. Lakin, belə bölgü kobud bölgüdür. Yer qabığının daha dəqiq bölgüsü aparıldıqda bu üç sferaya biosfer də əlavə edilir. Biosferi planetimizdə həyat sürən bütün canlılar əmələ gətirir. Canlılara litosferdə, hidrosferdə və atmosferdə olmaqla, yer qabığının bütün hissələrində rast gəlinir.

Biosferin də özünəməxsus müəyyən element ehtiyatı vardır. Hazırki, tədqiqatlar biosferdə 70-ə yaxın kimyəvi elementin olmasını göstərir ki, bunların da əmələ gətirdiyi biokütlə Yerin ümumi kütləsinə nisbətən çox az, təqribən 70 milyard tondur. Beləliklə, biosferi müəyyən miqdari nisbətdə olmaqla 70 elementin tarixən yaranmış unikal dəsti əmələ gətirir. Bu oxşarlıq və kimyəvi elementlərin insan orqanizmində yayılma nisbətinin təxminən hidrosferdəki kimi olması Yer üzərində canlı aləmin ilk dəfə suda təşəkkül tapmasını təbliğ edən iddiaları əsaslandıran maddi sübutlardan birini təşkil edir.

Atmosfer, Yer üzünün bütün canlıları o cümlədən insan üçün yeganə və tükənməz sərbəst oksigen mənbəyidir. Atmosferdə sərbəst oksigenin miqdarı cəmi $1{,}5 \cdot 10^{15}$ t təşkil edir. Bunun, planetin canlı və cansız aləmində gedən müxtəlif yanma proseslərinin nəhəng miqyası ilə müqayisədə o qədər də böyük olmadığına baxmayaraq, sərbəst oksigenin təbiətdə tarixən yaranmış dəqiq və etibarlı mexanizmlər üzrə daimi bərpası sayəsində heç vaxt oksigen aclığının reallığı qarşıya çıxmamışdır. Lakin bu mənbələrə insanın əli ilə xələl gətirilməlidir.

Atmosferin insana göstərdiyi misilsiz xidməti həmçinin ondan ibarətdir ki, o yer səthinin üzərinə əzəmətli müdafiə örtüyü çəkərək, canlı aləmi Günəşin məhvedici şüalarından və planetlərarası boşluqlardan gələn meteroit yağışlarından qoruyur.

Nəhayət, atmosfer yer səthində canlıların yaşayışı üçün mülayim iqlim şəraiti yaradır. Atmosfer qazlar qarışığının mürəkkəb sistemindən ibarətdir. Onun tərkibi atmosferin yuxarı qatlarına keçdikcə dəyişir, ağır metallar, ağır molekullar aşağı qatlarda qalır, yuxarı qatlarda isə əsasən yüngül qazlar müşahidə edilir. Buna görə atmosferin tərkibi öyrənildikdə, adətən, onun aşağı

hissəsi, yer səthinə yaxın hissəsi öyrənilir. Havada həmçinin cüzi miqdarda CH_4, NH_3, NO_2, O_3-ə rast gəlinir. Atmosferin tərkibində həmişə su vardır və burada olan su buxarı miqdarca dəyişkən olur.

Göründüyü kimi, atmosferin əsas tərkib hissələri, CO_2 və H_2O müstəsna olmaqla, elementlərdən ibarətdir. Atmosferdə H_2 və He-un aşağı qatılıqda olmasına səbəb yerin kainatda nisbətən kiçik planet olması və bu yüngül qazları özünə zəif cəzb etməsi ilə əlaqədardır.

Yerdə həyatı, bütün canlıları qısadalğalı şüaların məhvedici təsirindən qoruyan atmosfersiz təsəvvür etmək olmaz. Lakin atmosfer daha bir vacib funksiyanı yerinə yetirir: planetimizin səthində canlılar üçün münasib temperatur şəraiti yaradır və onun nisbi sabitliyini təmin edir. Yer səthində münasib temperatur şəraitinin qorunub saxlanmasında başlıca olaraq, atmosferin iki daimi komponenti cavabdehdir. Onlardan biri karbon qazı, digəri isə sudur.

Atmosferdə onun əsas komponentləri olan N_2, O_2, CO_2 və təsirsiz qazlardan başqa az miqdarda da olsa digər qaz qarışıqları olur. Bu qazlar atmosferin təsadüfi qarışıqları olub, onu çirkləndirir və xassələrinə xələl gətirir. Atmosferin çirklənməsinə səbəb olan bu qazlardan biri də SO_2-dir. SO_2 əsasən üzvi maddələrin bakterioloji parçalanması nəticəsində əmələ gəlir. O, vulkan qazları ilə də atmosferə daxil ola bilir. Bəzi alimlər belə hesab edirlər ki, SO_2-nin müəyyən miqdarı həmçinin okeanda əmələ gələ bilər. Son illər SO_2 atmosferə təbii mənbələrlə yanaşı, insan fəaliyyəti nəticəsində şəhər və sənaye rayonlarına da intensiv olaraq, daxil olmağa başlamışdır. Kükürdün birləşmələri, xüsusilə SO_2 havanı çirkləndirən qazlar içərisində ən xoşa gəlməyən və daha zərərli maddələrdir. SO_2 insanın xüsusilə nəfəs yollarına güclü təsir göstərir. Atmosferdə SO_2-nin olması, insan üçün təhlükə yaratmaqla bərabər, həm də müxtəlif qurğuların korroziyasını şiddətləndirir və xalq təsərrüfatına böyük maddi ziyan vurur.

Azot oksidlərinin atmosfer kimyası əsasən, NO ilə bağlıdır. NO üzvi maddələrdə gedən bakterioloji çevrilmələr nəticəsində, atmosferdə baş verən elektrik boşalmaları zamanı, daxili yanma mühərriklərinin silindrlərində və s. əmələ gəlir.

Avtomobil mühərrikləri NO-dən başqa atmosferi həmçinin CO, yanmamış və ya tam yanmamış karbohidrogenlərlə də zəhərləyir ki, bunlardan da ən təhlükəlisi olefinlər və aldehidlərdir. CO havanı çirkləndirən qaz qarışıqları içərisində miqdarına görə mühüm yer tutur. Bu hər şeydən əvvəl yanacaqların tam yanmaması ilə əlaqədardır. CO əmələ gəlməsinin ən güclü mənbələri avtomobil nəqliyyatı və istilik elektrik stansiyalarıdır. Əlbəttə əmələ gələn CO-nun bir hissəsi kiçik sürətlə də olsa, CO_2-yə oksidləşir, torpağın mikroorqanizmləri ilə udulur, müəyyən dərəcədə okean sularında həll olur və s. Buna görə də CO-nun atmosferdəki miqdarı əslində gözlənildiyindən xeyli az olur.

CO-nun reaksiya qabiliyyəti nisbətən zəifdir və buradan da belə nəticəyə gəlmək olar ki, o sağlamlıq üçün təhlükəli olmalıdır. Lakin CO hemoqlobin ilə möhkəm birləşmə əmələ gətirmək qabiliyyətinə görə xüsusilə fərqlənir.

Məlumdur ki, hemoqlobinin qanda oksigen daşıyıcısı kimi böyük həyati əhəmiyyəti vardır. Hem ilə oksigenin qarşılıqlı təsiri nəticəsində oksihemoqlobin adlanan maddə əmələ gəlir. Münasib şəraitdə oksigen dəmirdən ayrılır. Ağciyərlərdə hemoqlobin oksigeni özünə birləşdirir və hüceyrələrdə onu özündən ayırır. Ayrılmış oksigen hüceyrələrdə gedən yanma proseslərində iştirak edir.

CO həmçinin hemoqlobin molekulunda dəmir atomu ilə möhkəm birləşmək qabiliyyətinə malikdir. Əmələ gələn kompleks karboksihemoqlobin adlanır. Həm də, CO-nun insan qanının hemoqlobini ilə birləşmək qabiliyyəti oksigenə nisbətən 210 dəfə artıqdır. Buna görə CO-nun nisbətən az miqdarı belə qanda hemoqlobinin aktivliyini korlaya bilir və o oksigen daşıma qabiliyyətini itirir.

Məlum olduğu kimi, insan üç əsas təbii maddi dayağa pənah gətirməklə, Yerdə əbədi yaşaya bilir. Bunlar torpaq (litosfer), su (hidrosfer) və havadır (atmosfer). Bunların birgə qulluğu sayəsində insan orqanizminin bütün həyati tələbləri ödənilir. Onların hansı biri insanı tərk etsə, insan dərhal məhv ola bilər. Lakin insan orqanizmi havaya daha həssasdır. Belə ki, insan qidasız təxminən bir aya, susuz bir həftəyə qədər keçinə bildiyi halda havasız bir neçə dəqiqə belə yaşaya bilmir. Orqanizmin havaya bu cür həssas olmasına səbəb fasiləsiz iş prinsipinə malik həyat maşınının hərəkətə gəlməsi üçün vacib olan enerjinin

bilavasitə atmosfer oksigeni ilə əlaqədar olmasıdır. Həyat enerjisini oksigen bəzi qida maddələri ilə qarşılıqlı kimyəvi təsiri zamanı hasil edir.

Havanın insan müqəddəratında bu dərəcədə vacib rol oynamasına baxmayaraq, son illər biz onunla «təbiətdən mərhəmət gözləmək olmaz» prinsipi ilə rəftar edərək, onu elə korlamağa başlamışıq ki, indi o bizdən mərhəmət gözləməyə məcbur olmuşdur. Aşkar olmuşdur ki, insanın hökmranlığının və qüdrətinin sərhəddi yoxdur, təbii sərvətlər isə məhdud və təbii imkanlar konkretdir.

Hazırda havanın çirklənməsinin qarşısını almaq və texniki tərəqqinin oksigendən istifadəyə görə canlılarla ortaqlığını aradan qaldırmaq üçün bir çox tədbirlər görülür. İndi sənayedə tullantısız texnologiya yaradılmasına bütün ölkələrdə geniş yer verilir. Havanı zəhərləyən yanacaq növlərinin elektrik enerjisi və ya zəhərli tullantılar əmələ gətirməyən yanacaq ilə əvəz edilməsinə də xüsusi diqqət yetirilir. Belə yanacaqlardan hidrogen daha böyük perspektivə malikdir. Hidrogen yananda yalnız su əmələ gətirir.

3. Kimyəvi elementlərin yer qabığında və planetimizdən kənarda yayılması

Kimyəvi elementlərin yer qabığında yayılması. Hazırda 110 kimyəvi element, başqa sözlə, nüvəsinin yükünə görə bir-birindən fərqlənən 110 müxtəlif atom növü məlumdur. Bunlardan da 90-ı təbiətin özündə yayılmışdır, qalan 17-si isə, o cümlədən dövri sistemdə 43, 61, 85, 87-ci elementlər və urandan sonra yerləşən bütün elementlər alimlər tərəfindən süni yolla alınmışdır. Lakin son illərdə bu elementlərin bəzilərinin təbiətdə çox cüzi miqdarda olduğu müəyyən edilmişdir.

Beləliklə, planetimizin elementar maddi əsasını cəmi 90 kimyəvi element təşkil edir. Lakin kimyəvi elementlərin hamısı yer qabığında eyni dərəcədə yayılmamışdır, yəni onlar eyni təbii ehtiyata malik deyil. Buna görə də Yer üzərində həm qeyri-üzvi və həm də üzvi aləmin təşkilində və maddi formalaşmasında bütün elementlərin rolu eyni dərəcədə olmamışdır. Məsələn, yalnız oksigen yer qabığı kütləsinin təxminən yarısını (47,2%-ni), yer qabığında təbii ehtiyatına görə oksigendən sonra ikinci yeri tutan silisium 27,6%-ni və ya alüminium 8,8%-ni təşkil edir. Yaxud 8 kimyəvi element (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg) birlikdə yer qabığı kütləsinin 99,4%-ni əmələ gətirir. Qalan 80-dən artıq təbii kimyəvi elementlərin ümumi payına isə cəmi 0,6% düşür.

Ümumiyyətlə, yer qabığında yüngül kimyəvi elementlər ağır elementlərə nisbətən çox yayılmışdır. Kimyəvi elementlərin yer qabığında qeyri-bərabər miqdarda yayılması hər şeydən əvvəl onunla izah olunur ki, elementlərin dövri sistemdə sıra nömrəsi artdıqca, yəni nüvənin quruluşu mürəkkəbləşdikcə, onların dayanıqlığı tədricən azalır. Nəticədə bismutdan başlamaqla, bütün ağır elementlər radioaktiv xassəyə malik olurlar, yəni onlar tədricən radioaktiv dağılmaya məruz qalaraq, nisbətən yüngül elementlərin nüvələrini əmələ gətirir. Yalnız üç yüngül element (Li, Be, B) bu cəhətdən müstəsnalıq təşkil edir. Dövri sistemin 3-cü, 4-cü və 5-ci elementləri olan bu elementlərin təbiətdə ehtiyatı 10^{-4} – 10^{-3} tərtibindədir. Məlum olmuşdur ki, buna səbəb həmin elementlərin radioaktiv izotoplara malik olmasıdır. Məsələn, litium və bor neytronlarla asanca qarşılıqlı təsirdə olub, başqa elementləri əmələ gətirir:

$$_{3}Li^{6} + {}_{0}n^{1} \longrightarrow {}_{1}T^{3} + {}_{2}He^{4} \qquad {}_{5}B^{10} + {}_{0}n^{1} \longrightarrow {}_{3}Li^{7} + {}_{2}He^{4}$$

Elementlərin yer qabığında yayılması ilə dövri sistemdə mövqeyi arasındakı asılılığı ilk dəfə D.İ.Mendeleyev müşahidə etmişdir.

Elementlərin təbiətdə paylanma mənzərəsini müəyyən edən başqa bir qanunauyğunluğun mahiyyəti bundan ibarətdir ki, dövri sistemdə cüt sıra nömrəli elementlər qonşu tək sıra nömrəli elementlərə nisbətən çox yayılmışdır. Məsələn, 8-ci element olan oksigen Yer qabığının kütləsinin təxminən yarısını təşkil etdiyi halda onun sol qonşusu olan azot $1 \cdot 10^{-2}$%, sağ qonşusu flüor isə $2,7 \cdot 10^{-2}$% tərtibdə yayılmışdır. Bu müqayisə lantanoidlər sırasında daha əyani surətdə görünür.

Kimyəvi elementlər təkcə yer qabığında hansı miqdari nisbətdə deyil, həm də hansı formada yayılması ilə də fərqlənir. Belə ki, bəzi elementlər, məsələn, qızıl ($AuTe_2$ nəzərə alınmasa), təsirsiz qazlar yer qabığında yalnız sərbəst şəkildə yayılmışdır, elementlərin böyük əksəriyyətinə isə yer qabığında birləşmələr; məsələn, oksidlər (Fe_2O_3, H_2O, CO_2 və s.), sulfidlər (ZnS, PbS, FeS_2 və s.), sulfatlar ($CaSO_4$, $BaSO_4$ və s.), xloridlər (NaCl, KCl və s.), karbonatlar ($CaCO_3$, $MgCO_3$ və s.), nitratlar ($NaNO_3$, KNO_3 və s.), fosfatlar ($Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_5(PO_4)_3F(Cl)$ və s.), ikiqat duzlar ($NaAl(SO_4)_2$ və s.), kompleks birləşmələr (hemoqlobin, xlorofil, $Na_3[AlF_6]$ və s.) və müxtəlif üzvi birləşmələr şəklində rast gəlinir.

Üçüncü qrup kimyəvi elementlər isə təbiətdə həm sərbəst, həm də birləşmələr şəklində yayılmışdır. Məsələn, oksigen, hidrogen və azot özlərinin çoxlu miqdar müxtəlif birləşmələri ilə yanaşı atmosferdə sərbəst halda xeyli ehtiyata malikdir. Bu qrup elementlərə kükürd, karbon, gümüş və s. də daxil edilə bilər.

Elementlərin təbiətdə yayılmasının ən maraqlı formalarından birini izomorf qatışıq forması təşkil edir. Məsələ burasındadır ki, bəzi elementlər yer qabığında özlərinə məxsus birləşmələr və onların xüsusi yataqlarını əmələ gətirə bilmir. Onların təbii ehtiyatlarının əksər hissəsi başqa, nisbətən geniş yayılmış elementlərin təbii birləşmələrinin kristal şəbəkəsinə daxil olmaqla, onları kristal quruluşunda qismən əvəz edir. Lakin bu, birləşmənin ilkin kristal formasını dəyişdirmir. Buna görə həmin qatışıqlara izomorf qatışıq adı verilmişdir. İzomorf qatışıq kimi yayılmış elementlərə misal olaraq, selen və telluru göstərmək olar ki, onlar da təbiətdə əsasən sulfidlərin tərkibində kükürdü qismən əvəz etmiş şəkildə yayılmışdır. Həmçinin qallium, indium və tallium

alüminiumun, lantanoidlər kalsiumun və s. təbiətdə kristal qonağını, yəni izomorf qatışığını təşkil edirlər. Maraqlıdır ki, elementlərin bu unikal yayılma forması insan orqanizmində də təşəkkül tapmışdır. Belə ki, selen və tellur orqanizmdə həmişə kükürdü müşayiət edir və son illər hətta selenin orqanizmdə toplanan obyektlərindən birinin göz olduğu və onun görmə prosesində bilavasitə iştirakı müəyyən dərəcədə elmi əsaslandırılmışdır. Məlumdur ki, dayaq sistemində olan sümük toxumalarının mineral əsasını xüsusilə $Ca_3(PO_4)_2$ təşkil edir. Lantanoidlər burada da kalsium müəyyən dərəcədə izomorf əvəz edir. Lakin lantanoidlərin sümüyün mineral tərkibində iştirakının həyati əhəmiyyəti hələlik axıra qədər öyrənilməmişdir.

Yer qabığı məfhumu altında əsasən üç sfera – litosfer, hidrosfer və atmosfer nəzərdə tutulur. Litosfer Yerin, adətən, dənizin səthindən 16 km, bəzi yerlərdə isə 40 km dərinliyi olan üst bərk hissəsini təşkil edir. Litosferdə yer qabığında müşahidə olunan 90 elementin hamısına rast gəlinir. Litosfer yer qabığının kütləsinin təxminən 93,06%-ni təşkil edir, buna görə bəzi elementlərin yer qabığında yayılmasının ümumi mənzərəsini müəyyənləşdirərkən, onların elə litosferdə yayılma mənzərəsini öyrənməklə kifayətlənirlər.

Hidrosfer Yerin su örtüyü olub, yer qabığının kütləsinin təxminən 6,9%-ni təşkil edir və onda məlum təbii elementlərin təqribən 70-ə qədəri cəmlənmişdir.

Atmosfer Yerin hava qatının təxminən 40 km hündürlüyündə olan aşağı təbəqəsindən ibarətdir. Atmosfer yer qabığının kütləsinin təxminən 0,03%-ni təşkil edir. Atmosferin daimi tərkibini N_2, O_2, H_2, CO_2, təsirsiz qazlar təşkil edir. Bunlardan başqa atmosferdə həmişə müəyyən miqdar su buxarı və bəzi təsadüfi qazlara rast olunur.

Elementlərin yer qabığında yayılması deyildikdə, onların mütləq miqdarı deyil, yalnız nisbi miqdarı nəzərdə tutulur. Lakin alimlərin yer qabığı haqqında məlumatı genişləndikcə və daha dəqiq analiz üsulları işlənib hazırlandıqca, elementlərin yer qabığında yayılma miqdarını göstərən rəqəmlər də tədricən dəqiqləşərək, həqiqətə daha çox yaxınlaşır.

Elementlərin yer qabığında miqdari yayılmasının tədqiqi ilə ilk dəfə amerika alimi F.U.Klark məşğul olmuşdur. O, 50-yə qədər elementin yer qabığında yayılmasını (faizlə) hesablamış və özünün müvafiq cədvəlini tərtib etmişdir. A.J.Fersman kimyəvi elementlərin yer qabığında yayılmasını Klarkın

şərəfinə «klark» kəmiyyəti ilə göstərməyi təklif etmişdir. «Klark» kəmiyyəti ya çəki faizi ya da atom faizi ilə ifadə olunur. Bunlarla yanaşı son zamanlar yer qabığının hər tonunda elementin qramlarla miqdarını (q/t) göstərən daha əyani kəmiyyətdən də istifadə edilir.

Elementlərin planetimizdən kənarda yayılması. Elementlərin planetimizdən kənarda yayılması haqda müəyyən məlumat əsasən kainatdan gələn meteoritlərin analizi və parıldayan ulduzların spektral tədqiqi nəticəsində toplanmışdır. Son illər kosmik gəmilər vasitəsilə Aydan gətirilən süxurlar bu məlumatların daha da zənginləşməsinə və dəqiqləşməsinə imkan vermişdir. Təxmini hesablamalara görə planetimizdə hər il 3000 tona yaxın meteorit maddəsi düşür.

Meteoritlərin analizi onların tərkibinin ümumiyyətlə Yer üzərində rast gəlinən elementlərdən ibarət olduğunu göstərmişdir. Parıldayan ulduzların özlərindən buraxdığı şüaların spektral analizi də təxminən həmin nəticəni vermişdir. Lakin Günəş və ulduzlarda müxtəlif elementlərin miqdarı nisbəti Yerdəkindən fərqlənir. Məsələn, Günəş və ulduzlarda hidrogen 75%, helium 24%-dir. Halbuki Yer üzərində həmin elementlərin ümumi miqdarı 1%-ə yaxındır.

Ən yüksək temperatura malik olan ulduzlarda da əsasən yüngül elementlərin, xüsusilə hidrogen və heliumun mövcudluğu müşahidə olunmuşdur. Nisbətən aşağı temperaturlu ulduzların spektrlərində isə ağır elementlərin (kalium, kalsium, dəmir və titan) xətləri də meydana çıxır.

Beləliklə, kainatın indiyə kimi tədqiq oluna bilən hissələrində yalnız Yer üzərində müşahidə edilən kimyəvi elementlərə rast gəlinmişdir. Bütün bunlar kainatın elementar maddi əsasının eyni olduğunu göstərir.

4. Orqanizmin makro və mikroelementləri

V.İ.Vernadskinin təklifinə görə canlı orqanizmlərdə müşahidə edilən kimyəvi elementlər miqdari xarakteristikalarına əsasən şərti olaraq, makro-mikro və ultramikroelementlər qruplarına bölünür.

Makroelementlərə hər birinin miqdarı 0,001%-dən artıq olan elementlər daxil edilir:

O – 65 – 75%	Ca – 0,04 – 2,00%	Cl – 0,005 – 0,10%
C – 15 – 18%	P – 0,20 – 1,00%	Na – 0,02 – 0,03%
H – 8 – 10%	K – 0,015 – 0,40%	Fe – 0,01 – 0,015%
N – 1,5 – 3%	S – 0,15 – 0,20%	Mg – 0,006 – 0,003%

Beləliklə, bu qrupa daxil olan 12 element canlı orqanizmin təqribən 98%-ni təşkil edir. Mikroelementlər qrupunu miqdarı 0,001 – 0,000001% həddində olan elementlər əmələ gətirir: Al, Ba, Sr, Mn, B, F, Zn, Pb, Cu, Cr, Br, Ge, Ni, As, Co, Li, Sn, V, Mo, Cs, J. Mikroelementlərin canlı orqanizmdə az yayıldığına baxmayaraq, həyati əhəmiyyətinə görə onlar makroelementlərdən heç də geri qalmır. Əksinə orqanizm mikroelementlərə daha çox həssasdır. Buna görə də mikroelementlərdən hansı birinin müəyyənləşmiş miqdarı normadan kənara çıxdıqda, orqanizmdə ciddi patoloji hallar baş verir.

İnsan orqanizmi mikroelementləri ətraf mühitdən qida və su ilə birlikdə alır. Yalnız bəzi (məsələn, silisium) elementlər havadan götürülür. Orqanizmin toxumalarında mikroelementlərin miqdarı və paylanması bəzən mərkəzi sinir sisteminin funksional halından asılıdır. Məsələn, mərkəzi sinir sisteminin oyanması halında Cu, Mn, Ti və s. mikroelementlərin miqdarı qanda və onurğa beyni mayesində artır, baş beyində isə əksinə azalır. Mərkəzi sinir sisteminin tormozlanması zamanı (xüsusilə Cu və Mn) mikroelementlərin miqdarı azalır. Müəyyən edilmişdir ki, mikroelementlərin insan orqanizmində miqdarı bir çox amillərdən asılı olaraq dəyişə bilir məsələn, yaşdan, cinsdən, ilin fəslindən, vaxtdan, iş şəraitindən, iş fəaliyyətinin növündən, fizioloji və patoloji haldan (hamiləlik dövrü, müxtəlif xəstəliklər zamanı və s.). Mikroelementlər orqanizmin toxumaları və üzvləri arasında müxtəlif cür paylanır. Məsələn, mikroelementlərin əksəriyyəti qaraciyər toxumalarında toplanır. Bununla əlaqədar olaraq, qaraciyərə orqanizmdə mikroelementlərin funksional deposu kimi baxılır. Sümük və əzələ toxumalarında da, orqanizmin əsas kütləsini təşkil etmək ləri ilə əlaqədar olaraq, nisbətən çox mikroelementlər toplanmışdır. Ayrı-ayrı mikroelementlər bəzi toxumalara olan münasibətində xüsusi kimyəvi qohumluq göstərir və onlarda nisbətən çox miqdarda olur. Məsələn, sink – mədəaltı vəzidə, molibden – böyrəklərdə, barium – gözün tor qişasında, stronsium – sümükdə, yod – qalxanabənzər vəzidə, manqan, brom, xrom –

hipofizdə yüksək qatılıqda toplanmışdır. Mikroelementlərin miqdarının orqanizmdə patoloji hallarda dəyişməsi böyük maraq doğurur. Məsələn, miokard infarktında qan zərdabında sink, nikel, gümüş, molibdenin qatılığı azalır, misin miqdarı isə işemiyada əksinə artır. Hipertoniya xəstəliklərində litiumun miqdarı qanda və eritrositlərdə iki dəfədən çox azalır və s. Buna görə mikroelementlərin miqdarının müxtəlif patoloji hallarda üzvlərdə və toxumalarda müəyyən edilməsi diaqnoz, müalicə, bu və ya digər xəstəliyi əvvəlcədən təyin etmək üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir. Mikroelementlər orqanizmdə ya zülalla bağlı halda və ya ion halında, yəni qeyri-üzvi birləşmələr şəklində olur. Orqanizmdə mikroelementlərin halı həmçinin kimyəvi rabitənin xarakteri, üzvün və toxumanın xüsusiyyətindən asılıdır. Məsələn, onurğa beyni mayesində Cu, Mn, Zn bir qayda olaraq, qeyri-üzvi birləşmələr şəklində olur. Yaxud Si, Al, Ti, Cu baş beyin toxumalarında zülalla bağlı halda, Mn isə ion şəklində olur. Mikroelementlərin əksəriyyəti insan orqanizminin üzv və toxumalarında zülallar və digər biopolimerlər ilə kompleks birləşmə şəklində olur. Orqanizmin kompleks birləşmələrinin liqandları üzvi birləşmələr olub, bioliqandlar adlanır. Bu, zülallar, aminturşuları və onların törəmələri, nuklein turşuları, nukleotidlər, peptidlər, yağ turşuları və s.-dən ibarətdir. Belə kompleks birləşmələrin bəziləri tibbi praktikada dərman preparatları kimi tətbiq edilir.

Metal-üzvi kompleks birləşmələr orqanizmdə mübadilə proseslərində aktiv iştirak etdiyi üçün böyük bioloji əhəmiyyətə malikdir. Tədqiqatlar göstərmişdir ki, mikroelementlərin katalitik təsir qabiliyyəti üzvi kompleks əmələ gətirdikdə, milyon dəfələrlə artır. Həmçinin məlumdur ki, orqanizmə daxil olan zəhərli maddələr buradan üzvi liqandların vasitəsilə kompleks birləşmələr şəklində xaric olunur.

Orqanizmdə mikroelementlərin bioloji rolu çox rəngarəngdir. Mikroelementlər başlıca olaraq toxumaların qurulmasında plastik material rolunu oynayır, osmos təzyiqini, mühitin pH-nı, ion tarazlığını, turşu-qələvi tarazlığını, kolloidlərin halını və s. təmin edir. Mikroelementlər fermentlər, hormonlar, vitaminlər və s. bioloji aktiv maddələr ilə birlikdə çoxalma, inkişaf proseslərində; zülal, yağ, karbohidrat mübadiləsində iştirak edir. Mikroelementlərin canlı orqanizmdə bioloji funksiyası başlıca olaraq, müvafiq metal ionları və bioloji liqandlar arasında kompleks əmələ gəlmə ilə bağlıdır.

Məlum olmuşdur ki, mikroelementlər qanyaratma prosesinə aktiv təsir göstərir. Məsələn, qanın əmələ gəlməsində 4-cü dövrün d-elementlərinin əksəriyyəti iştirak edir. Həm də bu elementlərin qanyaradıcı təsiri titandan misə kimi tədricən artır, sonra isə azalır. Mikroelementlər orqanizmdə baş verən oksidləşmə-reduksiya proseslərində böyük bioloji rol oynayır. Məlumdur ki,

maddələr mübadiləsi həyatın əsası kimi oksidləşmə-reduksiyasız mümkün deyil. Canlı orqanizmdə həyatın bütün sahələri oksidləşmə-reduksiyaya əsasən meydana çıxır. Bu vaxt ayrılan enerji heyvani orqanizmlərin bədən temperaturunun sabit saxlanılması, tənəffüs, qan dövranı, hərəkət və s. üçün vacibdir. Son vaxtlar mikroelementlər məhkəmə tibbi ekspertizada mühüm əhəmiyyət kəsb etməyə başlamışdır. Mikroelement analizi olduqca müxtəlif cinayətlər üzrə tədqiqat işləri aparmağa imkan verir. Orqanizmin normal fəaliyyətini təşkil edən mikroelementlər xəstəliyin, zədənin, zəhərlənmənin göstəricisi ola bilər.

Mikroelementlərin ömrün uzanmasına təsiri haqqında da məlumatlar vardır. Lakin mikroelementlərin qocalmanın mexanizmində konkret rolu hələlik axıra qədər öyrənilməmişdir. Bununla belə mikroelementlərin insan orqanizmində yaşdan asılı olaraq miqdarının müxtəlif olması müəyyənləşmişdir. Məsələn, böyrəklərdə kadmiumun və qaraciyərdə molibdenin miqdarı insan yaşlandıqca artır. Belə ki, yaşlı adamların qaraciyərində molibedinin miqdarı yeni anadan olanlardakına nisbətən 10 dəfə çox olur. Sinkin maksimal miqdarı cavan orqanizmdə müşahidə edilir, sonra isə azalır və yaşlı dövrdə minimuma enir. Yaşlı adamlarda vanadium, xrom və s. mikroelementlərin həmçinin mənfi balansı müşahidə olunur. Eksperimental tədqiqatlar və klinik müşahidələrlə müəyyən edilmişdir ki, bir çox xəstəliklər, məsələn, endemik zob (ur), endemik podaqra, dişlərin kariyesi və s. orqanizmdə mikroelementlərin təkcə normadan az və ya artıq olması ilə əlaqədar olmayıb, həm də onların disproporsiyası ilə əlaqədardır. Yəni orqanizmdə mikroelementlər arasındakı müəyyən tarixi tarazlığın pozulması məhz xəstəlik törədir. Orqanizmdə mikroelementlər arasındakı qarşılıqlı əlaqənin maddələr mübadiləsində rolu müəyyənləşmişdir. Məsələn, qidada manqanın artıq miqdarda olması misin plazmada qatılığının artmasına, böyrəklərdə isə azalmasına səbəb olur. Yaxud qidada molibdenin miqdarının artması ilə qaraciyərdə mis artır. Orqanizmə bromun əlavə edilməsi beyin toxumalarında mis miqdarının artmasına səbəb olur.

Mikroelementlərin maddələr mübadiləsində iştirakında fizioloji sinerqizm və anaqonizm müşahidə olunur. Sinerqizm zamanı bir mikroelementin iştirakı digər mikroelementin aktivliyini artırır. Məsələn, mis və sink, kobalt və dəmir və s. Antaqonizm o vaxt müşahidə olunur ki, bir mühitin təsiri başqa elementin təsirinə qarşı istiqamətlənir. Funksional antaqonizm molibden və yod, molibden və sink, kobalt və maqnezium, manqan və dəmir, molibden və kükürd, berillium və maqnezium, litium və natrium və s. arasında mövcuddur.

Ultramikroelementləri orqanizmdə cüzi miqdarda (0,00001%-dən də az) olan elementlər təşkil edir. Bu qrupa əsasən yüksək toksik xassəli elementlər

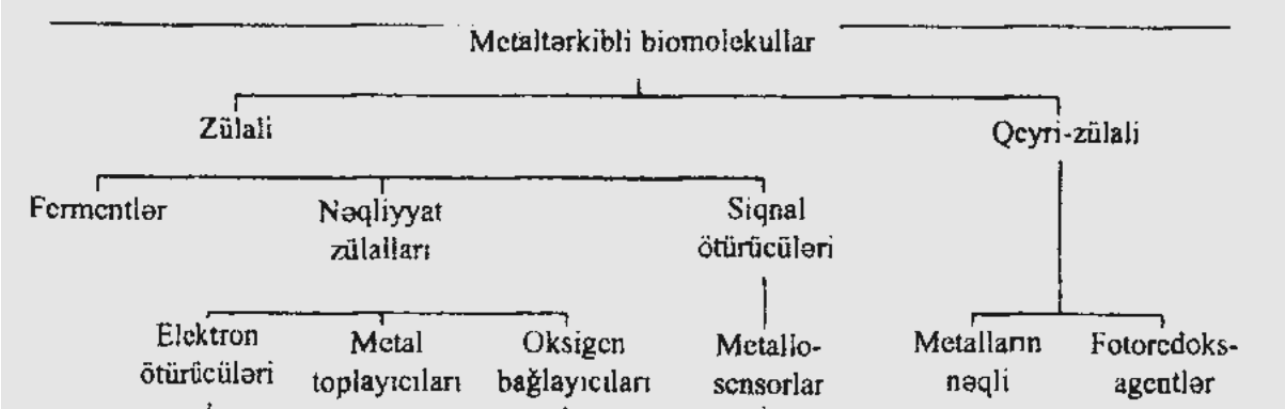
(Hg, Se, Te, Sb, Bi və s.), radioaktiv elementlər (U, Ra, Th, Rn və s.), yüksək kimyəvi passiv elementlər (Au, Ta, Ag və s.) və təsirsiz qazlar (He, Ne, Ar, Xe) aiddir. Makroelementlərin əksəriyyəti xüsusilə O, C, H, N, P, S hər şeydən əvvəl canlı orqanizmin başlıca ilkin tikinti materialları olduğundan, demək olar ki, onlardan həyat binasının tikinti meydanının hər yerində istifadə edilir. Lakin digər elementlərin həyati funksiyalarının istiqamətli xarakterindən asılı olaraq, orqanizmdə paylanmasında müəyyən məhdudiyyətlilik mövcuddur, yəni onların hər birinin insan orqanizmində müəyyən daimi və ya çox ehtimallı yayılma yerləri vardır.

Son vaxtlar dünya miqyasında cəmlənmiş zəngin elmi-təcrübi məlumatlar göstərmişdir ki, metallar insan orqanizmində az olduğuna baxmayaraq çox vacibdir. Təcrübi yolla əsaslandırılmışdır ki, canlı orqanizmdə metallar lazımi miqdarda olmadıqda, normal həyat prosesləri pozulur, orqanizmə ağır fəsadlar üz verir. Bu şübhəsiz ki, metalların canlı orqanizmdə olduqca rəngarəng və əvəzolunmaz vacib funksiyaları ilə əlaqədardır. Metallar hər şeydən əvvəl orqanizmin biokimyəvi proseslərinin yaxşı təşkilatçısı və nizamlayıcılarıdır, orqanizmin daxili özü-özünü idarəetmə sistemlərinin etibarlı icraçıları və idarəedicilərdir. Metallar orqanizmin dayaq sisteminin əsasını təşkil edən sümük toxumalarının və habelə dişlərin tərkibinə daxil olmaqla, onlarda lazımi bərkliyi və sərtliyi hasil edən yeganə amildir.

5. Metal ionlarının bioloji rolu

Aşağıdakı cədvəldə (cədvəl 1) əsasən zülallar sinfinə aid olan tərkibində metal ionları saxlayan bioloji molekulların əsas növləri verilmişdir.

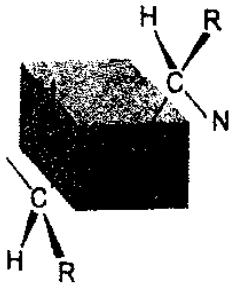
Cədvəl 1. Metal ionları saxlayan biomolekulların təsnifatı



Fermentlərin təxminən 30%-nin aktiv mərkəzlərinin tərkibinə metal ionları daxil olur. Metalloferment adlanan bu birləşmələr bioloji proseslərin çoxunda katalizator kimi çıxış edir. Belə proseslərə turşu təbiətli hidroliz (hidrolazalar), oksidləşmə reaksiyalarını (oksidazalar və oksigenazalar), eləcə də molekulların karbohidrogen quruluşunun yeniden qurulması ilə əlaqədar olan reaksiyaları (sintazalar və izomerazalar) aid etmək olar. Molekulların müəyyən quruluşunun qorunub saxlanması üçün metal ionlarının əhəmiyyəti çox böyükdür. Yuxarıda göstərilmiş cədvəldən göründüyü kimi təkcə fermentlər deyil metal ionları saxlamayan digər molekullar da elektron ötürücüsü, metal ionlarının toplayıcısı rolunu oynayır və eləcə də oksigenin saxlanması və bağlanması proseslərində, siqnalların ötürülməsində iştrak edirlər. Onlar eyni zamanda fotokimyəvi oksidləşmə-reduksiya proseslərinin iştirakçısı kimi çıxış edirlər. Belə reaksiyalara misal olaraq, fotosintez prosesində xlorofil molekulunun rolunu göstərmək olar. Qeyd etmək vacib olardı ki, göstərilən funksiyaların bir hissəsini metal ionu daxil etməyən molekullar da yerinə yetirə bilir. Lakin onların bu proseslərdə rolu ikinci dərəcəlidir. Metallokomplekslərin fəaliyyət mexanizmi müxtəlifdir. Belə ki, metal ionları müxtəlif proseslərdə induksiya effektini gücləndirərək, reaksiya mərkəzinə koordinasiya edir, elektron və atom keçidi ilə xarakterizə edilən reaksiyalarda oksidləşmə-reduksiya mərkəzi kimi çıxış edə bilirlər. Bu tip reaksiyaların seçiciliyi həm az

miqdar ionların eyni yumşaqlığı və həm də elektrod potensialları ilə təmin edilir.

Polipeptid adlanan makromolekullar peptid əlaqəsi ilə bağlanan α-aminturşulardan ibarətdir. Bir sıra hallarda "peptid qalığı" termini istifadə olunur. Bu termin altında peptid əlaqəsi yarandıqdan və su molekulu ayrıldıqdan sonra makromolekulda qalan, aminturşu hissəsi nəzərdə tutulur. Aşağıdakı cədvəldə (cədvəl 2) təbii zülalların tərkibinə daxil olan 20 aminturşu və onların qısaldılmış işarələri əks olunmuşdur. Göründüyü kimi bu aminturşuların yan zəncirləri müxtəlif funksional qruplardan – alkil, karboksil (-COOH), hidroksil (-OH), merkaptoqrup (-SH), amin (-NH_2) təşkil olunub. Alkil qrupları hidrofob, nisbətən polyar qruplar isə hidrofil xarakterlidir. Polyar qrupların əksəriyyəti Brensted turşusu və ya əsasi, yaxud Lyuis əsası rolunu oynayaraq, metal ionlarını koordinasiya edirlər.

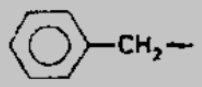
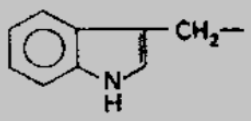
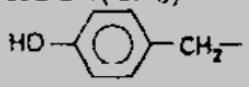
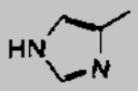
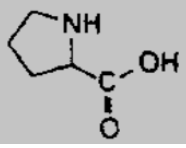


1 peptid əlaqəsi

Peptid qalıqlarının funksional qruplarının ən ümdə rolu metallofermentlərdə metal ionlarının koordinasiya əhatəsinin şəkildəyişmələri ilə bağlıdır. Bu isə metallofermentlərin xassələrini müəyyən edir.

Metal ionları metallofermentlərdən başqa, bir çox orqanizmlərin struktur materialını təşkil edən, amorf bərk maddələrin və kristal quruluşlu birləşmələrin tərkibinə də daxil olur (cədvəl 3). Fosfor və kalsium daxil edən fosfatların əsas sənaye mənbəyi olan hidroksoapatit $Ca_5(PO_4)_3OH_2$ mineralı, canlı təbiətdə sümük, diş və bir sıra canlıların qoruyucu bərk örtüklərinin (çanaqlar və s.) əsas tərkib hissəsidir. Mineral və üzvi maddələr adətən vəhdət təşkil edir. Məsələn, sümük və dişlərdə hidroksoapatit kollagen zülal ilə birlikdədir və bu kollagen böyüyən mineral kristallarının forma və mexaniki xassələrini müəyyən edir. Silisiumun birləşmələri canlı təbiətə xeyli az yayılmışdır. Bu mənada dəniz diatom yosunları müstəsna yer tutur. Dəniz və okeanın dibində belə yosunların qalıqları «diatom torpağı» adını daşıyır. Bu torpaq, laboratoriya və sənaye miqyasında tətbiq olunan filtrlərin hazırlanması üçün əla materialdır. Beləliklə metal ionları, canlı təbiətdə katalizator, siqnal ötürücüsü, enerji qoruyucusu, yumşaq və bərk toxumaların karkasının tərkib hissəsi kimi geniş tətbiq sahəsini əhatə edir.

Cədvəl 2. Aminturşuların təsnifatı $NH_2CHRCOOH$

R qalığının növü	adı	işarəsi		R -
Hidrofob	qlisin	gly	G	$H-$
	alanin	ala	A	CH_3-
	valin	val	V	$(CH_3)_2CH-$
	leysin	leu	L	$(CH_3)_2CHCH_2-$
	izoleysin	ile	I	$CH_3CH_2CH(CH_3)-$
	fenilalanin	phe	F	
İnert heteroatomlu	triptofan	trp	W	
Hidroksil qruplu	serin	ser	S	$HOCH_2-$
	treonin	thr	T	$HOCH(CH_3)-$
	tirozin	tyr	Y	
Karboksil qruplu	asparagin turşusu	asp	D	$HOOCCH_2-$
	qlutamin turşusu	glu	E	$HOOCCH_2CH_2-$
Amin qruplu	lizin	lys	K	$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2-$
	arginin	arg	R	$H_2N-C(=NH)-NHCH_2CH_2CH_2-$
Amid qruplu	asparagin	asn	W	$H_2NC(=O)CH_2-$
	qlutamin	gln	Q	$H_2NC(=O)CH_2CH_2-$
İmidazol qruplu	histidin	his	H	
Kükürdlü	sistein	cys	C	$HSCH_2-$
	metionin	met	M	$CH_3SCH_2CH_2-$
Digərləri	prolin	pro	P	

Cədvəl 3. Bioloji quruluş materiallarında mövcud olan minerallar

Mineral	Formul	Orqanizmlər	Orqanlar
kalsit	$CaCO_3$	quşlar	yumurta qabığı
araqonit	$CaCO_3$	mollyusk	qılaf
hidroksiapatit	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	onurğalılar məməlilər	sümüklər
silisium dioksid	$SiO_2 \cdot nH_2O$	diatomen bitkilər	hüceyrə divarları diş və yarpaq

6. Kompleks birləşmələr bioloji sistemlərdə

Kompleks birləşmələr. Təbiətdə rast gəlinən maddələri tərkibinə görə bəsit və mürəkkəb olmaqla iki qrupa bölmək olar.

Elementin adi maksimal valentlik göstərdiyi H_2O, CO_2, HCl, NH_3, BF_3 və s. bu tipli birləşmələr valent doymuş birləşmələr və ya birinci tərtib birləşmələr adlanır. Bu birləşmələrin bir - biri ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində yüksək tərtibli birləşmələr yaranır. Yüksək tərtibli birləşmələr sırasına ikiqat duzlar, hidratlar, ammiakatlar, üzvi molekullar və s. maddələr aid edilir. Bu tipli birləşmələrin əmələ gəlməsinə aşağıdakı misalları göstərmək olar:

$$CuSO_4 + 5H_2O \leftrightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O$$
$$CoCl_3 + 6NH_3 \leftrightarrow CoCl_3 \cdot 6NH_3$$
$$Fe(CN)_3 + 3KCN \leftrightarrow K_3[Fe(CN)_6]$$

Yüksək tərtibli birləşmələri öz növbəsində iki qrupa bölürlər:

- yalnız bərk halda mövcud olan mürəkkəb birləşmələr
- həm bərk və həm də sulu məhlulda davamlı olan mürəkkəb birləşmələr

Birinci qrup mürəkkəb birləşmələr suda həll olduqda sadə birləşmələrin ionlarına parçalanır:

$$KAl(SO_4)_2 \leftrightarrow K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-}$$

Belə birləşmələr ikiqat duzlar adlanır.

İkinci qrup mürəkkəb birləşmələr sulu məhlulda həm sadə və həm də mürəkkəb ionlar əmələ gətirilər:

$$K_4[Fe(CN)_6] \leftrightarrow 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Bu tipli yüksək tərtibli birləşmələrdə quruluş vahidlərini sadə ionlardan başqa, mürəkkəb ionlar da təşkil edir. Həm bərk halda və həm də sulu məhlulda sərbəst mövcud ola bilən kompleks ionlar daxil edən, yüksək tərtibli mürəkkəb maddələr kompleks birləşmələr adlanır.

Kompleks birləşmələr, molekulların ən mükəmməl forması olaraq, canlı orqanizmlərdə mikroelementlərin mövcud olduğu ən önəmli və ümumi şəklidir. Canlı təbiətin əsas tərkib hissələri kimi müəyyən edilmiş fermentlər, vitaminlər, hemoqlobin, xlorofil və digər birləşmələrin quruluş və bioloji xüsusiyyətlərinin tədqiqi göstərmişdir ki, bu birləşmələr həyat dinamikasının əsasında durur.

Kompleks birləşmələrin quruluşu haqqında müasir təsəvvürlərin əsasını 1893-cü ildə 26 yaşlı İsveçrə kimyaçısı Alfred Verner qoymuşdur. Onun tədqiqatları əsasən üzvi stereokimya ilə bağlı idi. Verner, nəzəriyyəsini təklif etdikdə aşağıda göstərilən eksperimental nəticələrə əsaslanmışdır:

- kompleks birləşmələrin tərkibi;

- izomerlərin sayı;

- dissosiasiya zamanı əmələ gələn ionların ümumi sayı (elektrik keçiriciliyinə əsasən təyin edilir);

- kompleksin tərkibinə daxil olmayan, sadə ionların sayı (məs. Ag^+ ionları ilə asanlıqla çökdürülən Cl^- ionları);

Külli miqdarda toplanmış bu tipli məlumatlara əsaslanaraq, Verner aşağıdakı nəticələrə gəlmişdir:

1. Elementlərin əksəriyyəti kompleksəmələgətirici rolunda çıxış edə bilir. Bu zaman iki növ valentlik göstərir:

- əsas valentlik, müasir dildə oksidləşmə dərəcəsi
- əlavə valentlik, yəni koordinasiya ədədi

2. Kompleksəmələgətirici element həm əsas və həm də əlavə valentliyini tam doydurmağa çalışır. Bu halda əsas valentlik yalnız anionlarla, əlavə valentlik isə həm anionlarla və həm də neytral molekullar ilə doyur.

3. Əlavə valentlik fəza quruluşunu müəyyən edir.

Vernerin əldə etdiyi nəticələrə əsaslanaraq sarı rəngli $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ və qırmızı rəngli $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ birləşmələrini nəzərdən keçirək.

Bu birləşmələrin sulu məhlullarının molyar keçiriciliyinin təyini, həll olma zamanı uyğun olaraq, dörd və ya üç ionun əmələ gəlməsi ilə izah olunur. Eyni zamanda $AgNO_3$ qarşılıqlı təsir zamanı uyğun olaraq üç və iki xlor ionu çökdürülür. Əldə edilmiş faktik material əsasında sarı rəngli $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ birləşməsi üçün $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ formulu müəyyən edilir. Burada kobaltın əsas valentliyi və ya oksidləşmə dərəcəsi 3-ə bərabərdir və o, üç Cl^- ionu ilə neytrallaşmışdır. Əlavə valentlik – koordinasiya ədədi 6-ya bərabər olduğu üçün o altı neytral NH_3 molekulu ilə doyar vəziyyətdədir. Verilmiş duz suda həll edildikdə üç sadə Cl- ionuna və bir $[Co(NH_3)_6]^{3-}$ kompleks ionuna dissosiasiya edir. $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ionu mərkəzi Co^{3+} ionundan 6 liqand (NH_3) molekulundan təşkil olunub. Əlaqələr istiqamətlənmiş koordinasion rabitələr (donor-akseptor), NH_3 molekulunda azot atomunun bölünməmiş elektron cütü və Co^{3+} ionunun boş orbitalı hesabına yaranmışdır. Kompleks ion adətən kvadrat mötərizə içərisinə alınır və daxili sferanı, əks ionlar isə (burada 3 Cl^- ionu) xarici sferanı təşkil edir.

Daxili və xarici sferalar arasındakı əlaqə, adi duzlarda olduğu kimi kation və anionlar arasında olduğu kimidir. Qırmızı rəngli $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ duzunun müasir formulu $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ uyğun gəlir. Burada da kobaltın oksidləşmə dərəcəsi +3, koordinasiya ədədi isə 6-ya bərabərdir. Lakin Cl^- ionlarından biri daxili sferada yerləşir və Ag^+ ionu ilə çöküntü halına keçmir.

Vernerin irəli sürdüyü üçüncü nəticəyə əsasən kompleksin daxili koordinasion sferi müəyyən fəza quruluşuna malik olur. Koordinasiya ədədi 6-ya bərabər olan birləşmələr üçün adətən oktaedrik, koordinasiya ədədi 4-ə bərabər olan birləşmələr üçün tetraedr və ya müstəvi kvadrat və s. olur.

Koordinasion birləşmələrin rəng çalarlarını Verner heç cür izah edə bilmirdi. Yalnız 1930-1950-ci illər ərzində komplekslərin elektron quruluşu MO üsulu ilə izah edildikdən sonra bu sirrin qatı açılmış oldu.

Hal-hazırda koordinasiya nəzəriyyəsi müxtəlif müasir struktur analiz üsulları ilə təsdiq edilmişdir. Rentgen quruluş analiz üsulu ilə alınmış monokristalların dəqiq həndəsi quruluşu, kompleksdə atomlar arası məsafə və bucaqlar böyük dəqiqliklə müəyyən edilir. NMR üsulu ilə ömrü bir neçə mikrosaniyə olan komplekslərin quruluşu öyrənilir.

Kompleks termini dedikdə, liqandlarla əhatə olunmuş mərkəzi metal atomu və ya ionu nəzərdə tutulur. Liqand- kompleksdən asılı olmayaraq, mövcud ola bilən molekul və ionlardır. Tərkibində ən azı bir kompleks ion saxlayan neytral kompleks və ya ion tipli birləşmələr – koordinasiyon birləşmələr ($[Fe(CO)_5]$, $[Ni(CO)_4]$, $[Co(NH_3)_5]Cl_3$, $[Zn(OH_2)_4]SO_4$ və s.) adlanır.

Bu birləşmələrdə metal atomu və ya ionu akseptor, liqandlar isə (CO, NH_3, H_2O) donor kimi çıxış edirlər. Demək olar ki, bütün metallar (s-, p-, d-, f) kompleks birləşmələr əmələ gətirirlər. Lakin d- elementləri üçün bu xassə daha xarakteristikdir.

Sferadaxili komplekslərdə liqandlarda mərkəzi atom və ya ionla birbaşa birləşmiş olur. Mərkəzi atom və ya ionla birbaşa birləşmiş liqandlar kompleksin ilkin koordinasion sferasını əmələ gətirir. Daxili sferada liqandların sayı kompleksin koordinasiya ədədini ifadə edir. Koordinasiya ədədləri geniş diapazonda dəyişə (12-yə qədər) bilər. Buna görə də kompleks birləşmələr quruluş və xassələrinə görə müxtəlifdirlər.

Komplekslərin tərkibi və quruluşu. Kompleksəmələgətiricinin koordinasiya ədədi üç faktorla bağlı olur:

- mərkəzi atomun ölçüsü ilə;
- liqandlar arasında sferik qarşılıqlı təsir ilə;
- elektron qarşılıqlı təsirlərlə.

Ümumiyyətlə, tərkibində böyük ölçülü mərkəzi atom və ya ion (5-ci və 6-cı dövr elementləri) saxlayan kompleks birləşmələr yüksək koordinasiya ədədlərinə malik olurlar. Keçid elementləri sırasının sol tərəfində yerləşən elementlərin koordinasiya ədədləri daha böyükdür. Bu isə onların radiuslarının böyüklüyü ilə əlaqədardır. d- elektronlarının miqdarı az olan ionlarda, metal ionu daha çox elektron qəbuletmə qabiliyyətinə malik olduğu üçün, bu tip

elementlər üçün yüksək koordinasiya ədədləri daha xarakterikdir. Məsələn, $[Mo(CN)_8]^{4-}$ d- blok elementlərinin sağ hissəsində yerləşmiş (dövri sistemin yarımuzun variantında) xüsusən də d- elektronlarının sayı çox olan elementlər üçün kiçik koordinasiya ədədləri üstünlük təşkil edir. Belə atomlar potensial liqandlardan elektron qəbul etməyə az meyilli olur.

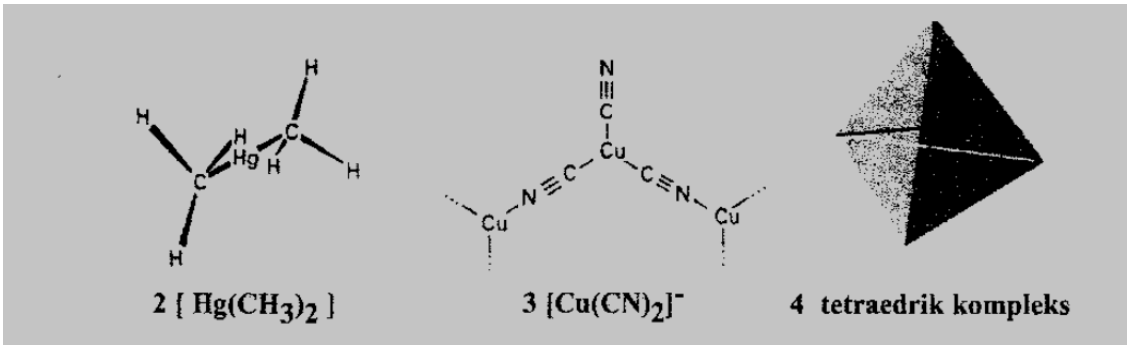
Kiçik koordinasiya ədədləri. Kiçik koordinasiya ədədli komplekslər arasında ən geniş yayılmış birləşmələr k.ə = 2 olan, xətti quruluşa malik dövri sistemin yarımuzun variantının 11-ci və 12-ci (IB və IIB) qrup elementlərinin ionlarının əmələ gətirdiyi birləşmələrdir (ümumiləşdirici sxem 1).

Ümumiləşdirici sxem 1.

IB (11-ci) qrup	IIB (12-ci) qrup
Cu(I) [X-Cu-X]-	
X=Cl, Br	
Ag(I) $[H_3N\text{-}Ag\text{-}NH_3]^+$	
Au(I)$[R_3P\text{-}Au\text{-}PR_3]^+$	$H_3C\text{-}Hg\text{-}CH_3$ Hg(II)

Belə komplekslərə Cu (I), Ag (I) və Hg (II)-nin yüksək tərtibli birləşmələrini misal göstərmək olar:

$[AgCl_2]^-$ kompleks ionu, məhlulda Cl^- ionlarının artıqlığı olduqda, bərk AgCl-in həll olması ilə əlaqədar əmələ gəlir. Zəhərli kompleks birləşmə olan $[Hg(CH_3)_2]$, təbiətdə bakteriyaların (2) Hg^{2+}(məh) ionlarına təsiri zamanı meydana çıxır. Au(I) üçün ümumi formulu LAuX olan, xətti quruluşlu bir sıra kompleks birləşmə məlumdur. Bu birləşmələrdə X- halogen, L- isə neytral Lyuis əsası olan R_3P – tipli fosfinlər, R_2S kimi tioefirlərdir. $[(R_2S),AuCl]$ kompleksində tioefir asanlıqla daha qüvvətli donor xassələrinə malik olan SR- əvəz olunur. Au(I) kompleks birləşmələri revmotoid mənşəli artritlərin müalicəsində tətbiq edilir. Müalicə üsulu Au(I)- in merkaptoqruplar ilə qarşılıqlı təsir reaksiyalarına əsaslanır.



Koordinasiya ədədi 2-yə bərabər olan komplekslər özlərinə əlavə liqand birləşdirərək 3 və 4 koordinasiyalı komplekslərə çevrilirlər. Elə kompleks birləşmələr var ki, onlar ilk baxışdan koordinasiya ədədi 2-yə bərabər olan

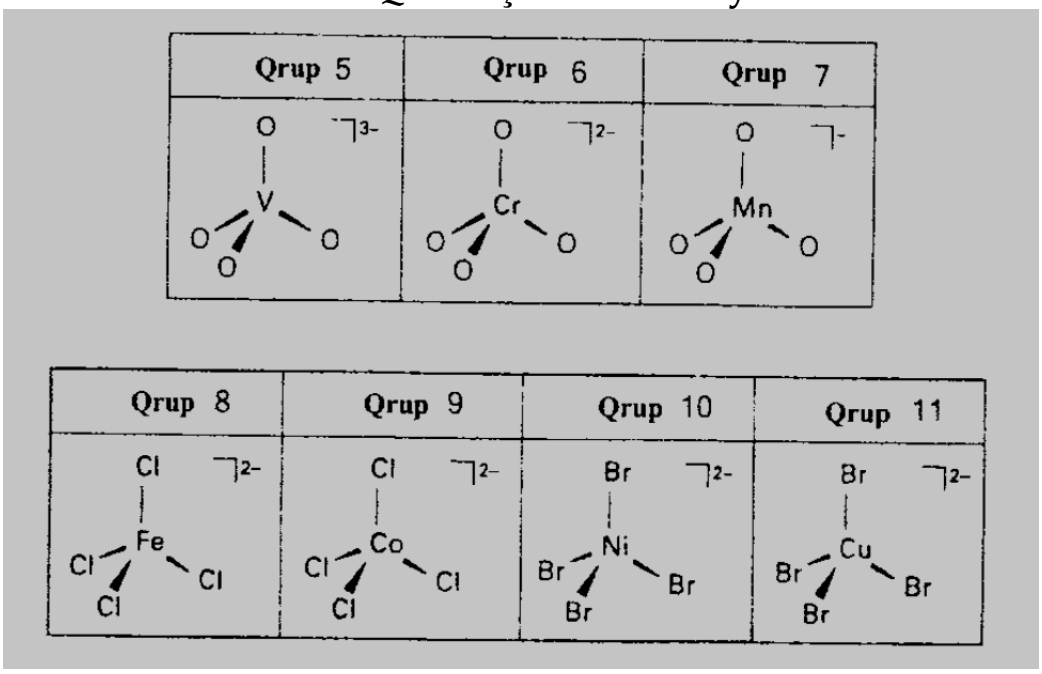
birləşmələrə bənzəyirlər. Lakin əslində belə komplekslər polimer quruluşludur. Məsələn, $K[Cu(CN)_2]$ kompleks birləşməsinin anionu zəncir quruluşludur və bu zəncirdəki Cu atomlarının koordinasiya ədədi 3-ə bərabərdir (3).

d- metallarının kompleksləri içərisində 3 koordinasiya ədədinə çox az rast gəlinir. $MHal_3$ tipli birləşmələr, adətən zəncir və torşəkilli olaraq, tərkiblərində bir-birilə liqand vasitəsilə birləşmiş, daha yüksək koordinasiyalı metal atomları daxil edirlər.

Koordinasiya ədədi 4 olan birləşmələr. Kompleks birləşmələrin böyük bir hissəsində mərkəzi atomun koordinasiya ədədi 4-ə bərabərdir. Əgər mərkəzi atomunun radiusu kiçik, liqandların ölçüsü isə böyükdürsə (Cl^-, Br^-, I^-), bu zaman yaranan tetraedrik komplekslər daha yüksək koordinasiyalı komplekslərdən davamlı olur.

Mərkəzi atoma sərbəst elektron cütü saxlamayan, koordinasiya ədədi 4-ə bərabər olan, s- və p- elementlərinin kompleksləri demək olar ki, həmişə tetraedrik quruluşa malik olur - $[BeCl_4]^{2-}$; $[BF_4]^-$; $[SnCl_4]$.

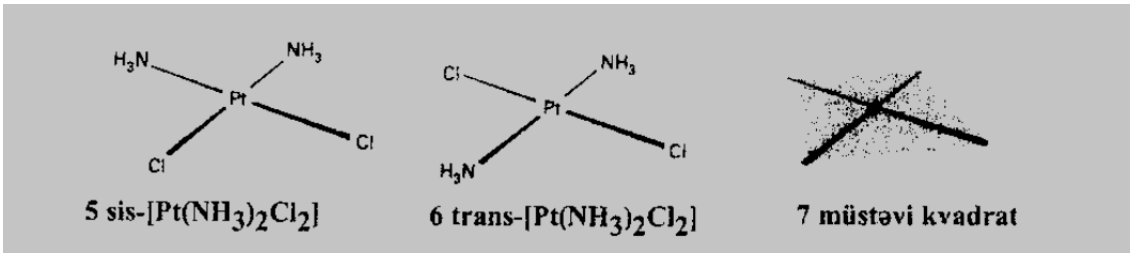
Quruluş və simmetriya



Ümumiləşdirici sxem 2. Tetraedrik komplekslər

d- elementlər sırasının sol tərəfində yerləşən metalların yüksək oksidləşmə dərəcəli oksoanionları üçün tetraedrik komplekslər $[CrCl_4]^{2-}$ xarakterikdir. 3d-metallar sırasının sağ tərəfində yerləşən M^{2+} tipli ionlarının halogenid kompleksləri məs. $[NiBr_4]^{2-}$ də əsasən tetraedrik quruluşludur (ümumiləşdirici sxem 2).

Aşağıdakı sxemdə hər növ kompleks üçün misallar göstərilmişdir:

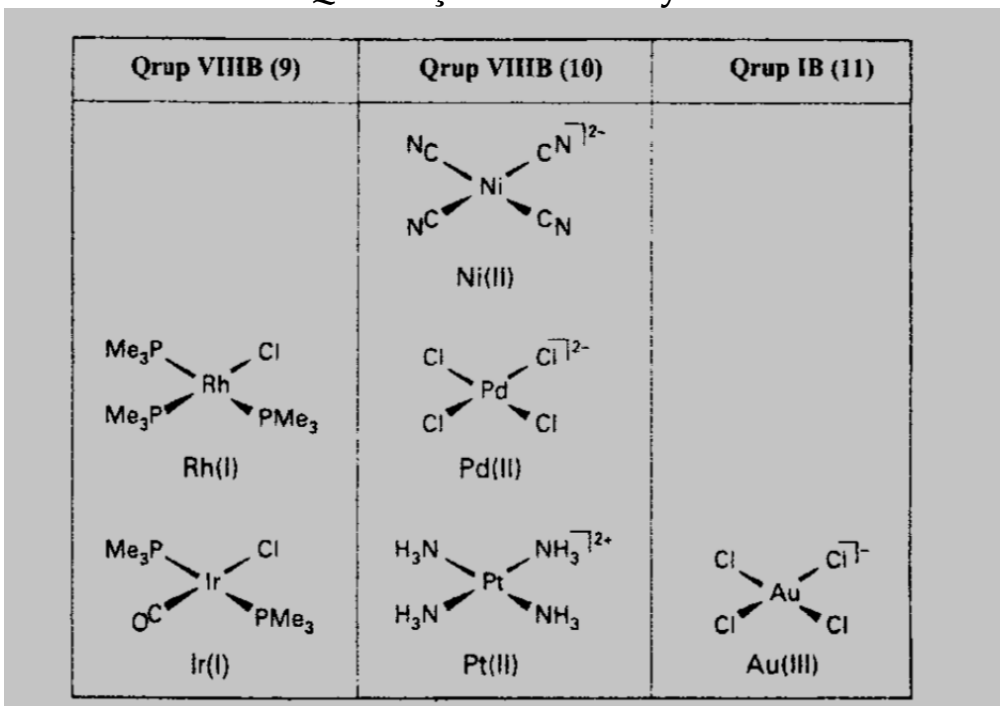


Verner Pt (II)-nin bir sıra dördkoordinasiyalı kompleks birləşmələrini tədqiq etmişdir. Bu birləşmələr $PtCl_2$ ilə NH_3 və HCl qarşılıqlı təsir reaksiyalarından alınmışdır. Ümumi formulu ML_2Hal_2 olan kompleks birləşmə tetraedrik quruluşludursa, onun yalnız bir, kvadrat quruluşludursa, iki (5) və (6) izomeri mümkündür. Verner, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ tərkibli, iki qeyri-elektrolit xassəli maddə ayıra bildiyi üçün o, belə bir nəticəyə gəlmişdir ki, bu kompleks birləşmə tetraedrik (7) deyil, kvadrat quruluşludur. Kvadrat quruluşunun bir tərəfində eyni adlı liqandlar yerləşərsə (5) belə izomer sis-, müxtəlif liqandlar yerləşərsə trans- izomer (6) adlanır. Kompleks birləşmələrdə eyni liqandların fəzada müxtəlif yer tutması – həndəsi izomerlik adlanır.

Həndəsi izomerliyin öyrənilməsi təkcə elmi baxımdan deyil, eyni zamanda praktiki tətbiq nöqteyi-nəzərdən də çox maraqlıdır. Belə ki, Pt(II)- nin sis-kompleksləri xərçəng xəstəliyinin kimyəvi terapiyasında çox effektivdir. Bu onunla əlaqədardır ki, onlar uzun müddət ərzində DNT əsasları ilə əlaqə yarada bilirlər.

3d- elementləri arasında müstəvi-kvadrat kompleksləri d^8 elektron quruluşuna malik (Ni^{2+}) metal ionları, metal atomunun elektronlarını qəbul edərək, π- əlaqə yaratmaq qabiliyyətinə malik liqandlar (məs. $[Ni(CN)_4]^{2-}$)

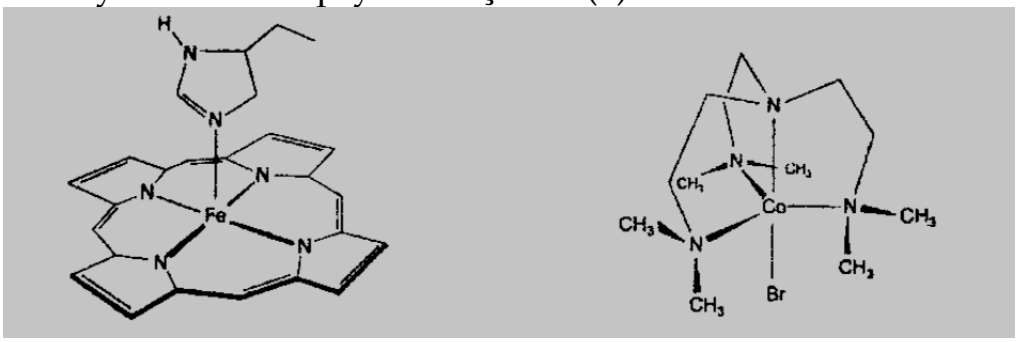
Quruluş və simmetriya



Ümumiləşdirici sxem 3.

arasında əmələ gəlir. $4d^8$ və $5d^8$ elektron quruluşuna malik olan keçid elementləri (Rh^+, Ir^+, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+}) demək olar ki, hər zaman kvadrat quruluşu komplekslər əmələ gətirir (ümumiləşdirici sxem 3).

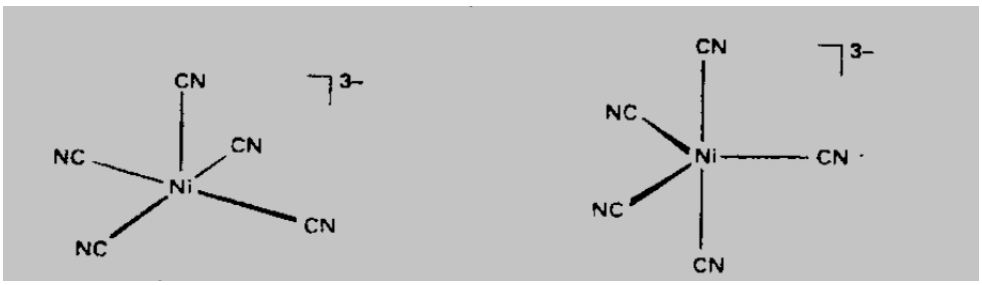
Koordinasiya ədədi 5 olan birləşmələr. Keçid elementlərinin beş koordinasiyalı kompleks birləşmələri dörd və altı koordinasiyalı birləşmələrdən daha az yayılmışdır. Mərkəzi atom və ya ionun bu tipli əhatəsi nəticəsində kvadrat piramida, yaxud triqonal bipiramida quruluşlu komplekslər əmələ gəlir. Lakin bu zaman ideal quruluşlardan danışmaq heç də düzgün olmazdı. Hal-hazırda bir sıra beş koordinasiyalı birləşmələr müəyyən edilmişdir. Bu birləşmələrin quruluşunun tədqiqi göstərmişdir ki, ideal həndəsi triqonal bipiramidal quruluşdan ideal kvadrat piramidal quruluşa mülayim bir keçid mövcuddur. Triqonal bipiramida quruluşlu $[CdCl_5]^{3-}$, kvadrat piramida quruluşlu $[Co(C_6H_7NO)_5]^{2+}$, $[Ni(CN)_5]^{3-}$, $[Nb(NC_6H_{10})_5]$, $[Sb(C_6H_5)_5]$ kompleks birləşmələr öyrənilmişdir. Triqonal bipiramida quruluşu liqand-liqand dəf etmə qüvvələrinin kiçilməsinə səbəb olur. Bu birləşmələrdə polidentat liqandların mövcudluğu sterik effekt yaradaraq, kvadrat piramida quruluşunun yaranmasına təkan verir. Kvadrat piramida tipli koordinasiya mühüm əhəmiyyətə malik porfirinlərdə müəyyən edilmişdir. Burada liqandların dördü həlqə şəklində kompleksin oturacaq hissəsinin müstəvi-kvadrat strukturunu müəyyən edir, beşinci liqand isə kompleksin müstəvisi üzərində yüksələrək mərkəzi atom və ya ion ilə əlaqə yaratmış olur (8).



8 **9**

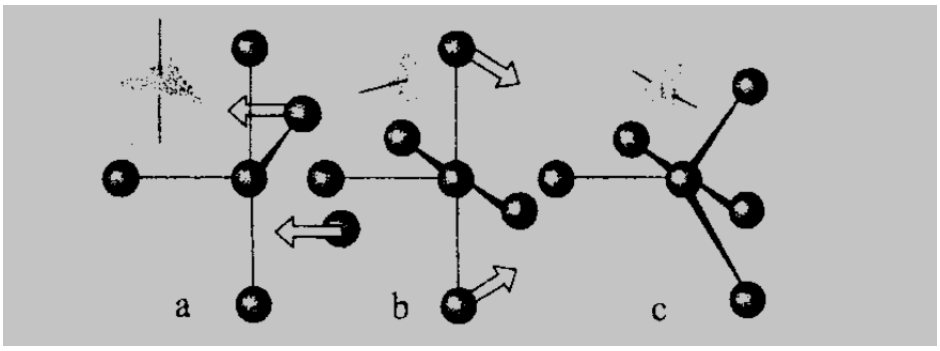
Göstərilmiş bu tipli quruluş oksigen daşıyıcısı olan mioqlobinin aktiv mərkəzinə xasdır. Burada Fe atomunun kvadrat piramidanın oturacağından yüksəkdə yerləşməsi bu mərkəzin fəaliyyəti üçün çox əhəmiyyətlidir. Bir sıra hallarda beş koordinasiyalı əhatə tərkibində donor xassəli atom olan polidentat liqandların iştirakı ilə meydana çıxa bilir. Bu zaman yaranan triqonal bipiramida quruluşlu donor atomlarının ikisi aksial, digərləri isə üç ekvatorial istiqamətdə yer tutur (9).

5-lik koordinasiyalı komplekslər çox vaxt enerjilərinə görə az da olsa fərqlənirlər. Bu baxımdan $[Ni(CN)_5]^{3-}$, kompleksini nəzərdən keçirsək



10[Ni(CN)$_5$]$^{3-}$ kvadrat piramida ***11 [Ni(CN)$_5$]$^{3-}$ triqonal bipiramida***

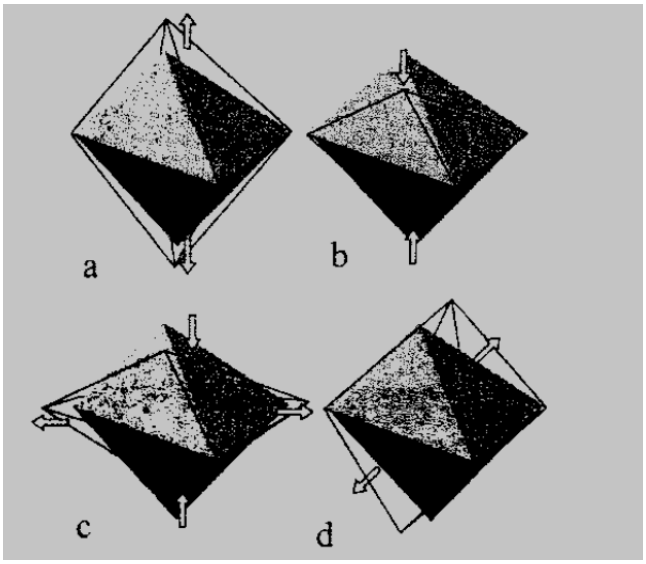
görərik ki, qeyd olunan kompleks eyni kristalda həm kvadrat piramida (10) və həm də triqonal quruluşda (11) mövcud olduğundan onlar arasındakı enerji balansı dayanıqsız olur. Monodentat liqandlı triqonal-bipirimadalkomplekslərin məhlulunda liqandlar çox mütəhərrik olduğundan, aksial vəziyyətdə olan liqandlar ani olaraq, vektorial vəziyyətə kecir. Bir həndəsi vəziyyətdən digərinə keçid Berri psevdoçevrilmə üsulu ilə həyata keçir (şəkil 2).



Şəkil 2. Berri psevdoçevrilməsi. Triqonal bipiramida quruluşlu [Fe(CO)$_5$] (a) pozularaq, kvadrat piramidaya (b), sonradan isə yenidən triqonal bipiramidaya (c) çevrilir. Bu zaman ilk öncə ekvatorial vəziyyətdə olan iki karbonil qrupu aksial vəziyyətə keçir. Belə komplekslərə misal olaraq, [Fe(CO)$_5$] göstərmək olar.

Məsələn, [Fe(CO)$_5$] tərkibli dəmir pentakarbonil kompleksi kristal şəklində triqonal bipiramida quruluşludur. Məhlulda aksial və ekvatorial liqandlar arasında yerdəyişmə ani olaraq baş verdiyindən NMR (nüvə maqnit rezonansı) üsulu ilə bunu qeyd etmək mümkün olmamışdır. Bu keçid yalnız İQ (infraqırmızı-spektroskopiya) üsulu ilə müəyyən edilir.

Koordinasiya ədədi 6 olan birləşmələr. Mərkəzi atomu d^0-d^9 elektron konfiqurasiyasına malik olan elementlər üçün bu koordinasiya xarakterdir. Məsələn, 3d-sırasına aid olan M^{3+} ionlarının əmələ gətirdiyi [Se(OH)$_6$]$^{3-}$(d^0); [Cr(NH$_3$)$_6$]$^{3+}$(d^3); [Mo(CO)$_6$](d^6); [Fe(CN)$_6$]$^{3+}$(d^5); [RhCl$_6$]$^{2-}$(d^6) bu kimi misallar bu faktı təsdiq edir. Qeyd etmək lazımdır ki, f-elementlərin də bəzi halogenlərlə də altıkoordinasiyalı komplekslər əmələ gətirir. Altıkoordinasiyalı komplekslərin demək olar ki, hamısı oktaedrik quruluşa çox yaxın olan strukturlar əmələ gətirirlər. Koordinasiya ədədi 6-ya bərabər olan



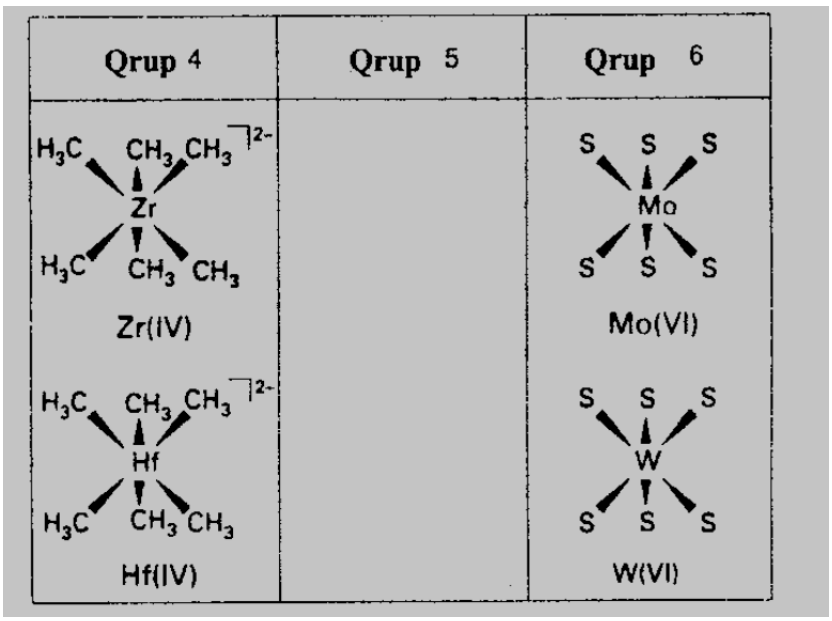
Şəkil 3. Düzgün oktaedrin pozulması: a,b-tetraqonal, c- rombik, d- triqonal. Sonuncu pozulma növü triqonal prizma quruluşuna gətirib çıxara bilər.

komplekslər üçün düzgün oktaedrik quruluşdan başqa, strukturda bəzi pozuntular mövcud olan ümumi formulu ML_6 uyğun gələn daha aşağı simmetriyalı oktaedrik əhatələr də mümkündür (şəkil 3). Oktaedrik simmetriyada baş verən ən sadə pozuntu nəticəsində tetraqonal quruluş meydana çıxır. Bu o zaman mümkün olur ki, eyni ox boyunca yerləşən iki liqand digər dörd liqanddan fərqlənmiş olsun. d^9 – elektron konfiqurasiyasına malik elementlər xüsusən də, Cu^{2+} ionun kompleksləri üçün tetraqonal quruluş, bütün liqandlar eyni olduğu halda da yaranır.

Koordinasiya ədədi 6-ya bərabər olan kompleks birləşmələr rombik və triqonal quruluşlu da olur. İdeal oktaedr və triqonal prizma quruluşlu birləşmələr arasında keçid kimi böyük qrup triqonal quruluşlu birləşmələr durur.

Triqonal prizma quruluşlu komplekslərə (11) nadir hallarda rast gəlinir. Bu birləşmələrə misal olaraq MoS_2, WS_2, $[M(S_2C_2R_2)_3]$ (12); $[Zr(CH_3)]^{2-}$ (d^0) birləşmələrini göstərmək olar (ümumiləşdirici sxem 4).

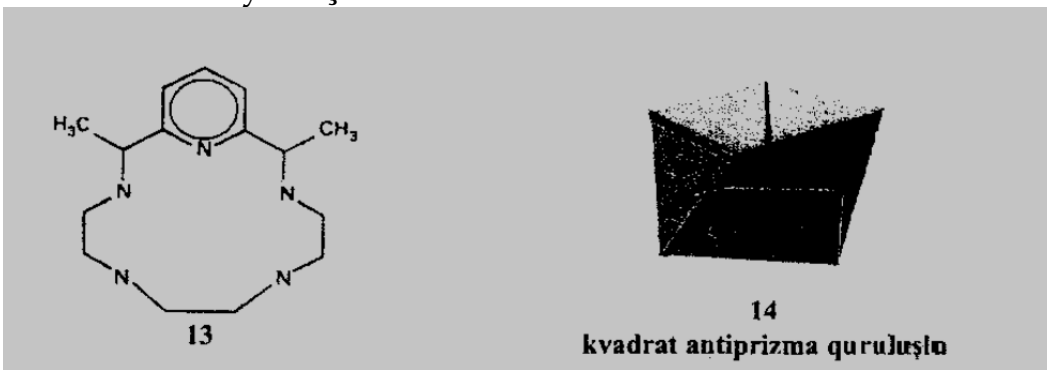
Belə strukturların yaranması üçün ya –donor xassəli sadə liqandlarmövcud olmalı, ya da liqand-liqand qarşılıqlı təsiri elə olmalıdır ki, kompleks məcburiyyət qarşısında triqonal-prizmatik koordinasiyaya məruz qalsın. Qeyd edilən quruluş adətən kükürd atomu daşıyan liqandların iştirakı ilə təmin edilir. Bu isə kükürd atomlarının bir-biri ilə kovalent əlaqə yaratmaq qabiliyyəti ilə izah edilir.



Ümumiləşdirici sxem 4. Triqonal prizmatik komplekslər

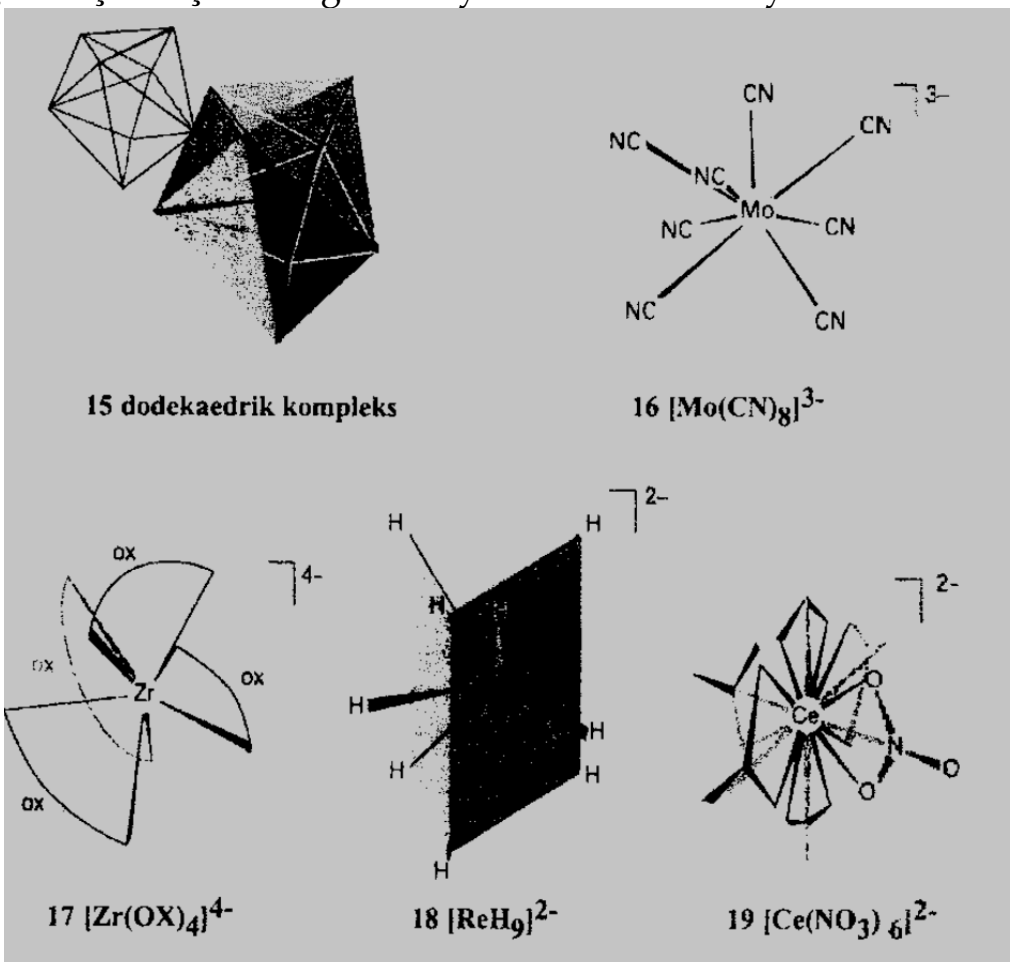
Yüksək koordinasiyalı kompleks birləşmələr. Özünə altıdan çox liqand birləşdirmə qabiliyyətinə malik olan daha böyük ölçülü 4d- və 5d- metalları və eyni zamanda 3d- metallarının bir neçəsi koordinasiya ədədi 7-yə bərabər olan kompleks birləşmələr əmələ gətirirlər. Bu tipli komplekslərin əmələ gətirdiyi həndəsi formaların enerjisi, koordinasiya ədədi 5-ə bərabər komplekslərin enerjisi ilə yaxındır.

Pentaqonal piramida, bərabərtərəfli oktaedr, bərabərtərəfli triqonal prizma "ideal"formaya yaxınlaşan strukturlardır. Sonuncu iki quruluşda 7-ci liqand tillərdən birinin üstündə yerləşir.

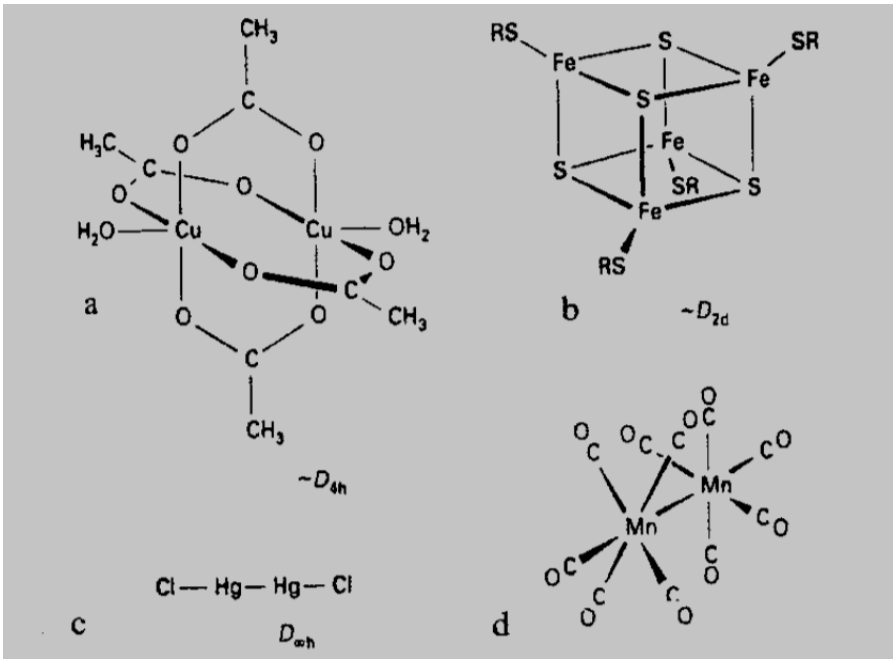


Aydındır ki, bu quruluşlar arasında aralıq mövqe tutan bir çox birləşmələr də mövcuddur. Məsələn, $[Mo(CNR)_7]^{2+}$; $[ZrF_7]^{3-}$; $[Ta(PR_3)_3Cl_4]$; $[ReOCl_6]^{2-}$; $[UO_2(OH_2)_5]^{2+}$ və s. Yüngül elementlərin yeddi koordinasiyalı birləşmələrini almaq üçün donor xassəli beş atomdan ibarət, ekvatorial vəziyyətli həlqə sintez etməli vəburaya iki əlavə liqand üçün boş aksial pozisiya (13) saxlanmalıdır. Koordinasiya ədədi 8-ə bərabər olan komplekslər kvadrat antiprizma (14) və dodekaedr (15) quruluşlu olur. Bu tipli həndəsi konfiqurasiyaya malik olan iki kompleks birləşməyə malik (16) və (17) sxemlərində əks olunmuşdur. f-elementləri nisbətən böyük ölçülü olduğundan, onların kompleks birləşmələri

üçün koordinasiya ədədi 9, çox böyük əhəmiyyətə malikdir: $[Nd(OH_2)_9]^{3+} \cdot MCl_3$ (M=La:Gd) tərkibli kristal quruluşlarında yüksək koordinasiya ədədləri körpücük xarakterli metal – halogen – metal əlaqələri hesabına meydana çıxır. d- elementlərinin doqquz koordinasiyalı kompleks birləşmələrinə misal olaraq $[ReH_9]^{2-}$ (18) göstərmək olar. Bu kompleks birləşmənin tərkibinə daxil olan liqandın ölçüləri çox kiçik olduğundan yüksək koordinasiya mümkündür.



f-elementlərinin M^{3+} tipli ionlarının kompleksləri üçün 10 və 12 koordinasiya ədədləri xarakterikdir. Məsələn Ce(IV) duzlarının nitrat turşusu ilə qarşılıqlı təsiri zamanı 12 koordinasiyalı $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ tərkibli kompleksi (19) əmələ gəlir. Burada hər bir NO_3^- liqandı mərkəzi atomla iki iki oksigen atomu vasitəsilə bağlanır. On koordinasionlu birləşmələrə misal olaraq, $[Th(OH_2)_2(OX)_4]$ kompleksini göstərmək olar. Burada hər oksalat ion $(OX, C_2O_4^{2-})$ torium ionu ilə əlaqə yaratmaq üçün iki oksigen atomundan istifadə edir. d- elementlərinin M^{3+} tipli ionları üçün yüksək koordinasiyalı komplekslər xarakter deyil.



Şəkil.4. Çoxnüvəli metal komplekslərinin növləri: a – çox zəif metal-metal əlaqəli mis (II) asetatın dimeri; b – elektron ötürücüsü rolunun ifaçısı, mühüm biokimyəvi agentlərin modelləşdiricisi olan Fe- S əlaqəli süni kompleks; c-Hg-Hg kimi davamlı əlaqəli civə (I) xlorid; d-Mn-Mn əlaqələri hesabına mövcud olan [$Mn_2(CO)_{10}$] kompleksi.

Çoxnüvəli metal kompleksləri. Çoxnüvəli metal komplekslərinin sintezi son onilliklər ərzində tədqiqatçıların marağına səbəb olmuşdur. Çoxnüvəli komplekslərin tərkibinə bir neçə metal atomu daxil olur (şəkil.4). Bu birləşmələrdə metal bir yerdə saxlanması ya metal - liqand - metal əlaqəsi, ya metal - metal əlaqəsi, ya da ki, hər iki əlaqə növü hesabına baş verir. Klasterlər termini, adətən metal-metal əlaqəsi olan çoxnüvəli komplekslərə aid edilir.

Əgər kompleks birləşmənin tərkibində metal-metal əlqəsi yoxdursa, onda çoxnüvəli komplekslər karkas kompleksləri və ya karkas birləşmələri adlanırlar. Karkas komplekslər həm monodentat, həm də polidentat liqandlardan əmələ gələ bilər. Məsələn şəkil 4.a göstərilən kompleksində iki Cu^{2+} ionu bitentat asetat körpücüyü vasitəsi ilə saxlanılır. Şəkil 4. b-də RS liqandları ilə bağlanan dörd Fe atomundan təşkil olunmuş kubik quruluşa misal göstərilmişdir. Bu tipli quruluş mühüm bioloji əhəmiyyətə malikdir. Bu isə onların biokimyəvi oksidləşmə - reduksiya reaksiyalarının çoxunda iştirakı ilə bağlıdır. Müasir quruluş-analiz üsullarının inkişafı ilə (avtomatik rentgen difraktomerləri, NMR-çoxnüvəli spektroskopiya) metal-metal əlaqəsi saxlayan çoxnüvəli klasterlər kəşf edilmişdir. Belə birləşmələrin ən sadə nümayəndəsi Hg_2^{2+} kationu əsasında əmələ gələn [Hg_2Cl_2] tərkibli kompleksdir (şəkil 4.d). Karkas komplekslər həm monodentat və həm də polidentat liqandlardan əmələ gələ bilər.

7. Biokomplekslərdə kimyəvi əlaqənin təbiəti

Keçid metallarının komplekslərinin elektron quruluşunun xüsusiyyətləri Kossel və Maqnusun (1916-22) təklif etdiyi sadə elektrostatik modelə əsasən, kompleksəmələgətirici ilə ion və ya polyar liqandlar arasındakı qarşılıqlı təsir elektrostatik cazibə, yəni kulon qüvvələrinə tabe olur. Bu zaman müsbət yüklü mərkəzi atom liqandların üzərində lokallaşmış mənfi yük və ya polyar molekul dipolları ilə kompensasiya olunur. Lakin kompleks birləşmələrdə cazibə qüvvələrindən başqa, liqandlar arasında qarşılıqlı dəfetmə qüvvələri də mövcuddur və bu baxımdan davamlı komplekslər o zaman yaranır ki, hər iki qüvvə tarazlaşsın. Kulon qanununa görə kompleks birləşmənin davamlılığı kompleksəmələgətirici və liqandların yükünün artması və radiusunun azalması ilə artır.

Elektrostatik nəzəriyyənin əyaniliyi onun hal-hazırda da geniş tətbiq edilməsinə səbəb olur. Lakin bu nəzəriyyə bir sıra faktı:

- kompleksəmələgətiricinin oksidləşmə dərəcəsinin sıfra bərabər və qeyri-polyar liqandlı komplekslərin mövcudluğunu ($Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$, $Ca(NH_3)_6$)
- birləşmələrin maqnit və optiki xassələrini izah edə bilmir.

XX əsrin 30-cu illərində Polinqin təklif etdiyi valent əlaqələr nəzəriyyəsi (VƏN) kompleks birləşmələrdə olan kimyəvi əlaqələrin izahı üçün ən əyani üsul idi. Bu nəzəriyyəyə əsasən kompleksəmələgətirici ilə liqandlar arasındakı kimyəvi əlaqə donor-akseptor təbiətlidir. Burada liqandlar donor, kompleksəmələgətirici isə akseptor rolunda çıxış edir. Mərkəzi atomun kimyəvi əlaqənin əmələ gəlməsində iştirak edən orbitalları hibridləşmiş vəziyyətdə olur, bu isə liqandların sayı, təbiəti və elektron quruluşu ilə əlaqədardır. Hibridləşmənin tipi kompleksin həndəsi quruluşunu müəyyən edir. Kompleks birləşmələrin yaranması zamanı σ - əlaqələrlə yanaşı π- əlaqələr də meydana çıxır. Əlavə π- bağlanmanın mövcudluğu komplekslərin davamlılığını artırır. σ- və π- əlaqələrinin yaranması zamanı elektron sıxlığının yenidən paylanması əks istiqamətlərdə yönəlmiş olur. Belə ki, σ - əlaqəsi yarandıqda elektron sıxlığının yerdəyişməsi kompleksəmələgətiriciyə, π - əlaqəsi yarandıqda isə liqandlara doğru olur. Kompleksin maqnit xassələri orbitalların elektronlarla dolması ilə izah edilir.

Belə ki, paramaqnit xassəli komplekslər qoşalaşmamış, diamaqnit komplekslər isə yalnız qoşalaşmamış elektronların mövcudluğu ilə xarakterizə edilir. 18 saylı cədvəldə kompleksəmələgətiricinin özünün elektron cütləri bütöv oxlarla, liqandların donor-akseptor mexanizmi - əlaqəsini əks etdirən elektronlar isə punktirli oxlarla göstərilmişdir.

Cədvəl 18

VƏN əsasən bəzi metal kompleksləri

Kompleks	Kompleksəmələgətiricinin orbitallarının dolma dərəcəsi				Kompleks nüvəsinin orbitallarının hibrid halı	Kompleksin quruluşu
	3d	4s	4p	4d		
$[Cu(NH_3)_2]^+$	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑	↑↓	↑↓ ↑↓		sp	Xətti
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓		sp^3	Tetraedrik
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓		dsp^2	Kvadratik
$[NiCl_4]^{2-}$	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓ ↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓		sp^3	Tetraedrik
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓		d^2sp3	Oktaedrik
$[CoF_6]^{3-}$	↓↑ ↓ ↓ ↓ ↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	sp^3d^2	Oktaedrik

VƏN neytral liqand və oksidləşmə dərəcəsi sıfır olan mərkəzi atomlardan təşkil olunmuş kompleks birləşmələri də izah etməyə imkan verir. VƏN çatışmayan cəhətləri aşağıdakılardır:

- bütün kompleks birləşmələri izah edə bilmir (məs. çoxnüvəli komplekslər)
- həyəcanlanmış halları nəzərə almadığından kompleks birləşmələrin optiki xassələrini izah etmir.

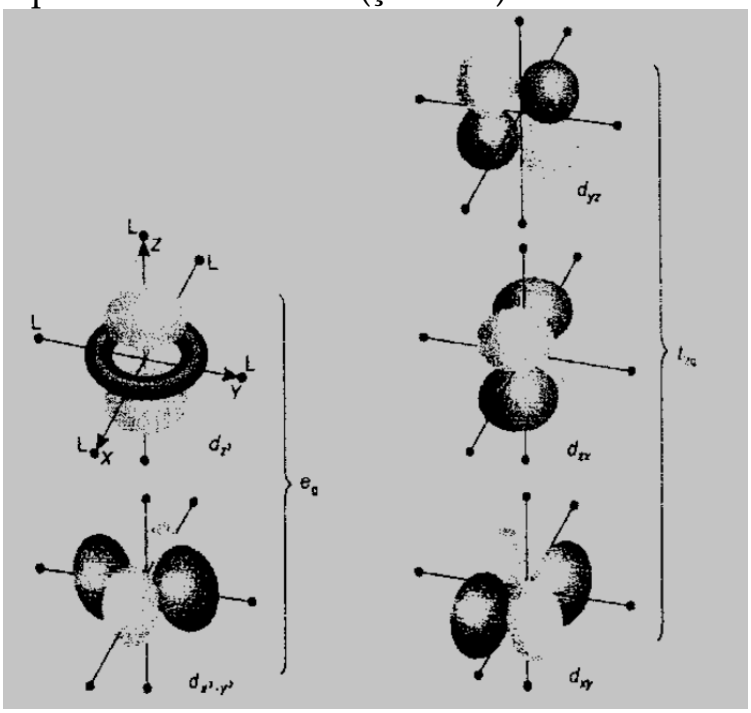
İlk öncə komplekslərin elektron quruluş nəzəriyyəsi, ion tipli kristallarda d-metal ionlarının xassələrini izah etmək üçün meydana gəlmişdir. Kristallik sahə nəzəriyyəsi kimi məlum olan bu nəzəriyyədə, mərkəzi metal ionunun d-orbitində yerləşən elektronları dəf edən liqandın sərbəst elektron cütü – mənfi yükü və ya elektrik dipolunun qismən mənfi yükü kimi qiymətləndirilir. Belə yanaşma d- orbitallarını enerjisinə görə fərqlənən qruplara bölmək prinsipinə əsaslanır. Belə bölünmə ionun qoşalaşmamış elektronlarının miqdarının, eləcə də spektrlərin şərhi, komplekslərin davamlılığı və maqnit xassələrinin izahı üçün istifadə olunur.

Kristallik sahə nəzəriyyəsi sadə və yüksək əyaniliyə malik olan bir nəzəriyyədir. Sadə və əyaniliyinə baxmayaraq, bu nəzəriyyə liqand ilə mərkəzi atom arasındakı kovalent qarşılıqlı təsiri diqqət mərkəzində saxlamadığından o, liqand sahəsi ilə əvəz olundu. Liqand sahəsi nəzəriyyəsi metalın d- orbitalları ilə liqand orbitallarının qarşılıqlı örtülərək molekulyar orbital əmələ gətirməsini diqqət dairəsində mərkəzləşdirmişdir. Hər iki nəzəriyyə keyfiyyətcə metal

atomu orbitallarının energetik səviyyələrinin bölünməsinə əsaslanmasına baxmayaraq, liqand sahəsi nəzriyyəsi bu bölünmənin mənşəyini daha aydın izah etməyə imkan yaradır.

Kristallik sahə nəzəriyyəsi. Kristallik sahə nəzəriyyəsinin oktaedrin kompleks modelinə tətbiqi zamanı altı liqand dekart koordinat sistemində yerləşdirilir. Bu zaman metal ionu koordinat sisteminin mərkəzində yer tutur. Liqandlar mərkəzi metal ionu ilə əsaslı qarşılıqlı təsirdə olduğundan kompleksin davamlılığı təmin olunur. Lakin verilmiş sistemdə müxtəlif d-orbitallarında yerləşən elektronlar liqandlarla müxtəlif dərəcədə qarşılıqlı təsirdə olduğundan zəif törəmə effekt meydana çıxır. Bu effekt metal-liqand qarşılıqlı təsir enerjisinin təxminən 10%-ni təşkil edir. Buna baxmayaraq o, komplekslərin xassələrinə əsaslı təsir edir.

Liqand sahəsinin təsiri ilə bölünmənin parametrləri. Qeyd edək ki, liqandlara tərəf yönəlmiş koordinat oxları boyunca yerləşmiş 2 d-orbitallarının yəni məhz d_{z2} və d_{x2-y2} (e_g) elektronları, liqandlar arasından keçən 3 d-orbitallarının yəni d_{xy}, d_{zx}, d_{yz} (t_{2g}) elektronlarına nisbətən liqandların mənfi yükü hesabına daha qüvvətlə dəf olunur (şəkil 12).



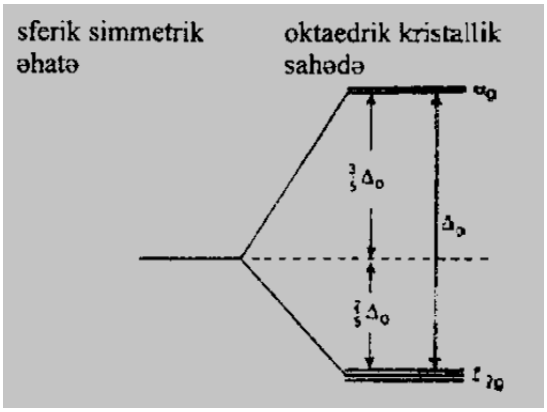
Şəkil 12. Oktaedrik kompleksin liqandlarına nəzərən 5 d- orbitalının orientasiyası.

Qrup nəzəriyyəsinə əsasən e_g orbitalları ikiqat, t_{2g} orbitalları isə üçqat cırlaşmışlar.

Bu sadə model əsasən energetik səviyyə diaqramlarında t_{2g}-orbitalları enerjisinə görə e_g-orbitallarına nəzərən aşağıda yerləşmişdir (şəkil 13). Orbitalların enerjiləri arasındakı fərq liqand sahələrinin təsiri ilə energetik

parçalanma enerjisi Δ_{okt} adlandırılır. (okt. indeksi oktaedrik kristal qəfəsini ifadə edir).

Liqandın tipi dəyişdikcə qanuna uyğun olaraq, Δ_{okt} dəyişir. Yaponiya kimyaçısı R. Tsusida liqandların təbiətindən asılı olaraq komplekslərin udulma spektrlərini tədqiq edərək, eksperimental dəlillər əsasında müəyyən qanunauyğunluq aşkar etmişdir. Belə ki, $[CoX(NH_3)_5]^{n+}$ komplekslərinin rəngi $(X - I^-, Br^-, Cl^-, H_2O, NH_3)$ sırasında al qırmızıdan $(X - I^-)$ çəhrayıya $(X - Cl^-)$ və sarıya $(X - NH_3)$ qədər dəyişmişdir. Bu müşahidələr göstərir ki, bir liqanddan digərinə keçdikdə, ən kiçik enerjiyə malik olan elektron keçidinin enerjisi artır. Bu dəyişiklik demək olar ki, ümumi xarakter daşıyır.



Şəkil 13. Oktaedrik kristallik sahədə d- orbitallarının energetik səviyyələri. Qeyd olunmalıdır ki, sferik simmetrik əhatədə d- orbitallarının enerjisinə nəzərən orta enerji dəyişməz olaraq qalır (sərbəst atomda olduğu kimi).

Belə ki, eyni liqand sırası üçün metal ionunun təbiətindən asılı olmayaraq, qeyd olunan qanunauyğunluq dəyişməz olaraq qalır.

Bu müşahidələr əsasında Tsusida liqandları spektrokimyəvi sırada düzmüşdür:

$$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < N_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < CH_3CN < py < NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- < Pph_3 < CN^- < CO$$

Ambidentat liqandlarda donor xassəli atomun altından xətt çəkilmişdir. Əlbəttə ki, Δ_{okt} qiymətləri metal ionunun təbiəti nəzərə alınmadan hər hansı bir konkret liqandın zəif yaxud qüvvətli sahəyə malik olması haqqında mülahizə yürütmək olmaz. Bununla əlaqədar olaraq, aşağıda göstərilmiş qanunauyğunluqlar mütləq nəzərə alınmalıdır:

- oksidləşmə dərəcəsi artdıqca Δ_{okt} artır;
- qrup boyu aşağı getdikcə Δ_{okt} böyüyür.

Mərkəzi ionun oksidləşmə dərəcəsinin artaması ilə baş verən dəyişikliklər, yüksək oksidləşmə dərəcəli ionların ölçülərinin kiçilməsini ifadə edir və bunun nəticəsi kimi metal-liqand əlaqəsinin uzunluğunun kiçilməsinə səbəb olur. Göstərilən ikinci faktor kompakt 3d-orbitallarına nəzərən, 4d- və 5d-

orbitallarının ölçülərinin böyüklüyü səbəbindən, metal liqand qarşılıqlı təsirinin yüksəlməsini ifadə edir.

Metal ionları üçün spektrokimyəvi sıra təxminən aşağıda göstərildiyi kimidir:

$Mn^{2+} < N^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Co^{3+} < Mn^{4+} < Mo^{3+} < Rh^{3+} < Ru^{3+} < Pd^{4+} < \text{İ}r^{3+} < Pt^{4+}$

Liqand sahəsinin stabilləşmə enerjisi. Liqand sahəsinin stabilləşmə enerjisi üç t_{2g} və iki e_g orbitalı mövcud olduğundan t_{2g} orta enerjidən Δ_{okt} aşağıda, e_g orbitalları isə orta enerjidən $3/5\Delta_{okt}$ yuxarıda yerləşir (şəkil 13). Buna əsasən orta enerjiyə nəzərən t_{2g} – orbitallarının enerjisi 0,4 Δ_{okt}, e_g orbitallarının enerjisi isə $+0{,}6\Delta_{okt}$ bərabərdir. Beləliklə liqand sahəsinin stabilləşmə enerjisi adlanan (LSSE), elektron quruluşunun ümumi enerjisi orbitalların orta enerjisinə nəzərən aşağıdakı kimidir:

$$LSSE = (-0{,}4x + 0{,}6y) \bullet \Delta_{okt}$$

Müxtəlif elektron quruluşları üçün LSSE qiymətləri 19 saylı cədvəldə verilmişdir. LSSE metal ionu ilə liqandlar arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisinə cüzi təsir edir. Metal liqand qarşılıqlı təsiri daha çox özünü dövr boyu soldan sağa getdikcə M^{2+} ionlarının radiuslarının kiçilməsi sayəsində göstərir. Cədvəldə N – qoşalaşmamış elektronların sayını göstərir. LSSE oktaedrik sahə üçün Δ_{okt}, tetraedrik sahə üçün isə Δ_{tetr} vahidlərində verilmişdir (Δ_{tetr} təxminən $4/9\Delta_{okt}$ bərabərdir).

Qüvvətli və zəif liqand sahəsi. d- metal komplekslərinin əsas elektron quruluşu haqqında müəyyən bir nəticəyə gəlmək üçün d- orbitallarının energetik səviyyə diaqramlarından orbitalların dolma prinsipində bazis kimi istifadə etmək lazımdır. Bunun üçün ümumi qayda və prinsiplərə əsaslanmaq vacibdir:

- enerjinin minimumluq prinsipi – Kleskovski qaydası
- Hund qaydası
-Pauli prinsipi.

Bununla əlaqədar olaraq d- elementlərinin əmələ gətirdiyi kompleksləri nəzərdən keçirək. $3d^n$-kompleksinin birinci 3d- elektronu bağlayıcı olmayan ayrı-ayrı t_{2g} orbitallarını tutur və bu halda spinlər bir-birinə paralel olaraq qalır. Məsələn, Ti^{2+} və V^{2+} ionları uyğun olaraq $3d^2$ və $3d^3$ elektron quruluşuna malikdirlər. 3d- elektronları energetik cəhətdən kiçik t_{2g} orbitallarında (36 və 37) yerləşir. Bu ionların kompleksləri üçün LSSE uyğun olaraq, $2 \bullet 0{,}4\Delta_{okt} = 0{,}8\Delta_{okt}(Ti^{2+})$ və $3 \bullet 0{,}4\Delta_{okt} = 1{,}2\Delta_{okt}$ (V^{2+}) bərabərdir.

Cr^{2+} $3d^4$-ionu üçün lazım olan digər elektron t_{2g} orbitallarından birini tutaraq bu orbitalda yerləşən elektron ilə qoşalaşa bilər (38). Lakin belə

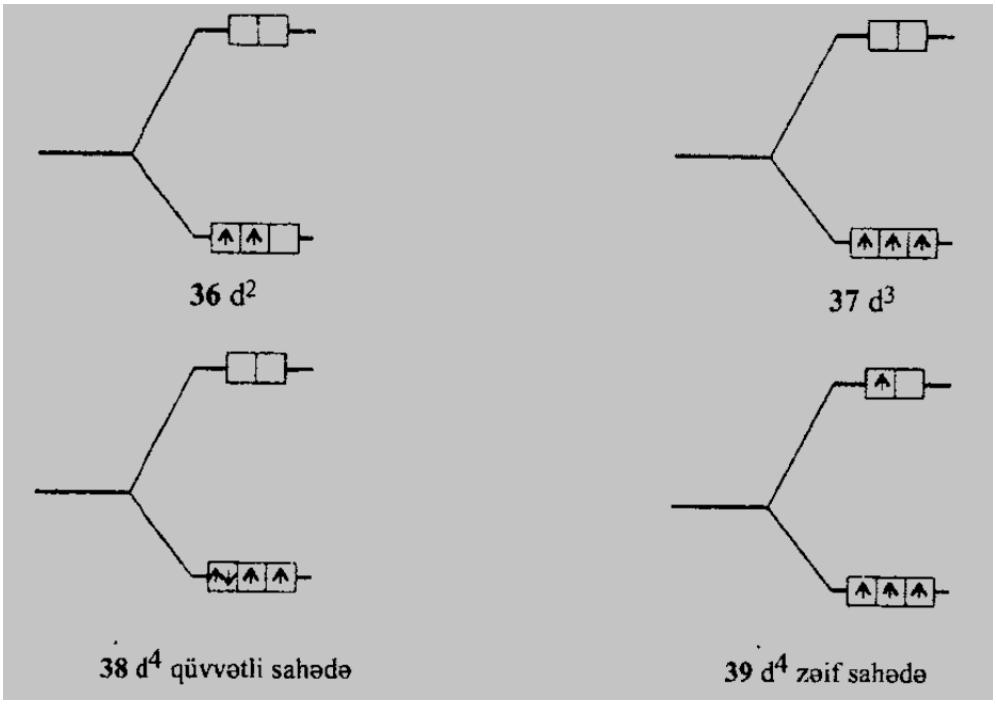
yerləşmə baş verdikdə elektron qoşalaşma enerjisi (P) adlanan, qüvvətli elektrostatik dəfetmə qüvvələrinə məruz qalır.

Cədvəl 19

Liqand sahəsi ilə stabilləşmə enerjisi (LSSE)

d^n	misal	Oktaedrik						tetraedrik	
				N	LSSE			N	LSSE
d^0	Ca^{2+} Sc^{3+}			0	0			0	0
d^1	Ti^{3+}			1	0,4			1	0,5
d^2	V^{3+}			2	0,8			2	1,2
d^3	Cr^{3+} V^{2+}			3	1,2			3	0,8
		qüvvətli sahə				zəif sahə			
d^4	Cr^{2+} Mn^{3-}	2	1,6			4	0,6	4	0,4
d^5	Mn^{2+} Fe^{3+}	1	2,0			5	0	5	0
d^6	Fe^{2+} Co^{3+}	0	2,4			4	0,4	4	0,6
d^7	Co^{2+}	1	1,8			3	0,8	3	1,2
d^8	Ni^{2+}			2	1,2			1	0,4
d^9	Cu^{2+}			1	0,6			1	0,4
d^{10}	Cu^{2+} Zn^{2+}			0	0			0	0

Digər halda elektron boş e_g orbitallarından birində yerləşə bilər (39).



Bu halda qoşalaşma enerjisi məsrəfləri olmadığına baxmayaraq, e_g orbitalının enerjisi Δ_{okt} kəmiyyəti qədər artıqdır. Birinci halda LSSE =1,6, qoşalaşma enerjisi isə P olarsa, onda ümumi stabilləşmə enerjisi (1,6Δ_{okt}-P)-yə bərabər olur. İkinci halda LSSE=3•0,4Δ_{okt} – 0,6Δ_{okt}= 0,6Δ_{okt}, qoşalaşma enerjisi isə yoxdur (P=0). Beləliklə bu iki variantdan hansının həyata keçməsi (1,6Δ_{okt} – P) ilə 0,6Δ_{okt} kəmiyyətlərinin nisbətindən asılıdır.

Əgər $\Delta_{okt} < P$ (zəif sahə) olarsa, ən kiçik enerji yalnız energetik cəhətdən yüksək olan orbitalda elektron yerləşdikdə mümkün olur (elektron konfiqurasiyası $t_{2g}^3 e_g^1$). $\Delta_{okt} > P$ (qüvvətli sahə) olduqda isə ən kiçik enerji t_{2g}^4 elektron quruluşuna uyğun gəlir. Məsələn, $[Cr(OH_2)_5]^{2+}$ kompleks ionunun əsas halına t_{2g}^3 e_g^1 elektron quruluşu, $[Cr(CN)_5]^{4-}$ stexiokimyəvi sıraya əsasən qüvvətli sahə liqandlı kompleks ionunun əsas halına isə t_{2g}^4 elektron quruluşu uyğun gəlir.

$3d^1$, $3d^2$, $3d^3$ elektron quruluşları üçün LSSE ilə P cütləşmə enerjisi arasında heç bir rəqabət olmadığından, onlara, t_{2g}^1, t_{2g}^3 və t_{2g}^3 elektron konfiqurasiyaları uyğun gəlir.

Konfiqurasiyalar arası rəqabət $3d^n$ (n – 4, 5) halında meydana çıxır. Bu isə onunla əlaqədardır ki, qüvvətli sahə t_{2g}^4 elektron konfiqurasiyasına zəif sahə isə t_{2g}^3 e_g^1 və t_{2g}^3 e_g^2 elektron konfiqurasiyalarının meydana çıxmasına şərait yaradır. Sonuncu konfiqurasiyalarda elektronların hamısı müxtəlif orbitallarda yerləşdiyindən paralel spinlidirlər. Paralel spinli elektronların sayına görə aşağıspinli və yüksəkspinli komplekslər müəyyən edilir. Aşağı spinli komplekslərə paralel spinli elektronları az olan hissəciklər, yüksək spinli komplekslərə isə paralel spinli elektronları çox olan hissəciklər aid edilir. Məsələn, $3d^4$ – komplekslərində liqand qüvvətli kristal sahəyə malikdirsə, kompleks aşağıspinli, zəif kristal sahəlidirsə yüksəkspinli kompleksdir (cədvəl 18).

$3d^6$ və $3d^7$ komplekslərində qüvvətli sahə uyğun olaraq, aşağı spinli t_{2g}^6 (qoşalaşmamış elektron yoxdur) və t_{2g}^6 e_g^1 (bir qoşalaşmamış elektron mövcuddur) elektron quruluşlarına gətirib çıxarır. Zəif sahə isə yüksək spinli t_{2g}^4 e_g^2 (4 qoşalaşmamış elektron) və t_{2g}^5 e_g^2 (üç qoşalaşmamış elektron) elektron konfiqurasiyalrın əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Kristallik sahənin gücü (Δ_{okt} ilə xarakterizə edilir) və qoşalaşma enerjisi P, metal və liqandın təbiətindən asılı olur.

4d- və 5d- metallarının komplekslərində Δ_{okt}, 3d- metallarına nisbətən adətən yüksəkdir. Ona görə də 4d- və 5d- metallarının kompleksləri bir qayda olaraq aşağı spinlidir.

d- keçid elementlərinin kompleksəmələgətirməsi zamanı müşahidə olunan bir sıra hadisələrin izahı üçün Yan-Teller effekti mühüm əhəmiyyətə malikdir.

1937- ci ildə Yan və Teller tərəfindən belə bir mülahizə irəli sürülmüş və təsdiq edilmişdir: "Xətti quruluşa malik olmayan hər hansı bir molekulyar sistemin cırlaşmış elektron halı qeyri-stabildir. Məhz buna görə də belə sistem onun simmetriyasını pozan və cırlaşmanı aradan qaldıran dəyişikliklərə məruz qalır."

Oktaedrik d^9- kompleksi cırlaşmışdır. Bu onunla izah edilir ki, $e_g(d_{x2-y2})$ və $e_g(d_{z2})$ orbitalları eyni enerjiyə malik olduğundan, tək elektron onlardan hər birini tuta bilər. Simmetriyadakı tetraqonal pozulma hər iki orbitalın enerjilərindəki fərqə səbəb olur və yenidən əmələ gəlmiş kompleksin enerjisi, ilkin simmetriyası pozulmamış kompleksə nisbətən kiçik olur. Aşağıspinli d^8-ektaedrik kompleksi də cırlaşmışdır. Çünki qoşalaşmış spinli elektronlar $e_g(d_{x2-y2})$ və $e_g(d_{z2})$ orbitallarında müxtəlif cür yerləşə bilərlər.

Tetraqonal pozulma cırlaşmanı aradan qaldırır və bu zaman d_{z2} orbitalının enerjisi d_{x2-y2} orbitalına nəzərən kiçik olur və d_{z2} konfiqurasiyası ən aşağı enerjilidir.

Yan-Teller effekti qeyri-stabil həndəsi quruluşu müəyyən edir. Lakin bu effekt simmetriya pozulmasının hansı istiqamətə yönəlməsi haqqında əvvəlcədən heç bir məlumat vermir.

Yan-Teller effekti bir oriyentasiyanı digərinə çox tez dəyişə bilir və bu proses dinamik Yan-Teller effekti kimi mövcud olur. Məsələn, bu effekt kvadrat piramida tipli koordinasiyalı bioloji aktiv porfirinlər arasında müəyyən edilmişdir. Burada liqandlar həlqəsi kvadrat quruluşu müəyyənləşdirir, beşinci liqand isə kompleksin müstəvisi üzərində yerləşmiş olur.

8. Canlı orqanizmlərdə turşu-əsas tarazlığı

Canlı orqanizmlərdə turşu-əsas tarazlığı yəni daxili mühitdə hidrogen və hidroksil ionlarının nisbəti fiziki-kimyəvi (qan və toxumaların bufer sistemləri) və fizioloji (tənəffüs və ifrazat) mexanizmlərlə tənzimlənir. Qan və toxumaların aktiv reaksiyalarının (pH) nisbi sabitliyi həyat fəaliyyətindəki bütün proseslərin normal gedişini təmin edir. Onurğasız və onurğalı canlıların əksəriyyətində qanın pH-ı dəyişir. İnsan və ali heyvanlarda bu dar civarda yəni fizioloji qiymətlər çərçivəsində baş verir. İnsan qanının pH-ı təxminən 7,4-ə bərabərdir. Qanın pH-nın 7,0-dan aşağı düşməsi asidoza, 7,8-dən yuxarı qalxması isə alkaloza səbəb olur və bu dəyişikliklər ölüm hadisəsinə gətirib çıxara bilir. Tənzimlənmə proseslərinin vəhdəti, orqanizmə hətta kənardan böyük miqdarda turş və ya qələvi xassəli birləşmələrin daxil edilməsi hallarında belə, qan və toxumalarda pH-ın sabitliyini qoruyur. Belə ki, qanın tərkibinə qüvvətli əsas daxil olduqda karbonat turşusu ilə neytrallaşaraq, hidrokarbonatlar əmələ gətirir. Karbonat turşusu və ya bikarbonatların miqdarı orqanizmdə artdıqca, bufer sisteminin həcmi fizioloji mexanizmlərin işi ilə tənzimlənir: ağ-ciyər vasitəsi ilə karbonat turşusunun, böyrəklərlə isə hidrokarbonatların artıq miqdarı orqanizmdən kənar edilir.

Bitkilərdə turşu-əsas tarazlığı əsasən proton nasosunun fəaliyyəti ilə bağlıdır. Bu proses ATF enerjisi hesabına plazmalemma vasitəsi ilə H^+ ionlarının artıqlığı hüceyrə daxilindən sovrularaq kənar edilir. Proses eyni zamanda karboksilləşdirici (turşulaşdırıcı) və dekarboksilləşdirici (karbonatlar, fosfatlar, üzvi turşular və zülallar) fermentlərin və bufer sistemlərinin köməyi ilə həyata keçirilir. Sitoplazmanın pH=6,0 - 7,5; vakuolinin isə pH=5,0 - 6,0 civarında tənzimlənir.

Bioloji bufer sistemlər. Orqanizmin bufer sistemləri içərisində ən geniş həcmlisi qanın bufer sistemləridir. Onlar eritrositlər və qan plazması arasında qeyri-bərabər paylanmışlar. Həm plazma və həm də eritrositlərdə hidrokarbonat bufer sistemi və qeyri-üzvi fosfatların bufer cütlüyü mövcuddur. Lakin plazmada – plazma zülallarının (albumin, qlobulin və s) bufer sistemi lokallaşmışdır. Eritrositlərin tərkibinə isə hemoqlobin bufer sistemi və üzvi fosfatların bufer cütlükləri daxil olur.

Maddələr mübadiləsi zamanı bağırsaq və toxumalardan qana daima müxtəlif turşular (karbonat, süd, yağ və s.) və nisbətən az miqdarda əsaslar (ammonyak, kreotin) daxil olur. Sakit vəziyyətdə insan orqanizmində gün ərzində 2,5 l qatı xlorid turşusuna ekvivalent olan miqdarda turşu əmələ gəlir. Buna baxmayaraq, yuxarıda qeyd edilən bufer sistemlər hesabına qanın pH-ı (7,40 ± 0,04) dəyişməz qalır.

Hidrokarbonat (bikarbonat) bufer sistemi. Qanda pH-ın qiyməti, qanda sərbəst halda həllolmuş H_2CO_3 və hidrokarbonat ionları şəklində bağlanmış turşuların qatılığından asılı olur. Fizioloji baxımdan orqanizmdəki bütün CO_2, həm həll olmuş və həm də karbonat turşusuna qədər hidratlaşmış şəkildə- karbonat turşusu kimi nəzərdən keçirmək qəbul olunub. Ona görə də karbonat turşusu üçün pK_a fizioloji şəraitdən fərqlənir:

$$pH = pK_1 + lg[HCO_3^-] / [H_2CO_3] = pK_1 + lg[CO_2^{bağ}]/[CO_2^{sərb}]$$

Burada $[CO_2^{bağ}]$ – CO_2 həcmi faizlərində hesablanmış hidrokarbonatın qatılığı; $[CO_2^{sərb}]$ – sərbəst karbonat turşusunun həcmi faizləridir. Qan plazması şəraitində (310K və ya 37°C) $pK_a = 6{,}10$.

Karbon qazı qan plazmasında çox az həll olduğundan, qanda həll olmuş karbonat turşusunun qatılığını aşağıdakı formul üzrə təyin etmək olar:

$$[CO_2^{sərb}] = s\, p_{CO2}$$

Burada pCO_2- qan ilə tarazlıq halında olan havada, karbon qazının parsial təzyiqi, s- qanda karbon qazının həllolma sabiti (fizioloji şəraitdə 0,033).

Qanda karbon qazının ümumi miqdarını təyin etmək üçün ona qüvvətli turşu əlavə edərək ayrılan qazın həcmini ölçürlər. Beləliklə, CO_2 və hidrokarbonat ionunun qazoanalitik üsulun köməyi ilə təyin edərək, plazmanın pH-nı Henderson-Hasselbax tənliyi üzrə asanlıqla hesablamaq olar:

$$pH = 6{,}1 + lg\, [CO_2^{bağ}] - [CO_2^{sərb}]/[CO_2^{sərb}]$$

Hesablamalar əsasında müəyyən edilmişdir ki, qanda pH=7,40 olduqda, hidrokarbonat ionunun karbonat turşusuna olan nisbəti 20:1 kimidir. Hidrokarbonat ionunun artıqlığı "qanın qələvi ehtiyatlarını" təmin edir. Qana turşu daxil olduqda hidrokarbonat ionu neytrallaşdırılır, CO_2-nin artıq miqdarı

isə ağciyər vasitəsi ilə kənar edilir. Beləliklə, $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$ nisbəti və bunun nəticəsi olaraq, qanın pH göstəricisi dəyişməz olaraq qalır.

Hidrokarbonat bufer sistemi həm hüceyrədaxili və həm də hüceyrəxarici bütün bufer sistemləri ilə daha sıx əlaqədədir. Hər hansı bir bufer sistemində baş verən pozuntu, karbonat bufer sisteminin komponentlərinin qatılığında özünü büruzə verir. Ona görə də onun parametrlərindəki dəyişiklik, tənəffüs və metabolik sistemdəki pozuntuları, yəni orqanizmin turşu-əsas balansını kafi dərəcədə xarakterizə edir. Orqanizmdəki turşu-əsas tarazlığı ilk növbədə hidrokarbonat bufer sistemi ilə tənzimlənir. Bu zaman bufer komponentləri arasındakı nisbətdə yaranmış dəyişiklik bir neçə saat ərzində tənəffüs prosesi nəticəsində bərpa olunur. Bu bufer qan həcminin təxminən 55%-ni təmin edir. O, eyni zamanda eritrositlərdə, hüceyrəarası mayedə və böyrək toxumalarında mövcud olur.

Fosfat bufer sistemi. Qan plazması şəraitində (37°C)$pK_{2H_3PO_4} = 6{,}8$. Ona görə də, dihidrofosfat sistemi üçün Henderson-Hesselbax tənliyi aşağıdakı şəkli alır:

$$pH = 6{,}8 + \lg[HPO_4^{2-}] / [H_2PO_4^-]$$

Qanda $[HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]$ nisbəti ($pH = 7{,}4$) 4: 1 bərabərdir və hər hansı bir komponentin artıq miqdarı sidik ilə kənar olduğundan, dəyişməz olaraq qalır.

Qanın fosfat bufer sistemi, hidrokarbonat sisteminə nisbətən daha kiçik həcmliliyi ilə xarakterizə olunur və bu isə komponentlərin qanda kiçik qatılıqları ilə izah edilir. Fosfat bufer sistemi, digər bioloji mühitlərdə-hüceyrələrdə, sidikdə, həzm vəzilərinin şirələrində həlledici rolun daşıyıcısıdır. Hidrokarbonatlardan fərqli olaraq (neytrallaşdırma məhsulları böyrəklər vasitəsi ilə kənar edildiyindən), bufer komponentlərinin nisbətinin tənzimlənməsi 2-3 gündən sonra mümkün olur. Bu isə orqanizmin turşu-əsas balansının terapevtik üsullarla tənzimlənməsi zamanı mütləq nəzərə alınmalıdır.

Zülali bufer sistemlər. Qanın bufer həcminin əsaslı hissəsini zülali bufer sistemlər (hemoqlobin, oksihemoqlobin və nisbətən az miqdarda plazma zülalları) tənzimləyir.

Zülal molekulları (Prot-H), özünü amfoter elektrolit kimi aparan aminturşu qalıqları (H_2N-CHR-COOH) saxlayırlar. Bu birləşmələrin tərkibindəki – COOH qrupları zəif turşu, - NH_2 qrupları isə zəif əsasi xassələr göstərir. Məhz buna görə də zülallar mühiti həm turşulaşdırır və həm də əsasi xassəli edə bilirlər.

Qeyd etmək lazımdır ki, zülali – protein bufer sistemi hidrokarbonat sistemi ilə vəhdətdə işləyir:

$$\left.\begin{array}{l} CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow HCO^{3-} + H^+ \\ Prot\text{-}H \leftrightarrow Prot^- + H^+ \end{array}\right\} \begin{array}{l} (a) \\ (b) \end{array}$$

(a) və (b) tarazlığı bir-biri ilə sıx bağlıdır. Belə ki, əzələ işi prosesində və ya tənəffüs prosesində yaranan çatışmamazlıq nəticəsində CO_2-nin qatılığının artması (a) reaksiyasını sağa, (b) reaksiyasını isə sola tərəf yönəldir. Bu isə hidrokarbonat ionlarının qatılığının artmasını $Prot^-$ qatılığının kiçilməsinə uyğun gəlir. Eyni zamanda qeyd olunmalıdır ki, hidrokarbonat və zülali bufer sistemlər birgə fəaliyyət göstərdiyindən, HCO_3^- və $Prot^-$ qatılıqlarının cəmi dəyişməz olaraq qalır.

Əgər hidrogen ionları başqa mənbələrdən meydana gəlirsə (məs. hipoksiya zamanı süd turşusunun artıq miqdarının və ya diabetik ketoz nəticəsində 3 – hidroksoyağ turşusunun əmələ gəlməsi), onda hər iki reaksiya sola yəni, Prot – H və CO_2 – nin alınması istiqamətinə yönəlir və bu zaman karbon qazının artıq miqdarı ağciyər vasitəsi ilə kənar edilir.

Plazmanın zülali bufer sisteminin fəaliyyət mexanizmini aydınlaşdırmaq üçün analoji bufer mexanizmli, daha sadə aminturşu sistemlərini nəzərdən keçirək.

Aminturşu bufer məhlulları. Misal olaraq ən sadə aminturşu olan qlisini (aminsirkə turşusunu) götürək. Bu birləşmə həm amin və həm də karboksil qrupu hesabına ionlaşdığından, sulu məhlulda bipolyar ion şəklində mövcud olur:

$$\underset{(R)}{H_2N - CH_2 - COOH} \leftrightarrow \underset{(R^{\pm})}{{}^+H_3N - CH_2 - COO^-}$$

Qlisin məhlulunda bipolyar ionların qatılığı, neytral aminturşu molekullarının qatılığından 224 000 dəfə çoxdur.

Əgər qlisin məhluluna qüvvətli turşu əlavə etsək, onda bipolyar ion – COO^- qrupuna proton birləşdirib, R^+ kationuna çevirəcəkdir. Əksinə olaraq,

qlisin məhluluna qələvi əlavə olunarsa, - NH_3^+ qrupu proton ayıracaq və nəticədə R^- anionu yaranacaqdır.

$$^{+}H_3N - CH_2 - COOH \xleftrightarrow{pK_{a1}=2{,}6\ H^+} {}^{+}H_3N - CH_2 - COO^- \xleftrightarrow{pK_{a2}=9{,}8\ H^+} H_2N - CH_2 - COO^-$$

R^+ (qlisin kationu) ikiəsaslı turşu — $R^{\pm}$ (bipolyar qlisin ionu) amfolit — R^- (qlisin anionu) ikiturşulu əsas

Sxemdən göründüyü kimi qlisin kationunu zəif ikiəsaslı turşu kimi (pK_{a1} pK_{a2}) xarakterizə etmək olar. Buna görə də hər iki qlisin forması bufer məhlul kimi mövcud ola bilər.

Sulu məhlullarda qlisinin hər üç forması dinamik tarazlıqda mövcud olur. Bu tarazlıq, turşu əlavə edildikdə qlisin kationunun əmələ gəlməsi istiqamətinə yönəlir. Deməli, müəyyən qədər turşunun əlavə edilməsi iki formanın qarışığının yaranmasına ("qlisin turşu bufer məhlulu") səbəb olur.

$$\underset{R^{\pm}}{^{+}H_3N - CH_2 - COO^-} + H^+_{(çatışmamazlığı)} \leftrightarrow \underset{R}{^{+}H_3N - CH_2 - COOH}$$

Burada qlisin kationu turşu, qlisin isə duz rolunda çıxış edir. Belə məhlulun pH – ı aşağıdakı formul üzrə hesablanır:

$$pH = pK_{a1} + lg[^{+}H_3N - CH_2 - COO^-] / [^{+}H_3N - CH_2 - COOH]$$

Qələvi əlavə edildikdə isə tarazlıq qlisin anionunun əmələ gəlməsi istiqamətinə yönəlir və belə qarışıq "qlisin qələvi bufer məhlulu" adlanır.

$$\underset{R^{\pm}}{^{+}H_3N - CH_2 - COO^-} + OH^-_{(çatışmamazlıq)} \leftrightarrow \underset{R^-}{H_2N - CH_2 - COO^-}$$

Bu zaman turşu rolunun bipolyar qlisin ionu, qlisin anionu isə duz kimi çıxış edir. Belə bufer qarışığının pH – ı aşağıdakı formul üzrə hesablanır:

$$pH = pKa_2 + lg\ [H_2N - CH_2 - COO^-] / [^{+}H_3N - CH_2 - COO^-]$$

Hemoqlobin bufer məhlulu. Eritrositlərin əsas bufer sistemlərindən biri hemoqlobin bufer sistemidir. Hemoqlobin buferi zülali bufer sisteminin şəkildəyişmələrindən biridir. O, iki hemoqlobin formasından təşkil olunub – reduksiyaolunmuş (HHb – hemoqlobin) və oksidləşmiş ($HhbO_2$ – oksihemoqlobin). Şərti olaraq hemoqlobin buferinin aşağıdakı kimi qeyd etmək olar:

a) Hemoqlobinin əmələ gətirdiyi bufer sistem:

$$HHb \leftrightarrow H^+ + Hb$$
$$KtHb \leftrightarrow Kt^+ + Hb$$

b) Oksihemoqlobinin əmələ gətirdiyi bufer sistem:

$$HHbO_2 \leftrightarrow H^+ + HbO_2^-$$
$$KtHbO_2 \rightarrow Kt^+ + HbO_2^-$$

Bu iki sistem üçün Henderson – Hasselbax tənliyini aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

$$pH = pK_{HHb} + lg[Hb^-]/[HHb] = 8,2 + lg[Hb^-]/[HHb\ ]$$

$$pH = pK_{HHbO2} + lg[HbO_2^-]/[HHbO_2] = 6,95 + lg[HbO_2^-]/[HHbO_2]$$

Hemoqlobin HHb özünə oksigen birləşdirərək oksihemoqlobinə $HhbO_2$ çevrildiyindən,

$$HHb + O_2 \leftrightarrow HHbO_2$$

onlar vəhdət şəklində mövcud olurlar. Qeyd edək ki, hemoqlobin (pK_{HHb}=8,2; K_{HHb}=6,3 · 10^{-9}), oksihemoqlobinə nəzərən daha zəif turşudur (pK_{HHbO_2}=6,95; $K_{HHbO_2} = 1,12 \cdot 10^{-7}$). Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, daha zəif turşunun anionu olan Hb^- ionu, HbO_2^- ionuna nəzərən protonu daha fəal birləşdirir.

Qanda pH – ın tənzimlənməsində hemoqlobinin rolu, oksigen və karbonat turşusu üçün nəqliyyat kimi fəaliyyət göstərməsindədir. Hemoqlobin bufer sistemləri hidrokarbonat buferləri ilə qarşılıqlı təsirdə olur.

Tənəffüs proseslərində iştirak edən periferik toxumalarda əhəmiyyətli dərəcədə alınan karbon qazı, eritrositlərə daxil olaraq, karboanhidraza fermentinin təsiri altına effektiv olaraq karbonat turşusuna çevrilir.

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow{\text{fermentativ}} H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$
toxumada

$pH_{hüceyrə} = 7,40$ və $pK_{a1H_2CO_3}$ =6,10 olduqda, əmələ gəlmiş karbonat turşusunun 90% - i dissosiasiyaya uğrayır. Ona görə də, CO_2 – nin bağlanması

H^+ ionlarının qatılığının artmasına və qanın turşuluğunun yüksəlməsinə səbəb ola bilir.

Qanın təhlükə doğuran turşuluğunun qarşısını almaq üçün hemoqlobin bufer sistemləri işə düşür. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, hemoqlobin və oksihemoqlobinin turşuluğu müxtəlif olduğundan, pH=7,40 səviyyəsində hər bir qoşulmuş turşu – duz cütlüyünün tarazlıq qatılıqları müxtəlif olacaqdır:

$$HHbO_2 \leftrightarrow H^+ + HbO_2^-$$

üstün forma

$$HHb \leftrightarrow H^+ Hb^-$$

üstün forma

Karbonat turşusunun dissosiasiyası zamanı meydana çıxan protonlar, məhlulda üstünlük təşkil edən oksihemoqlobinin ion forması ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq, onun molekulyar formasını əmələ gətirəcək:

$$H^+ + HbO_2^- \rightarrow HHbO_2$$

Məlumdur ki, turşululuğun artması zamanı hemoqlobinin oksigenlə birləşməsinin effektivliyi kiçilir. Bu hadisə Bor effekti adlanır. Ona görə də oksihemoqlobin toxumalara gedən oksigeni ayırır və daha zəif turşu olan hemoqlobini əmələ gətirir:

$$HHbO_2 \rightarrow HHb + O_2$$

Beləliklə, karbon qazının hüceyrəyə diffuziyası hesabına toxumalarda protonların qatılığının yüksəlməsi, əhəmiyyətli dərəcədə neytrallaşır. Lakin, gedən proseslər nəticəsində bufer sistemlərdə duz: turşu nisbəti (HCO_3^- və HHb miqdarı yüksəlir, HbO_2^- miqdarı isə kiçilir) pozulur. Bu nisbətlərin bərpası ağciyərdə baş verir. Belə ki, venoz qan ağciyərə çatdıqda, toxumalardakı oksigen və hidrokarbonat ionu yenidən eritrositlərin tərkibinə daxil olur və bu zaman oksigen burada artıq miqdarda mövcud olan hemoqlobin ilə bağlanır:

$$HHb + O_2 \rightarrow HHbO_2$$

Bundan sonra hidrokarbonat ionlarının mövcud olduğu mühitdə $HHbO_2$ turşu rolunda çıxış edir və HbO_2^- və karbonat turşusunu əmələ gətirir:

$$HHbO_2 + HCO_3^- \rightarrow HbO_2^- + H_2CO_3$$

Yenidən əmələ gəlmiş karbonat turşusu karboanhidrazanın təsiri altında parçalanaraq, karbon qazı şəklində ağciyərə tərəf yönəlir.

Beləliklə, qanda bufer sistemləri arasındakı asılılıq özünü belə göstərir: toxuma hüceyrələri tərəfindən generasiya olunan protonlar, hüceyrəxarici boşluğa keçərək, əsasən hidrokarbonat bufer sistemi ilə bağlanır; sonradan qana keçərək, onlar hidrokarbonat və plazma zülalları sistemləri ilə neytrallaşırlar; plazmadan hidrogen ionları eritrositlərin hemoqlobininin tərkibinə daxil olaraq, onların bufer sistemi ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Bütün bu sistemlər arasında tarazlıq hər zaman saxlanılır.

Orqanizm mühitinin daxili hemeostazının ayrılmaz hissəsi olan turşu-əsas balansı, maddələr mübadiləsi proseslərinin düzgün getməsi üçün optimal şərait yaradır.

9. Bioloji sistemlərdə oksidləşmə - reduksiya reaksiyaları

İlk baxışda oksidləşmə - reduksiya reksiyalarını nəzərdən keçirdikdə elə gəlir ki, bu qarşılıqlı təsir sadəcə oksidləşdirici ilə reduksiyaedicinin toqquşması və nəticədə elektronun reduksiyaedicidən oksidləşdiriciyə keçidi prosesidir. Məhlulda gedən belə reaksiyalarda oksidləşmiş və reduksiya olunmuş formalar adətən komplekslər şəklində mövcud olur. Belə komplekslərin mərkəzi atomları liqandlar və ikinci solvatlaşma zonasında həlledici molekulları ilə əhatə olunur. Sferaxarici mexanizm üzrə gedən reaksiyalarda koordinasiya sferasında dəyişiklik baş vermir. Bununla əlaqədar olaraq aşağıdakı reaksiyanı nəzərdən keçirək:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + [Mo(CN)_8]^{3-} \leftrightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + [Mo(CN)_8]^{4-}$$

Bu reaksiyanın mexanizmi, sadə model olan birbaşa qarşılıqlı toqquşmaya və nəticədə bir davamlı kompleksdən digərinə elektron keçidi ilə xarakterizə edək:

$$[Fe(OH_2)_6]^{3+} + [Fe^*(OH_2)_6]^{2+} \rightarrow [Fe(OH_2)_6]^{2+} + [Fe^*(OH_2)_6]^{3+}$$

Bu reaksiyaya ionların sadə toqquşması kimi baxmaq olmaz, çünki aktivləşmənin Hibbs enerjisi $\Delta G^0 = 33\ kC/mol$. Burada belə bir sual meydana çıxır: nə üçün verilmiş reaksiyada ΔG^0 qiyməti sıfıra bərabər deyil. Qeyd edək ki, Fe (II) və Fe (III) komplekslərində Fe-O əlaqələrinin uzunluğu eyni deyildir. Əgər xarici energetik təsir olmadan elektron keçidi baş versə, onda reaksiya məhsulu olan Fe (II) birləşməsində Fe-O əlaqəsinin uzunluğu tipik Fe (III) kompleksindəki əlaqənin uzunluğu ilə eyni olar (ilkin Fe (III) mərkəzi atomu elektron birləşdirərək Fe (II)-yə çevrilir) və Fe (III) kompleksində Fe-O əlaqəsinin uzunluğu Fe (II) komplekslərinə uyğun olardı. Burada ulduz ilə işarə edilmiş Fe (II) mərkəzi atomu elektron itirərək Fe (III)-ə çevrilir. Bu hadisə termodinamikanın birinci qanununun tamamilə əksinə olardı, elektron keçidi prosesi zamanı Fe (II) kompleksində əlaqənin qısalması və Fe (III) kompleksində isə əlaqənin uzanması baş verir.

Sferadaxili mexanizmi üzrə gedən reaksiyalarda bir mərkəzi atomdan digər mərkəzi atoma elektron keçidinə liqandlar da cəlb olunur. Bu tipli mexanizm üzrə gedən reaksiyalar içərisində ilk öyrəniləni $[Co^{III}(NH_3)_5Cl]^{2+}$ tərkibli kompleksinin $[Cr^{II}(OH_2)_6]^{2+}$, kompleksinin köməyi ilə reduksiyası idi. Qeyd edək ki, Co^{III} və Cr^{III} kompleksləri inert, Co^{II} və Cr^{II} kompleksləri isə mütəhərrikdirlər. İnert kompleksdə mərkəzi Co^{III} ilə davamlı əlaqə ilə birləşmiş Cl^- liqandı, Cr^{II} mütəhərrik kompleksindən OH_2 liqandını sıxışdırıb çıxara bilir, nəticədə isə körpücük liqandlı aralıq kompleks əmələ gəlir.

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + [Cr(OH_2)_2]^{2+} \rightarrow [(NH_3)_5Co - Cl - Cr(OH_2)_5]^{4+} + H_2O$$

Bu reaksiyada elektron keçidi ikinüvəli kompleks daxilindəki atomlar arasında baş verir (Co^{III}-Co^{II}-yə, Cr^{II} isə Cr^{III}-ə çevrilir). Aralıq kompleksdə elektron keçidindən sonra mərkəzi Cr^{III} atomlu fraqment – inert, mərkəzi Co^{II} atomlu fraqment isə mütəhərrik olur və ona görə də aralıq kompleks aşağıda göstərildiyi kimi dissosiasiya edir.

$$[(NH_3)_5Co - Cl - Cr(OH_2)_5]^{4+} \rightarrow [Co(NH_3)_5]^{2-} + [Cr(OH_2)_5Cl]^{2+}$$

Beşkoordinasiyalı $[Co(NH_3)_5]^{2+}$ kompleksi, heksaamminokobalt (II) kationu kimi sulu məhlulda olduqca mütəhərrik olur və buna görə də sürətlə akvatasiyaya məruz qalır:

$$[Co(NH_3)_5]^{2+}11H_2O \rightarrow [Co(OH_2)_6]^{2+} + 5NH_3 \cdot H_2O$$

Formal olaraq sferadaxili reaksiya Cl^- liqandının kobalt (III) kompleksindən xrom (II) kompleksinə keçidi ilə xarakterizə edilir. Bu zaman reaksiya məhsullarında kobaltın oksidləşmə dərəcəsinin kiçilməsi, xromun isə oksidləşmə dərəcəsinin artması baş verir. Reaksiya mexanizminin düzgünlüyünü əlavə olaraq, məhlulda sərbəst nişanlanmış xlor ionlarının iştirakı ilə prosesin gedişini izləməklə sübut etmişlər. Belə ki, $[Cr(OH_2)_5Cl]^{2-}$ kompleksində nişanlanmış xlor ionu təyin edilməmişdir. Bu isə Cl^- ionunun, körpücük liqandlı aralıq kompleks mərhələsindən keçərək, Co-Cl əlaqəsinin qırılması hesabına sferadaxili çevrilmələrin baş verməsini sübut edir. Göründüyü kimi burada sərbəst xlorid ionlarının keçidi baş vermir.

Bu tipli sferadaxili mexanizm bir sıra nəticələrə gətirib çıxara bilər:

- liqand mütləq bir koordinasiya əhatəsindən digərinə keçir;

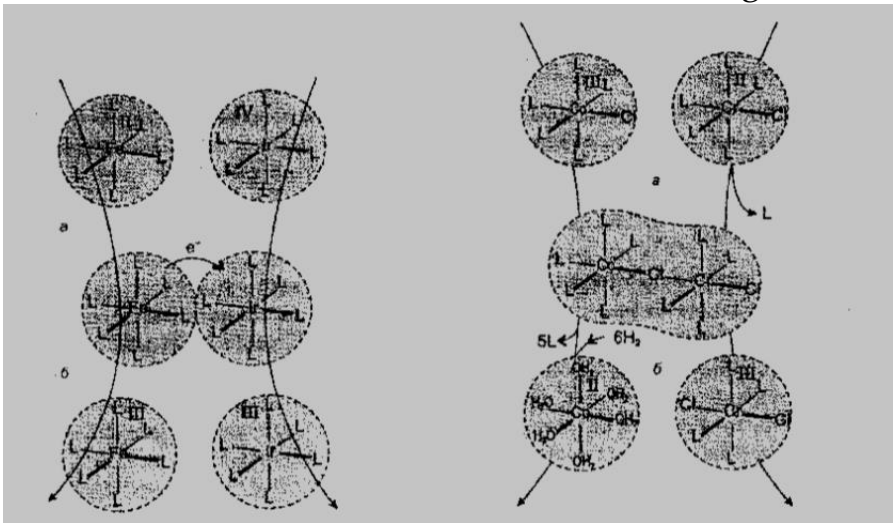
- bu tipli reaksiyanın sürəti, oksidləşmə - reduksiya prosesi olmayan, liqand mübadiləsi reaksiyalarının sürətinə nisbətən yüksək ola bilməz;

- reagentlərdən birinin iştirakı ilə gedən reaksiyanın tərtibi sıfra bərabər olmalıdır. Əgər reaksiyanın sürətini müəyyən edən mərhələ liqandın birinci kompleksdən ayrılaraq, körpücük tipli liqand yeri əmələ gətirməsindən asılıdırsa, onda bu kompleks və sərbəst liqand üçün reaksiyanın tərtibi 1-ə bərabər olacaqdır. Bu halda göstərilən mərhələdə iştirak etməyən ikinci kompleksə nəzərən reaksiyanın tərtibi sıfra bərabərdir. Əgər reaksiyanın sürətini ikinci kompleksin reaksiyada iştirakı müəyyən edirsə, onda reaksiyanın tərtibi ikinci komponentə nəzərən 1-ə, birinci kompleksə görə isə sıfra bərabərdir (şəkil 10., şəkil 11.).

Əgər körpücük liqandı çoxatomludursa, onda əmələ gələn reaksiya məhsulu termodinamiki cəhətdən davamlı əlaqə izomeri ola bilməz:

$$[(NH_3)_5Co(CN)]^{2+} + [(H_2O)Co(CN)_5]^{3-} \rightarrow [\ldots Co - C = N - Co \ldots] \xrightarrow{-H_2O}$$
$$\rightarrow [Co(NH_3)_5]^{2+} + [CN - Co(CN)_5]^{3-}$$

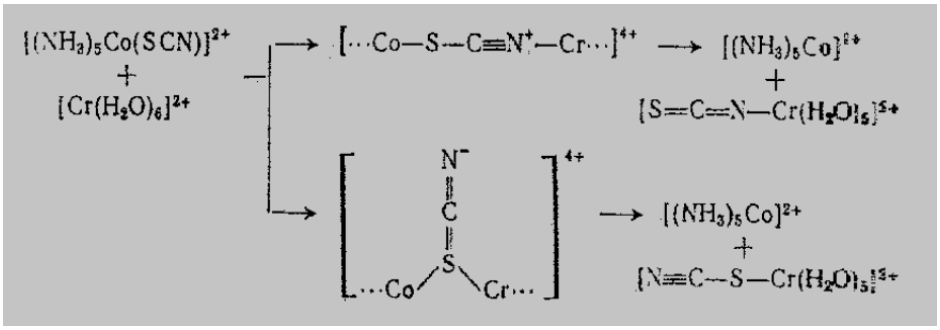
Bu reaksiyada Co^{III}-ün siankompleksi əmələ gəlir. Bu kompleksdə beş liqand donor C atomları ilə, altıncı liqand isə aralıq reaksiya məhsulunda əlaqənin qırılması nəticəsində donor N atomu vasitəsi ilə bağlanır.



Şəkil 10. Sferaxarici oksidləşmə-reduksiya reaksiyasının sxematik ifadəsi: a) qarşılıqlı təsirdə olan ionlar məhlulda bir-birinə qarşı diffuziya edir və kontaktda olduqları andabir iondan digərinə elektron keçidi baş verir; b) reaksiya məhsulları sonra biri-birindən uzaqlaşır. Reaksiya nəticəsində ionların koordinasiya əhatəsi dəyişməz qalır (ştrixlənmiş kürələr şəklində qeyd olunub). Mərkəzi metal ionunun radiusu dəyişdiyindən metal-liqand əlaqələrinin uzunluqlarında kiçik dəyişikliklər meydana çıxa bilir.

Şəkil 11. Sferadaxili oksidləşmə-reduksiya reaksiyasının sxematik ifadəsi: a) qarşılıqlı təsirdə olan ionlar bir-birinə diffuziya edirlər və kontaktda olduqları anda liqandların mübadilə reaksiyası baş verir və bu zaman körpücük liqandlı hissəcik əmələ gəlir; b) sonradan körpücük xassəli liqand bir kompleksdən digərinə keçir (bütün elektronları ilə birgə bu misalda :Cl- ionu kimi). Eyni zamanda elektron keçidi və uyğun metalların oksidləşmə dərəcələrində dəyişikliklər də baş verir. Bu misalda labil Co (II) kompleksi əmələ gəlir və o, böyük sürətlə həlledici ilə liqand mübadiləsi reaksiyalarına daxil olur.

Aşağıda körpücük liqandının eyni və müxtəlif koordinasiyalı iki əlaqə izomerinin əmələ gəlməsinə misal göstərilmişdir:



Oksoanionların iştirakı ilə gedən reaksiyalar adətən sferadaxili mexanizm üzrə gedir. Eksperimental olaraq bir sıra qanunauyğunluqlar müəyyən olunmuşdur. Belə ki, təyin edilmişdir ki, oksoanionda elementin oksidləşmə dərəcəsi böyük olduqca onun reduksiyaolunma qabiliyyəti zəifləyir. Aşağıda reaksiyaların sürəti ilə bağlı bu qanunauyğunluqlar üçün iki misal göstərilmişdir: $ClO^{4-} < ClO_3^- < ClO_2^- < ClO^-$ və $ClO_4^- < SO_4^{2-} < HPO_4^{2-}$

Mərkəzi atomun radiusu da mühüm rol oynayır. Müəyyən olunmuşdur ki, mərkəzi atomun radiusu kiçildikcə reduksiya reaksiyasının sürəti azalır.

$$ClO_3^- < BrO_3^- < IO_3^-$$

Yodat ionlarının iştirakı ilə reaksiyanın sürəti çox böyük olur. Bu zaman tarazlıq ani olaraq yarandığından onlardan titrləmədə geniş istifadə edirlər.

Üçüncü çox faydalı empirik qanunun məğzi ondadır ki, ikiatomlu molekulların iştirakı ilə gedən reaksiyaların sürəti kiçik olur. Belə ki, reaksiyanın məhsulları və ya reagentləri O_2, N_2 və H_2 olarsa, reaksiyalar çoxmərhələli mürəkkəb mexanizmlər üzrə adətən çox asta gedir.

Beləliklə, oksoanionda mərkəzi atomun oksidləşmə dərəcəsi nə qədər böyük, radiusu isə kiçik olarsa, reduksiya reaksiyası bir o qədər də ləng gedər. Bir qayda olaraq reaksiyalarda ikiatomlu molekullar iştirak etdikdə və ya reaksiya məhsulu kimi alındıqda reaksiyaların sürəti kiçilir.

Bioloji proseslərdə oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları. Həyati əhəmiyyətli müxtəlif proseslər, maddələr mübadiləsində mühüm rol oynayan orqanizmdə baş verən elektrokimyəvi proseslərlə müşayiət olunur. Orqanizmdə baş verən elektrokimyəvi prosesləri iki əsas qrupa bölünür:

1) elektron keçidi və oksidləşmə-reduksiya potensiallarının yaranması ilə bağlı olan proseslər; 2) ion keçidi (yükləri dəyişmədən) və bioelektrik potensiallarının yaranması ilə gedən proseslər.

Bu proseslər nəticəsində müxtəlif fizioloji vəziyyətlərdə olan toxuma layları arasında potensiallar fərqi yaranır. Onlar, biokimyəvi oksidləşmə-reduksiya proseslərinin müxtəlif intensivliyi ilə bağlı olurlar. Misal olaraq, fotosintez prosesi zamanı, yarpağın işıqlanan və qaranlıqda qalan hissələri arasında yaranan potensiallar fərqini göstərmək olar. Bu zaman yarpağın işıq şüaları altında qalan hissəsi qaranlıqda qalan hissəsinə nəzərən müsbət yüklənmişdir. Birinci qrupa aid olan bioloji oksidləşmə-reduksiya prosesləri əsas xüsusiyyətlərindən biri onların çoxmərhələli olmasıdır. Onlar bir sıra aralıq mərhələlərdən keçərək, çoxsaylı oksigenli birləşmələr (spirtlər, aldehidlər, ketonlar, karbon turşuları) əmələ gətirir. Sonda bu birləşmələr tam oksidləşərək karbon qazı və suya çevrilirlər.

Mərhələli mexanizm orqanizm üçün zərərli olan kəskin metabolik proseslərin gedişinin qarşısını alır və bu proseslər tədricən gedirlər. Bioloji

oksidləşmə proseslərinin bəzi mərhələləri dönər olduğundan, orqanizmdə oksidləşmə-reduksiya homeostazını tənzimləyir.

Elektron keçidli proseslər. Bu növ oksidləşmə-reduksiya proseslərini üç qrupa bölmək olar:

1. Oksigen və hidrogenin iştirakı olmadan, maddələr arasında elektron mübadiləsi baş verən proseslər, məsələn, sitoxromlarda və sitoxromoksidaza fermentində elektron keçidi;

2. Oksigen atomlarının və oksidaza fermentlərinin iştirakı ilə gedən proseslər, məsələn, substratın aldehid qrupunun turşu qrupuna oksidləşməsi;

$RCHO + [O] \rightarrow RCOOH$

3. Dehidrogenaza (E) fermentlərinin və kofermentlərin (Ko) iştirakı ilə pH-asılılığına malik proseslər. Onlar ferment-koferment-substrat (E-Ko-S) aktiv kompleksini əmələ gətirirlər. Aktiv kompleks elektron və substratın hidrogen kationlarını birləşdirərək onun oksidləşməsinə səbəb olur.

sitoxrom$(Fe^{+}) + e \rightarrow$ sitoxrom(Fe^{2+})

sitixromoksidaza$(Cu^{2+}) + e \rightarrow$sitoxromoksidaza (Cu^{+})

Belə kofermentlərə özünə iki elektron və bir proton birləşdirən nikotinamidadeninnukleotidi (NAD^{+}) və ya ubixinon və ya özünə iki elektron və iki proton birləşdirən koferment Q (KoQ) göstərmək olar:

$NAD^{+} + H^{+} + 2e^{-} \rightarrow NAD(H)$ $\qquad$ $KoQ + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow KoQ(2H)$

Göstərilən oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının hamısı, daxili membranın üzərində - dehidrogenaza fermentləri, kofermentlər (NAD^{+} və KoQ) və b, c_1, c_2, a sitoxromlar seriyası, eləcə də sitoxromoksidaza fermentindən təşkil olunmuş ansambllar şəklində yerləşən mitoxondriya substratlarında baş verir.

İon keçidli proseslər. İkinci qrup elektrokimyəvi proseslərin əsasında, hər hansı bir sərhəd müstəvisinin hər iki tərəfində ionların qeyri-bərabər paylanması prinsipi durur. Məsələn, hüceyrələrin əksəriyyəti üçün daxildə kalium ionlarının yüksək, natrium ionlarının isə kiçik qatılıqları, əksinə olaraq hüceyrə xaricində natrium ionlarının yüksək qatılıqları xarakterdir. Bu tipli proseslər biopotensial və biotokların meydana gəlməsinə səbəb olur. Canlı toxumaların həyacanlanması və fəaliyyətə başlaması zamanı həyəcanlanmış sahə, həyəcanlanmamış sahəyə nəzərən mənfi yüklənir və bunun sayəsində elektrik cərəyanı əmələ gəlir. Biotokların qeydiyyatı tibbi diaqnostikada, xüsusilə də elektrokardioqrafiyanın (ürək əzələlərinin işi zamanı yaranan potensiallar fərqinin qeydiyyatı), elektroensifaloqrafiyanın (beynin fəaliyyəti zamanı sinir hüceyrələrində yaranan potensiallar fərqinin qeydiyyatı) əsasında durur.

10. Orqanogen və biogen elementlər

Canlı həyat öz kimyəvi mahiyyəti ilə əslində müəyyən kimyəvi elementlər qrupunun məqsədəuyğun əbədi fəaliyyət meydanından ibarətdir.

Hazırda insan orqanizmində 70-ə yaxın kimyəvi elementin olması müəyyən edilmişdir, yəni insan orqanizminin elementar biotikinti materiallarını, başqa sözlə elementar bioquruluş vahidlərini 70-ə yaxın kimyəvi element təşkil edir. Həmin kimyəvi elementlərin bu unikal dəsti müəyyən miqdari nisbətdə insan orqanizmindən ibarət olan son dərəcə mükəmməl və mürəkkəb maddi varlıq forması yaradaraq, Yer üzündə nümunəvi bioloji tamlığın meydana çıxmasına səbəb olmuşdur. Əslində maddi xarakteristikasına görə fiziki-kimyəvi sistem olmaq etibarilə kimyəvi reaksiyalarla idarə olunan insan orqanizmində bütün bu elementlərin hər birinin özünəməxsus vacib həyati funksiyaları və həlledici rolu vardır, yəni orqanizmin ümumi maddi tamlığı və mürəkkəb daxili həyat fəaliyyəti bu elementlərin hamısının iştirakı və birgə səyi ilə təmin olunur. Lakin orqanizmi təşkil edən kimyəvi elementlərin bəziləri insan həyatı üçün daha çox məsuliyyət daşıyır, yəni Yer üzündə canlıların yaşayışının təmini üçün təbiət həmin elementlərin üzərinə daha ağır həyat yükü qoymuşdur.

Həyat üçün daha vacib olan elementlərdən bir qrupu orqanogen elementlər adlandırılmışdır. Orqanogen elementlər qrupunu H, C, N, O, P və S təşkil edir. Orqanogen elementlər həyat meydanında birgə fəaliyyət göstərən digər elementlərdən insan orqanizminin ümumi maddi əsasını təşkil etməsi ilə fərqlənir. Başqa sözlə orqanogen elementlər canlı hüceyrələrin başlıca ilkin tikinti materiallarından ibarətdir. Cəmi 6 nümayəndədən ibarət olan bu unikal elementlər qrupu insan orqanizmi ilə yanaşı bitki və heyvanlar aləmində də öz maddi hökmran mövqeyini saxlayır. Buna görə də təsadüfü deyil ki, canlı orqanizm kütləsinin 97 – 98%-ni orqanogen elementlər təşkil edir.

İnsan orqanizmində kütlə ədədinə görə oksigen, atom sayına görə, yəni elementar quruluş vahidlərinin sayına görə isə hidrogen hakim mövqeyə malikdir. Maraqlıdır, canlı aləmin ən əsas elementar biotikinti materialı olan karbon hər iki halda aralıq yerlərdən birini tutur. Göründüyü kimi, orqanogen elementlərin hamısı təbiətdə ehtiyatı çox olan və əsasən yüngül qeyri-metallardan ibarətdir. Elə buna görə də canlı orqanizm üzvi təbiətlidir.

Orqanogen elementlərin ümumi təhlilində belə bir cəhət də diqqəti cəlb edir ki, onların təbiət tərəfindən seçilməsində nə çox kimyəvi passiv elementlərdən (məsələn, təsirsiz qazlardan), nə də çox aktiv qeyri-metallardan (məsələn, flüor, xlor və s.-dən) istifadə edilməmişdir. İnsan orqanizmi üçün daha çox vacib olan kimyəvi elementlərin ikinci qrupunu biogen elementlər əmələ gətirir: Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo.

Biogen elementlər orqanizmdə gedən biokimyəvi proseslərin başlıca təşkilatçıları və idarəediciləri kimi vacib həyati funksiyalara malikdir.

Buradan da Yer üzündə həyatın idarə olunmasında orqanogen və biogen elementlərin arasında sanki ümumi vəzifə bölgüsü getmişdir. Onlardan birincilərə canlı aləmin maddi əsasını əmələ gətirmək, ikincilərə isə daxili həyat proseslərinin idarə sistemlərinin təşkili tapşırılmışdır. Beləliklə, təbiətin ikilik prinsipi burada da ödənilir. Kimyəvi elementlərin bir qrupu canlı həyatı təşkil edir, digər qrupu isə idarə edir. Göründüyü kimi, biogen elementlərin hamısı metallardan ibarətdir. Həm də orqanogen elementlərdə olduğu kimi təbiət burada da özünün yüngül elementlərdən istifadə etmək prinsipinə etibarlı qalmışdır. Biogen elementlər üçün digər ümumi xarakterik cəhət onların təbii ehtiyatlarının nisbətən çoxluğu ilə əlaqədardır. Biogen elementlərdən dördü (Na, K, Mg və Ca) s-elementlər, qalan altısı isə (Mn, Fe, Co, Cu, Zn və Mo) d-keçid elementləri ailəsinə aiddir. s-elementlərin insan orqanizmində ümumi yayılma forması adi birləşmələr olduğu halda, d-elementlərin yayılma forması bir qayda olaraq kompleks birləşmələrdən ibarətdir.

Beləliklə, yuxarıda verilən məlumatdan aydın olur ki, orqanogen elemetlər qrupunu s-elementlərdən H və p-elementlərdən C, N, O, P, S biogen elementlər qrupunu isə s-elementlərdən Na, K, Mg, Ca və d-elementlərdən Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo əmələ gətirir. Yəni həyat məsələlərinin həllində təbiət p-elementlərdən yalnız orqanogen elementlər kimi, d-elementlərdən isə yalnız biogen elementlər kimi istifadə etdiyi halda, s-elementləri hər iki məqsəd üçün işlətmişdir. Yəqin ki, bu s-elementlərin həm elementar biotikinti materialı kimi, həm də orqanizmdə həyatın təşkilatçıları kimi yüksək dərəcədə yararlı olması ilə əlaqədardır. f-elementlərə gəldikdə isə qeyd etmək lazımdır ki, onlardan həm biotikinti meydanında həm də canlı daxili idarə sistemlərində çox xəsisliklə istifadə edilmişdir.

Orqanogen və biogen s-elementlər. Son illər elmə kimyəvi elementlərin müasir təsnifatı daxil edilmişdir ki, buna görə də bütün elementlər əmələ gəlməsinin elektron mənşəyinə əsasən 4 ailəyə: s-, p-, d- və f-elementlərə bölünür. f-elementlər ailəsini 14 element təşkil edir ki, onlar da dövri sistemdə əsasən I və II əsas yarımqrupları əmələ gətirir. s-elementlərdən beşi (H, Na, Mg, K, Ca) canlı aləmdəki xüsusi mövqeyi və həlledici rolu ilə fərqlənir. Daha doğrusu, onlardan biri (H) orqanogen, dördü (Na, Mg, K, Ca) isə biogen elementlər qrupuna daxil olur. Digər s-elementlərin biokimyəvi təkamüldə geniş istifadədən kənarda qalmasına səbəb, yəqin ki, onların öz kimyəvi xassələrinin qeyri-münasibətliyi və az dayanıqlı nüvəyə malik olması, orqanizmin zərif və ciddi tələblərini lazımınca ödəyə bilməməsi, bir sıra hallarda təbiətdə ehtiyatının az olması və s. ilə əlaqədardır. Məsələn, litiumun digər qələvi metallara nisbətən orqanizmdə olduqca az yayılması və məhdud həyat funksiyasına malik olmasının səbəbləri aşağıdakı kimi izah edilir: o qələvi metallar sırasında ən kiçik atom radiusuna və beləliklə də ən böyük ionlaşma potensialına malikdir. Nisbətən artıq miqdarda litium birləşmələri orqanizm üçün zəhərlidir. Berilliuma həm bitkilərdə və həm də heyvanların liflərində, sümüyündə rast gəlinir. Lakin onun da heyvanlarda olmasının mənfi təsiri müsbət təsirindən daha çoxdur. Heyvanlarda berillium birləşmələri bir çox ağır xəstəliklərə səbəb olur. Bunlardan berillium raxitini, dəridə iltihabı və öskürmə, boğulma müşayiət olunan spesifik xəstəlik növünü – berillozu göstərmək olar. Berillium kovalent rabitə əmələ gətirir. Bu da onun birləşmələrinə uçuculuq xassəsi aşılayır. Bundan başqa berilliumun fosfatları orqanizmdə də həll olur. Bu sümük liflərini zəiflədir ki, bu da berillium raxitinə səbəb olur. Belə halda orqanizmə berilliumu özünə birləşdirən və onun buradan xaric olmasını təmin edən birləşmələr daxil edilir. Yuxarıda göstərilənlərlə yanaşı qeyd etmək lazımdır ki, s-elementlərin canlı aləmdəki ümumi xidməti təkcə orqanogen və biogen elementlərin iştirakı ilə məhdudlaşmır. Ailənin digər nümayəndələrindən xüsusilə litium, ribidium, sezium, stronsium və s. həyat proseslərində özünə məxsus müəyyən rola malikdir.

11. Hidrogenin kimyası və canlı aləmdə rolu

Hidrogen digər s^1 elementlərlə (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) birlikdə dövri sistemin I əsas yarımqrupunu əmələ gətirir. s^1 elementlər kimyasının sadəliyi ilə bütün digər məlum elementlərdən fərqlənir ki, bu da onlarda müvafiq «təsirsiz» qazların davamlı elektron konfiqurasiyasından əlavə yeganə s-elektronu olması ilə əlaqədardır. Hidrogen atomu bütün mövcud element atomlarının ən sadəsi olub, bir protonlu nüvədən və bir elektrondan ibarətdir. Hidrogenin sərbəst halda adi forması ikiatomlu molekuldur. Hidrogenin üç izotopu olduğundan, hidrogen molekullarının atom tərkibinə görə müxtəlif formaları olur: H_2, D_2, T_2. Hidrogen yüksək temperaturda (4000 °C -dən yuxarı) atomar şəkildə olur. Ümumiyyətlə hidrogen kainatda ən çox yayılmış elementlərdən biridir. Adi şəraitdə hidrogen rəngsiz, dadsız və iysiz qazdır. Maye hidrogen rəngsiz, bərk hidrogen isə qara oxşar ağ kütlədir. Hidrogen mayelərdə çox zəif həll olur. O spirtlərdə, benzolda, efirlərdə, xloroformda və s.-də həmçinin pis həll olur. Bir sıra metallar yüksək temperaturda hidrogeni yaxşı həll edir.

Orqanogen elementlər içərisində hidrogenin rolu olduqca böyükdür. Hər şeydən əvvəl hidrogen canlı orqanizm «binasının» və demək olar ki, hər yerində bir elementar «inşaat» materialı kimi ən çox istifadə olunan elementdir. Təsadüfi deyil ki, Yer qabığının kütləsinin cəmi 1%-ə yaxınını təşkil edən hidrogen insan orqanizmində kütləyə görə 8 – 10%, atomlarının sayı etibarı ilə 63% təşkil edir. Orqanizmi əmələ gətirən başlıca birləşmələrin – zülalların, karbohidratların, yağların və digər üzvi birləşmələrin sabit tərkib hissələrindən biri hidrogendir. Həm də maraqlıdır ki, ən kiçik atom radiusuna malik olan hidrogen üzvi birləşmələrin skeletinin qurulmasında, adətən, iştirak etməyərək, sanki onların molekullarının ayrı-ayrı tərkib qrupları arasında boşluqları doldurur və onları bir-birinə yapışdırır, «sementləyir».

Hidrogenin canlı aləmdəki əsas mövqeyi təkcə çox işlənən «bioinşaat» materiallarından biri olmaqla bitmir, o eyni zamanda biokimyəvi sistemlərdə həlledici rolu ilə fərqlənir. Orqanizmin biokimyəvi zəncirlərində hidrogen ötürülməsi canlı təbiətdə fundamental proseslərdən biridir. Zülalların zərif quruluşunun müəyyənləşməsində mütləq hidrogen rabitəsi iştirak edir. Onun iştirakı ilə həyati vacib üzvi birləşmələrdə ikili və üçlü biokimyəvi quruluşlar meydana çıxır. Hidrogen rabitəsinin canlı aləmdə oynadığı əsas rollardan biri də

bununla əlaqədardır ki, su molekulları arasında hidrogen rabitəsinin olması sayəsində su adi şəraitdə buxar şəklində olmalı olduğu halda, maye aqreqat halındadır.

Hidrogen H^- -ionunu əmələ gətirdikdə, heliumun elektron quruluşunu ($1s^2$) qəbul edir. Belə halda hidrogen oksidləşdirici rolunu oynayaraq, özünü halogenlər kimi aparır və nəticədə halogenidlərə oxşar olan hidridlər əmələ gətirir. Qələvi və qələvi-torpaq metalların hidridləri ion hidridləridir. İon hidridləri metalların hidrogenlə 700°C-yə yaxın temperatur şəraitində bilavasitə qarşılıqlı kimyəvi təsiri nəticəsində əmələ gəlir. Onlar yüksək ərimə temperaturuna malik bərk kristal maddədir. İon hidridləri çox güclü reduksiyaedicidir. Bunlardan LiH və CaH_2 həmin məqsədlə istifadə olunur. CaH_2 həmçinin bir sıra digər hidridlər quruducu kimi də tətbiq edilir. İon hidridlər ilə yanaşı kovalent hidridlər də mövcuddur. Kovalent hidridləri IV, V, VI, VII əsas yarımqrup elementləri və həmçinin III qrupda B, Al və Ga əmələ gətirir. Hidrogen kompleks birləşmələrdə həm kompleks əmələ gətirici, həm xarici sferanı təşkil edə bilir: $K[HF_2]$; $H[BF_4]$

Hidrogen üçün xarakter xüsusiyyətlərdən biri adi şəraitdə müxtəlif aqreqat hallarda mövcud olan birləşmələr əmələ gətirməsidir. Məsələn, HCl, H_2S, NH_3 – qaz, H_2O, HNO_3 – maye, H_3PO_4, H_2SiO_3 və s. bərk maddələrdir. Su hidrogenin ən mühüm birləşməsidir. Hidrogenin xüsusi əhəmiyyət kəsb edən digər birləşmələri karbohidrogenlər, ammonyak, onun müxtəlif törəmələri və s.-dir.

Yer üzündə canlı aləmin təşəkkül tapmasında və həyat fəaliyyətində suyun rolu olduqca böyükdür. Hər şeydən əvvəl ilk həyat suda yaranmışdır. Hazırda planetimizin canlılarının təxminən yarısı su mühitində yaşayır. Quruda yaşayanlar o cümlədən insan üçün isə su daxili mühit təşkil edir. Buna görə canlı orqanizmlərin həyati proseslərində su olduqca böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu hüceyrələrin və toxumaların zəruri tərkib hissəsidir. O, orqanizmin həyat fəaliyyəti ilə əlaqədar olan bütün kimyəvi dəyişikliklərin baş verməsi üçün mühit yaradan amildir. Bütün qida maddələri yalnız suda həll olmuş halda bağırsaqlardan qana və oradan da toxumalara keçir. Mübadilə nəticəsində əmələ gələn son məhsullar həmçinin su vasitəsilə yuyulub, orqanizmdən xaric olurlar. Orqanizm müxtəlif xəstəliklər nəticəsində öz su ehtiyatının 10%-ni itirdikdə, zəhərlənmə baş verir; 20%-dən artığını itirdikdə isə məhv olur. Hidrogenin insan

orqanizmində ciddi əhəmiyyət kəsb edən birləşmələrindən biri də xlorid turşusudur. O, mədə şirəsində sərbəst şəkildə olmaqla, orqanizmin yeganə qeyri-üzvi turşusudur. İnsanın mədə şirəsində HCl-un qatılığı 0,3%-dir.

H^+-ionunun bədən mayelərində sabitliyinin də böyük həyati rolu vardır. Belə ki, bədən mayelərində gedən biokimyəvi proseslərin normal gedişi yalnız H^+-ionunun müəyyən qatılığı şəraitində normal baş verir. H^+-ionlarının qatılığının az belə dəyişməsi həyati proseslərin normal gedişini pozur və bəzən xərçəng xəstəliyi, mədə yarası və s. kimi ciddi xəstəliklərə gətirib çıxarır. Təsadüfi deyil ki, bədən mayelərində H^+-ionu qatılığının müəyyən normada saxlanması üçün orqanizmdə onun öz-özünü idarəetmə xüsusiyyətlərindən yaranan bir sıra üzvi və qeyri-üzvi mənşəli bufer sistemlər fəaliyyət göstərir. Məsələn, qanda H^+-ionlarının qatılığının sabitliyini təmin etmək üçün müxtəlif bufer sistemləri mövcuddur. Bunlardan qanın bufer tutumunun təxminən 75%-ni hemoqlobin – oksihemoqlobin bufer sistemin 8 – 9%-ni isə karbonat (H_2CO_3 – $NaHCO_3$) bufer sistemi təşkil edir. Karbonat bufer sisteminin iş prinsipi üzrə orqanizmdə, fosfat (NaH_2PO_4 – Na_2HPO_4) bufer sistemi də fəaliyyət göstərir.

12. Natriumun və kaliumun kimyası, bioloji rolu və tibbdə tətbiqi

Natriumun kimyası, bioloji rolu və tibbdə tətbiqi. Natrium insan orqanizmində gedən həyat proseslərinin əsas iştirakçılarından biri olmaqla, biogen elementlər qrupuna daxil olur. Natrium Yer qabığının 2,64%-ni təşkil etməklə, planetimizdə geniş yayılmış elementlərdən biridir. Günəş atmosferində və kainatın ulduzlar arası hissəsində də onun mövcudluğu müəyyən edilmişdir. Natrium gümüşü-ağ rəngli, yumşaq metaldır. Natriumun kimyəvi aktivliyi yüksəkdir. O, havanın oksigeni ilə çox şiddətli surətdə reaksiyaya daxil olur. Natriuma təbiətdə yalnız birləşmələr şəklində rast gəlinir. Hazırda natrium, əridilmiş NaCl və bəzən isə NaOH-ın elektrolizi zamanı alınır. Natriumun təbiətdə geniş yayılan və mühüm əhəmiyyət kəsb edən birləşməsi NaCl-dur. Natriumun oksigenlə qarşılıqlı təsiri şəraitdən asılı olaraq, üç cür oksid əmələ gətirir: Na_2O_2, Na_2O, NaO_2.

Natrium adi şəraitdə oksigendə parlaq sarı alovla yanaraq, açıq sarı rəngli tozdan ibarət natrium-peroksid əmələ gətirir:

$$2Na + O_2 \longrightarrow Na_2O_2$$

Natrium-peroksidin metal natriumla birlikdə qızdırılması nəticəsində isə ağ rəngli natrium-oksid alınır:

$$Na_2O_2 + 2Na \longrightarrow 2Na_2O$$

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 \longrightarrow 2Na_2CO_3 + O_2$$

Na_2O_2-nin bu xassəsindən qapalı sahələrdə, məsələn, sualtı qayıqlarda və əleyhqazlarda havanın təmizlənməsi üçün istifadə edilir. Natrium kükürdlə həmçinin polisulfidlər Na_2S_x (x=2; 3; 4; 5; ....) əmələ gətirir. Natriumun sulfidli birləşmələrindən texnikada başlıca olaraq gön sənayesində dərinin tükdən təmizlənməsi məqsədilə istifadə edilir. Natrium həmçinin fosforla – fosfid (Na_3P) və karbonla – karbid (Na_2C_2) əmələ gətirir. Natrium qeyri-metallarla yanaşı metallarla da qarşılıqlı təsirdə olaraq müəyyən intermetallik birləşmələr əmələ gətirir. Natrium civədə həll olaraq, amalqama əmələ gətirir. Belə amalqama (Na/Hg) tərkibində natrium az olduqda maye, çox olduqda isə bərk halda olur. Natrium-tiosulfat ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) kükürd əlavə edilmiş natrium-sulfit məhlulunun qaynadılması zamanı alınır:

$$Na_2SO_3 + S \longrightarrow Na_2S_2O_3$$

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ foto işində, analitik kimyada və s. işlədilir. Natrium-nitrat ($NaNO_3$) texnikada çili şorası adlanır. Natrium-hipoxlorit (NaClO) asan atomar oksigen ayırmaqla parçalandığı üçün dezinfeksiyaedici və ağardıcı vasitə kimi tətbiq edilir.

$$NaClO \longrightarrow NaCl + O\cdot$$

Natrium-silikat (Na_2SiO_3) texnikada maye şüşə adlanır, sodanın və ya natrium-hidroksidin qumla birlikdə əridilməsindən alınır.

$$2NaOH + SiO_2 \longrightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \longrightarrow Na_2SiO_3 + CO_2$$

İnsan orqanizmində natriumun bioloji rolu çox rəngarəng və olduqca vacibdir. Na^+– hüceyrəxarici iondan ibarətdir. Natrium əsasən qan zərdabında, limfada, mədə şirəsinin tərkibində olur. Na^+– ionu K^+– ionu ilə birlikdə sinir hüceyrələrinin membranları vasitəsilə sinir impulslarının ötürülməsini təmin edir və beləliklə də, canlı hüceyrələrdə gedən müxtəlif biokimyəvi proseslərin bir mərkəzdən (beyindən) idarə olunmasını təmin edir. Ürəyin və beynin normal iş ritmi Na^+– və K^+– ionlarının orqanizmdə müəyyən qatılıqları nisbətindən ciddi surətdə asılıdır. Natrium arterial təzyiqi, su mübadiləsini tənzim edir, qanda pH-ın lazımi həddini saxlayır. Natrium canlı orqanizmdə əsasən NaCl şəklində olur. Ürək əzələlərinin işi qandakı təbii mənşəli natrium və kalsium duzlarının müvafiq qatılığı və balansı ilə tənzimlənir. Natriumun artıqlığı qan təzyiqini və ürəyin döyünmə ritmini artırmaqla, onun normal fəaliyyətini pozur.

Natrium birləşmələrindən tibbdə müxtəlif məqsədlər üçün istifadə edilir. NaCl izotonik və hipertonik məhlulların hazırlanması üçün işlənir. Orqanizm çoxlu miqdar maye itirdikdə (qanitirmə, intoksikasiya zamanı), izotonik məhlul (NaCl-un 0,85%-li məhlulu) dəri altına və venaya vurulur. Hipertonik məhlul (NaCl-un 3 – 5%-li məhlulu) xaricə kompreslər, islatma və s. üçün tətbiq edilir. $NaHCO_3$-ün 0,5 – 2%-li məhlulları zökəm, konyuktivit, laringit zamanı ağız və boğazı yaxalamaq, gözlərə və yuxarı tənəffüs yollarına turşu düşdükdə, onları yumaq məqsədilə işlənir. $NaNO_2$-nin 1%-li məhlulu qan damarlarının genişlənməsi lazım olduğu hallarda, sianid turşusu və onun duzları ilə zəhərlənmənin zərərsizləşdirilməsi zamanı istifadə edilir. $Na_2S_2O_3$-ün 30%-li məhlulu yod, xlor, sianid turşusu ilə zəhərlənmə hallarında tətbiq edilir. Ondan

həmçinin qoturluğa qarşı mübarizədə dərman kimi istifadə olunur. $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (qlauber duzu) işlətmə dərmanı kimi tətbiq edilir.

Kaliumun kimyası, bioloji rolu və tibbdə tətbiqi. Kalium insan orqanizminin s-biogen elementləri qrupuna daxildir. Yer qabığının ümumi kütləsinin 2,41%-ni təşkil edən bu elementin ən mühüm mineralları silvin KCl, karnallit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, kainit $MgCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$-dur. Kaliumun sənayedə istehsal olunan bütün birləşmələrinin alınmasında da həmin minerallardan xammal kimi istifadə edilir. Kalium duzları (K_2CO_3) bitkilərdə də toplanır. Bu birləşmə günəbaxan bitkisinin gövdəsində daha çox olur. Dəniz bitkilərinin külü isə KJ ilə zəngin olur. Kalium birləşmələrinin (KNO_3, KCl, K_2SO_4 və s.) təxminən 90%-i gübrə kimi istifadə edilir. Onların digər tətbiq sahələri sabun istehsalı və tibbdir.

Kalium kimyəvi aktiv element olmaqla, qeyri-metal və metalların əksəriyyəti ilə birləşərək, müvafiq birləşmələr əmələ gətirir. K_2O ağ rəngli maddədir. Onun reaksiya qabiliyyəti yüksəkdir. Su ilə şiddətli reaksiyaya daxil olaraq, KOH əmələ gətirir. Kaliumun K_2O-dan başqa peroksidi (K_2O_2) və ozonidi (KO_3) məlumdur.

Kalium duzları, ümumiyyətlə, suda yaxşı həll olur. Lakin onun suda pis həll olan bir sıra duzları da vardır: $KHC_4H_4O_6$, $K_2[PtCl_6]$, $KClO_4$. Kalium hidrotartratdan ($KHC_4H_4O_6$) K^+- ionunun vəsfi təyinində istifadə olunur.

Kalium-nitrat və ya kalium şorası (KNO_3) təbiətdə çox az miqdarda rast gəlinir. Kalium-nitrat qara barıt istehsalında və yeyinti sənayesində tətbiq edilir. Kalium-hipoxlorit (KClO) kalium-hidroksidin soyuq məhlulu içərisindən sərbəst xlor keçirildikdə əmələ gəlir.

$$2KOH + Cl_2 \longrightarrow KCl + KClO + H_2O$$

KClO yalnız suda məhlulda mövcud olur. O, atomar oksigen ayırmaqla parçalanır:

$$KClO \longrightarrow KCl + O\cdot$$

Buna əsasən KClO məhlulu qüvvətli ağardıcı xassəyə malikdir. Texnikada KClO məhlulu istehsal tarixi ilə əlaqədar olaraq "Javel suyu" adlandırılır.

Kalium-xlorat və ya bertole duzu ($KClO_3$) kalium-hidroksidin isti məhlulundan sərbəst xlor keçirildikdə əmələ gəlir:

$$6KOH + 3Cl_2 \longrightarrow KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$$

$KClO_3$ manqan 4-oksidin (MnO_2) iştirakı ilə qızdırıldıqda, KCl və O_2-yə parçalanır:

$$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$$

$KClO_3$ katalizatorsuz qızdırıldıqda, kalium-perxlorat əmələ gəlir:

$$4KClO_3 \longrightarrow KCl + 3KClO_4$$

$KClO_3$ laboratoriyada oksidləşdirici kimi, pirotexnikada alovlanan qarışıqlar (Benqal məşəli, siqnal raketləri), kibrit sənayesində işlədilir.

K^+-ionunun da orqanizmdə böyük fizioloji əhəmiyyəti vardır. K^+-ionu insan orqanizmində sinir toxumalarının mübadilə proseslərində, sinir uclarının vasitəsilə impulsların keçirilməsi və onların hüceyrələrə ötürülməsi proseslərində, parasimpatik sinir sistemi mediatorunun – asetilxolinin əmələ gəlməsində, əzələ liflərinin yığılma prosesində aktiv iştirak edir; xüsusilə ürək əzələlərinin tonusu və avtomatizasiyasının böyrəklərin süzmə qabiliyyətinin qorunub saxlanılmasında vacib rola malik olur. Kalium orqanizmə əsasən (KCl, K_2SO_4, K_2CO_3, K_3PO_4 və s. şəklində) bitki mənşəli qidalı maddələrlə daxil olur.

K^+ əsasən hüceyrədaxili iondan ibarətdir. Kalium qaraciyərdə, böyrəklərdə, ürəkdə, beyində, əzələlərdə, qanda və s. nisbətən çox toplanır. İnsan orqanizmində Na^+ və K^+-ionlarının müəyyən sabit nisbəti olur. Bu tarixi nisbətin vasitəsilə əzələ işinin normal ritmi təmin edilir. Kalium zülalların sintezində, karbohidratların mübadiləsində iştirak edir. Bir sıra fermentlərin tərkibinə daxil olub, onların aktivliyinə təsir edir. K^+-ionunun normadan artıqlığı orqanizmə güclü mənfi təsir göstərir.

Kalium birləşmələrinin tibbdə müəyyən tətbiqi məlumdur. Məsələn, KBr və KJ sinir sisteminin və əzələ hüceyrələrinin işini tənzim edən dərman vasitələri kimi işlənir. $KMnO_4$ tibbdə bakterisid, oksidləşdirici və dezodorasiyaedici (pis iyi aradan qaldırıcı) maddə kimi tətbiq edilir. Bunlara müvafiq olaraq, onun nisbəti qatı (3%-li) məhlulu yanıq zamanı dəriyə sürtmək üçün, duru (0,25 – 0,1%-li) məhlulu isə ağızı və boğazı yaxalamaq, morfi, KCN və s. ilə zəhərlənmə zamanı mədəni yumaq üçün işlənir.

13. Maqneziumun və kalsiumun kimyası, bioloji rolu və tibbdə tətbiqi

Maqneziumun kimyası, bioloji rolu və tibbdə tətbiqi. Maqnezium və kalsium insan orqanizmində oynadıqları xüsusi rolla əlaqədar olaraq, biogen elementlər qrupuna daxildir.Maqnezium yer qabığında nisbətən geniş yayılmış elementdir. Ona təbiətdə başlıca olaraq dolomit $CaCO_3 \times MgCO_3$, maqnezit $MgCO_3$, karnallit $KCl \times MgCl_2 \times 6H_2O$ mineralları şəklində təsadüf edilir. Maqneziumun müəyyən miqdarı dəniz suyunda ($MgCl_2$–0,30 %, $MgSO_4$–0,18 %, $MgBr_2$–0,04 %), bir sıra göllərin suyunda (30 %–ə qədər $MgCl_2$) toplanmışdır.

Maqnezium təmiz halda gümüşü ağ rəngli metaldır. Lakin havada oksidləşərək tədricən tündləşir. Maqneziumun elektrik keçiriciliyi yüksək olmaqla,gümüşün elektrik keçiriciliyinin təxminən 1/3–nə bərabərdir. Maqnezium kimyəvi aktiv metaldır. O,halogenlərlə asanlıqla birləşir. Qızdırıldıqda isə oksigen, kükürd, azot və digər elementlərlə qarşılıqlı təsirdə olaraq, müvafiq birləşmələr əmələ gətirir.

Maqnezium əsas etibarı ilə müxtəlif xassəli, xüsusən yüngül xəlitələrin alınmasında istifadə edilir. Maqnezium tozunun oksidləşdirici maddələrlə ($KMnO_4$, BaO_2 və s.) qarışığı işıqlandırıcı və yandırıcı raket və mərmilər hazırlanmasında istifadə olunur. Maqnezium lenti və ya tozu havada gözqamaşdırıcı alovla yanır. Buna əsasən maqneziumdan şəkilçəkmə işində parlaq işıq mənbəyi kimi istifadə olunur.

MgO–nun ərimə temperaturu yüksək (2080 ℃)olduğundan odadavamlı maddə kimi tətbiq edilir. Bundan başqa közərdilmiş MgO çox bərk olmaqla, suda və hətta turşularda həll olmur. Ondan rezin istehsalında doldurucu kimi və neft məhsullarının təmizlənməsində istifadə olunur. Maqneziumun geniş tətbiqə malik birləşmələrindən biri də $MgCl_2$–dir. O başlıca olaraq, maqneziumun və maqneziumlu sementin istehsalında tətbiq olunur.

Maqnezium hidrogenlə bilavasitə birləşmir. Onun hidridi (MgH_2) dolayı yolla alınır. Maqneziumun həmçinin hidroboratı $Mg[BH_4]_2$ və hidroalüminatı $Mg[AlH_4]_2$ məlumdur.

Maqnezium duzlarının əksəriyyəti suda yaxşı həll olur. Onun pis həll olan duzları $Mg_3(PO_4)_2$, $Mg_3(AsO_4)_2$, $MgCO_3$, MgF_2 və s.–dir. Susuz $Mg(ClO_4)_2$

hiqroskopik olduğu və nəmi qüvvətli udduğu üçün «anhidron» adı altında qazların (H_2, CO_2, H_2S və s.) qurudulmasında geniş tətbiq olunur.

Yaşlı adamın orqanizmində 160 q–a qədər maqnezium olur. Maqnezium orqanizmə müxtəlif qida maddələri ilə daxil olur və bağırsaqlardan yağ turşularının və digər üzvi turşuların duzları şəklində sorulur. Buradan əvvəlcə qaraciyərə, sonra qana keçir. Orqanizmdə maqneziumun ehtiyatı sümük və əzələ toxumalarında toplanır. İnsan və heyvan orqanizmlərində maqnezium damarların spazmalarını azaldır və ürəyin işini tənzimləyir. Mg^{2+}–ionlarının təsirindən sinir sisteminin oyanma qabiliyyəti və qıcıqlanmaya həssaslığı azalır.

Qeyd etmək lazımdır ki, Ca^{2+} və Mg^{2+} ionları orqanizmdə biokimyəvi proseslərdə iştirakına görə antaqonistdirlər. Məs. qida ilə artıq qəbul edilmiş Mg^{2+} duzları toxumalar və bioloji mayelərdə olan Ca^{2+} duzlarını sıxışdırıb çıxararaq (onlar sidiklə ifraz olunur) onların yerini tutur.

Maqnezium canlı həyat üçün misilsiz rola malik olan xlorofilin tərkibinə daxildir. Xlorofil maqneziumun kompleks birləşməsidir. Yer üzündə xlorofilsiz həyat mümkün olmadığı kimi,maqnezimsuz da mümkün deyil. Maqneziumun bir sıra birləşmələrindən tibbdə müəyyən məqsədlərlə istifadə edilir. MgO mədə şirəsinin turşuluğu artdıqda,daxilə qəbul edilir. Bundan başqa ondan yüngül işlətmə dərmanı kimi və turşularla zəhərlənmə zamanı istifadə edilirlər. $(MgOH)_2CO_3$ diş tozunun tərkibinə daxil olur.

Kalsiumun kimyası, bioloji rolu və tibbdə tətbiqi. Kalsium yer qabığında yayılmasına görə bütün kimyəvi elementlər arasında beşinci yeri tutur. Təbiətdə kalsiumun təbii birləşmələri içərisində həm ehtiyatına,həm də əhəmiyyətinə görə karbonatlar əsas yeri tutur: $CaCO_3$–əhəngdaşı,mərmər,tabaşir; $CaCO_3 \times MgCO_3$–dolomit. Kalsium sulfat təbiətdə gipsin ($CaSO_4 \times 2H_2O$) və anhidridin ($CaSO_4$) böyük yataqlarını yaradır. Kalsium fosfat təbiətdə geniş yayılmış fosforit və apatitlərin $Ca_5X(PO_4)_3$ ($X–F^-$,Cl^- ,OH^-) tərkibinə daxil olur. Kalsiumun texnika üçün vacib minerallarından biri də kalsium-flüoriddir CaF_2. Kalsium birləşmələri canlı orqanizmin tərkib hissəsini təşkil edir. Kalsium birləşmələri həmçinin okean,dəniz,göl və çay sularının tərkibində olur.

Kalsium gümüşü ağ rəngli metaldır. Ondan bir sıra metalların alınmasında reduksiya edici kimi istifadə edilir. Kalsium həmçinin müxtəlif xəlitələrin alınmasında işlədilir.

Kalsiumun kimyəvi aktivliyi yüksəkdir. Havada sürətlə oksid təbəqəsi ilə örtülür. Toz şəklində azca qızdırıldıqda,narıncı alovla yanır. Buna görə kalsium adətən hermetik bağlı qabda saxlanılır.

Kalsium kimyəvi aktiv qeyri metallarla adi şəraitdə şiddətli surətdə qarşılıqlı təsirdə olur. Aktivliyi nisbətən az olan qeyri−metallarla (azot,karbon,silisium və s.) qızdırıldıqda reaksiyaya girir. Qızdırıldıqda,kalsium həmçinin metallarla reaksiyaya daxil olur və bu vaxt bir sıra hallarda metal birləşmələri əmələ gəlir.

$Ca(OH)_2$ suda az həll olur. Belə məhlul qüvvətli qələvi xassəyə malikdir. $Ca(OH)_2$−nin doymuş məhlulu əhəng suyu adlanır. Onun təmiz məhlulunun qum ilə qarışığı tikinti işində daş vəya kərpicləri bir−birinə yapışdırmaq məqsədi ilə tətbiq olunur.

Əhəngdaşı $CaCO_3$ şüşə, soda istehsalında, domna prosesində və s. istifadə olunur. Tabaşir əsasən dənizdə yaşayan mikroorqanizmlərdən əmələ gəlir və təmiz $CaCO_3$−dən ibarət olur. Tabaşir yazı və ağartma işində, piqment, kağız və plastik kütlələr istehsalında işlədilir.

Çox yüksək temperatur və təzyiq şəraitində karbonatlı dağ süxurlarının yenidən kristallaşması nəticəsində mərmər əmələ gəlir. Nisbətən az yayılmış ağ mərmər, demək olar ki,tamamilə $CaCO_3$−dən ibarətdir. Tərkibində olan qatışıqlar mərməri müxtəlif rənglərə boyayır. Mərmərdən tikinti materialı, elektrotexnikada izolyator kimi, həmçinin heykəltaraşlıqda və s. istifadə edilir. $CaCl_2 \times 6H_2O$ suda yaxşı həll olur, susuz kalsium xlorid yüksək hiqroskopik xassəli olduğundan, ondan eksikatorlarda, qazların qurudulması üçün istifadə olunur. Kalsium− xlorid−hipoxlorit və ya xlorlu əhəng $CaOCl_2$ dezinfeksiyaedici maddə kimi istifadə olunur.

Kalsium canlı orqanizmdə çox mühüm fizioloji vəzifələr daşıyır. O, orqanizmin demək olar ki, əvəzedilməz elementlərindən biridir. Orqanizmdəki kalsiumun əsas hissəsi sümük və diş toxumalarında $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$, CaF_2 şəklində cəmlənir. Qan plazmasında kalsium 9,1−10 mq % miqdarında olur.

Kalsium orqanizmə bitki mənşəli qida məhsulları və su vasitəsilə daxil olur. Süd və süd məhsullarında kalsiumun miqdarı daha yüksək olur. Orqanizm tərəfindən kalsiumun mənimsənilməsi yağların, zülalların, fosforlu birləşmələrin, vitamin D−nin miqdarından asılıdır. Orqanizmdə kalsium baş

beyin qabığında oyanma və ləngimə proseslərini tənzim edir, turşu–qələvi tarazlığının qorunub saxlanmasında əhəmiyyətli rol oynayır. Ca^{2+} ionunun ən vacib fizioloji rolu onun qanın laxtalanma qabiliyyətini yüksəltməsidir.

Kalsium tibbdə əsasən $CaSO_4$ və $CaCl_2$ duzları şəklində tətbiq tapır. $CaSO_4 \times 2H_2O$ (gips)tibbdə sümük sınığı zamanı sarğı materialı kimi istifadə edilir. $CaCl_2$ venadaxili inyeksiya üçün və daxilə qəbul olunan preparat kimi işlənir. O şişmə, iltihab, allergiya ilə mübarizəyə kömək edir; ürək–damar sisteminin spazmalarını aradan qaldırır və qanın laxtalanma qabiliyyətini artırır.

$CaCl_2$ və Na_2CO_3–ün qarşılıqlı kimyəvi təsiri nəticəsində təzə çökən kalsium–karbonat tibbdə diş tozunun hazırlanmasında işlədilir.

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2\ NaCl$$

Tibbdə CaF_2 zərərsizləşdirici, $CaOCl_2$ dezinfeksiyaedici maddə kimi tətbiq edilir.

14. Karbonun kimyası, bioloji rolu və tibbdə tətbiqi

Orqanogen p-elementlər. Hazırda məlum olan 30 p-elementdən beşi (C, N, O, P, S) canlı aləmdəki həlledici roluna görə orqanogen elementlər qrupuna daxil edilir. Yəni qeyri-metalların nisbətən yüngül nümayəndələrindən ibarət olan bu beş element (hidrogenlə birlikdə) Yer üzündə canlı materiyanın maddi əsasını təşkil edir. Təsadüfi deyil ki, 70-ə qədər kimyəvi elementin iştirakı ilə yaranmış canlı orqanizmin ümumi kütləsinin təxminən 98 %-i məhz bu elementlərin payına düşür.

Maraqlıdır ki, orqanogen p-elementlərdən biri (C) dövri sistemdə dördüncü, ikisi (N, P) beşinci və digər ikisi isə (O, S) altıncı qrupda yerləşməklə, bütün hallarda həmin qrupların ilk elementlərindən ibarətdir.

Karbonun kimyası, bioloji rolu və tibbdə tətbiqi. Karbon digər elementlərlə (Si, Ge, Sn, Pb) birlikdə dövri sistemin IV qrupunun əsas yarımqrupunu təşkil edir. Bu elementlərdən ikisi – C və Si qeyri-metaldır, biri – Ge öz xassələri ilə qeyri-metallar və metallar arasında aralıq yer tutur, ikisi – Sn və Pb isə metaldır.

Karbon Yer qabığında əsasən iki stabil izotop şəklində yayılmışdır: C^{12} (98,89 %) və C^{13} (1,11 %). Bundan başqa onun C^{14}-dən ibarət təbii radioaktiv izotopu da vardır. Bu izotop atmosferin yuxarı qatlarında kosmik şüaların təsiri ilə azotda gedən nüvə reaksiyası nəticəsində əmələ gəlir.

Təbii karbon iki müxtəlif allotropik modifikasiyaya malikdir: almaz və qrafit. Karbonun almaz və qrafitdən başqa amorf halda şəkildəyişmələri də (ağac kömürü, sümük kömürü, koks, his və s.) məlumdur. Təbiətdə amorf karbona rast gəlinmir. Onun şəkildəyişmələri yalnız süni surətdə karbonlu birləşmələrdən alınır. Adi ağac kömürü ağacın quru distilləsi (havasız şəraitdə qızdırılması) nəticəsində alınır. Ağac kömürü məsaməli olur. Daş kömürün quru distilləsi koksun alınması ilə nəticələnir. Koks təmiz karbondan ibarətdir. O metal parıltısı olan boz rəngli parçalar şəklində alınır. His və ya duda da karbonun süni surətdə alınan amorf şəkildəyişmələri qrupuna daxildir. Onlar tərkibi karbonla zəngin olan maddələrin (skipidar, naftalin, qətranlar və s.) havanın kifayət dərəcədə daxil olmadığı şəraitdə yandırılması zamanı alınır. Duda xarakter qara rəngə malik olduğundan, qara rəngli lak – boya və tuş istehsalında istifadə olunur. Ağac və sümük kömürü özlərinin yüksək adsorbsiya qabiliyyətinə əsasən sənayedə geniş tətbiq tapmışdır. Ağac

kömüründə kapilyarların səthi çox böyük olduğundan, onun adsorbsiya qabiliyyəti daha yüksəkdir. Ağac kömürünü yüksək temperatur şəraitində su buxarının təsirinə məruz qoymaqla, aktivləşmiş kömür alırlar.

Karbon Yer qabığındakı miqdarına (kütləcə 0,087 %) görə bir sıra elementlərdən geri qalır. Lakin planetimizin canlı aləminin təşəkkülündə heç bir kimyəvi element karbon qədər böyük tarixi rol oynamamışdır. Belə ki, canlı aləm üzvi təbiətlidir, yəni əsasən üzvi birləşmələrdən təşkil olunmuşdur. Üzvi birləşmələrin karkasını bir qayda olaraq, karbon atomları təşkil edir. Karbonun yer qabığının cansız aləmindəki əhəmiyyəti də az deyildir. Karbon planetimizin çox müxtəlif və mühüm vəzifələrini özünün çox saylı birləşmələrinin vasitəsilə həyata keçirir. Məsələn, planetimizin minerallarının (qeyri-üzvi mənşəli təbii birləşmələrinin) sayı cəmi bir neçə min və ya onların süni surətdə alınan oxşarlarının sayı on minlərlə olduğu halda, təkcə karbon birləşmələrinin sayı hazırda bir neçə milyona çatmışdır.

Təbiətdə karbona əsasən birləşmələr şəklində rast gəlinir. Sərbəst karbonun miqdarı birləşmələr şəklində olan karbona nisbətən cəmi bir neçə faiz təşkil edir. Karbon birləşmələrinə yer qabığının hər üç təbəqəsində (atmosfer, hidrosfer, litosfer) rast gəlinir.

Atmosferdə o, karbon qazı (CO_2) şəklində yayılır. Atmosferin 0,03%-ni təşkil edən bu qazdan bitkilər müxtəlif mürəkkəb üzvi birləşmələr (karbohidratlar, yağlar, zülallar və s.) sintez edir ki, bu da öz növbəsində heyvan və insanların qidasını təşkil edir. Hesablamalar göstərir ki, hər il planetimizin bitki örtüyü tərəfindən atmosferdəki karbon qazından təxminən 14 milyard ton karbon mənimsənilir.

Atmosferdə karbon qazı Günəş şüalarını Yerə buraxır, lakin yer səthindən gedən şüalanmanın qarşısını xeyli dərəcədə alır. Bu isə yer səthində istilik enerjisinin tənzimlənməsinə səbəb olur. Atmosferdə karbon qazının miqdarının dəyişməsi Yer iqliminin dəyişməsi ilə nəticələnə bilər. Hesablamalara görə atmosferdən karbon qazı tamamilə çıxarılarsa, Yer səthində orta temperatur 20°C-yə qədər aşağı düşər. Lakin atmosferdə karbon qazının miqdarca sabitliyi heç vaxt pozulmur. Atmosferdə karbon qazının ehtiyatı əsasən tərkibi karbonla zəngin olan maddələrin (neft, daş kömür, torf, oduncaq və s.) yanması zaman ayrılan karbon qazı hesabına tənzimlənir. Vulkan rayonlarında yerin altından

çoxlu miqdarda karbon qazı çıxır. Güman edilir ki, bu qaz yer qabığının isti hissələrində karbonatların termiki parçalanması nəticəsində əmələ gəlir. İnsan və heyvan orqanizmində CO_2 fasiləsiz surətdə onların yaşayışı üçün vacib olan enerji ayrılması ilə gedən oksidləşmə proseslərinin nəticəsində əmələ gəlir. Canlı toxumalarda əmələ gələn CO_2 orqanizmi tez tərk etməlidir. Qan damarlarında nisbətən yüksək parsial təzyiq yarandığından, CO_2 qanda həll olur. Ağciyərlərdə isə onun parsial təzyiqi az olduğundan karbon qazı ayrılır.

Karbon qazı Yerdən başqa Venera planetində də müşahidə edilmişdir. Son tədqiqatlar Venera atmosferinin əsasən karbon qazından ibarət olduğunu göstərmişdir.

Hidrosferdə karbon suda həll olan karbonatlar, hidrokarbonatlar ($Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$ və s.) həmçinin həll olmuş karbon qazı şəklində olur. Məsələn, məşhur Kislovodsk kurortunun «Narzan» mənbəyindən bir gün ərzində çıxan 2,5 milyon litr mineral suda 5 tona qədər sərbəst karbon qazı olur.

Litosferdə karbona müxtəlif karbonatlar – $CaCO_3$ (əhəngdaşı, mərmər, təbaşir), $MgCO_3$ (maqnezit), $MgCa(CO_3)_2$ (dolomit), $FeCO_3$ (dəmir şpatı) və s. qrafit və almaz, üzvi mənşəli karbon birləşmələri (neft, daş kömür və s.) şəklində təsadüf edilir. Nəhayət, karbon əsas biosfer elementi olmaqla, heyvan və bitki toxumalarının əsasını təşkil edir.

Adi temperaturda elementar karbon kimyəvi passivdir. Yüksək temperaturda isə o, bir çox qeyri-metal və metallarla bilavasitə qarşılıqlı təsirdə olur. Karbon üçün reduksiyaedici xassə xarakterikdir ki, bu da metallurgiyada geniş istifafdə olunur. Karbonun oksidləşdiricilik xassəsi zəifdir.

Dəm qazının özü də orqanizmə zəhərləyici təsir göstərir. Bu hemoqlobinin dəm qazı ilə birləşməsinə və nəticədə oksigeni özünə birləşdirmək qabiliyyətini itirməsinə əsaslanır. Bu isə qanın oksigen daşıyıcısı xassəsinin aradan qalxmasına və orqanizmin oksigen aclığına düçar qalmasına səbəb olur. Dəm qazının havada zəhərləyici dozası uzun müddətli tənəffüs üçün isə 1% (həcmlə) təşkil edir. Dəm qazının belə kiçik dozada zəhərlənmə verməsinə səbəb hemoqlobinin CO-ya olan hərisliyinin oksigenə nisbətən 300 dəfə çox olmasıdır. Dəm qazı ilə zəhərlənmənin nəticəsində həmçinin maddələr mübadiləsi pozulur, qanda şəkərin miqdarı artır, süd turşusu yığılmağa başlayır və beləliklə də qanın əsasiliyi aşağı düşür.

Karbonun yanması oksigenin lazımi miqdarının iştirakı şəraitində getdikdə, karbon dioksid əmələ gəlir:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

Yüksək təzyiq və güclü soyutma ilə CO_2 aqreqat halını dəyişərək, əvvəlcə maye, sonra isə bərk hala keçir. Bərk karbon dioksid qara oxşar ağ rəngli kristal kütlədir. «Quru buz» adlanan bu maddə soyuducu vasitə kimi (-78℃-də sublimasiya edir) geniş tətbiq tapır. O, tədricən birbaşa qaz halına keçməklə, ətrafda olan mühiti şiddətli soyudur.

Karbon canlı aləmin ən başlıca və ən universal ilkin biogen tikinti materialıdır. Bundan başqa karbon atomları öz aralarında kifayət qədər davamlı kimyəvi rabitələr əmələ gətirir və eyni vaxtda belə rabitələr biokimyəvi reaksiyalar zamanı asan qırılır. Məhz bu səbəbdən karbon bir nömrəli orqanogen element hesab edilir. Digər tərəfdən, mürəkkəb canlı həyatın bünövrəsi ən mükəmməl təbii laboratoriyadan ibarət olan bitkilərin yaşıl yarpaqlarında gedən fotosintez zamanı karbon qazının bilavasitə iştirakı ilə qoyulur. Bunlara əsasən bəzən alimlər haqlı olaraq, karbonu həyat elementi adlandırırlar və ya «həyat CO_2 ilə başlayır» deyirlər. Karbonun canlı aləmə başqa bir vacib xidməti onun CO_2 şəklində yerin istilik balansında həlledici rolu ilə əlaqədardır.

Karbon və onun birləşmələrinin də tibbdə tətbiqi genişdir. Karbon aktivləşmiş kömür şəklində mədəyə düşmüş zəhərli maddələrin adsorbsiyası və mədə-bağırsaq sistemində əmələ gələn qazları udmaq məqsədilə tətbiq edilir. C^{14} izotopu canlı toxumalarda yağların, karbohidratların, zülalların çevrilməsini, eləcə də fotosintez prosesini öyrənmək üçün nişanlanmış atom kimi işlədilir.

Karbon qazı beyin qabığına bir qədər süstləşdirici təsir göstərir və oyanma proseslərini zəiflədir. O, həmçinin dəriyə və selikli qişalara qıcıqlandırıcı təsir göstərir. Buna əsasən CO_2 vannaları ürək-damar xəstəliyi müalicəsində tətbiq edilir.

Tənəffüs mərkəzi hər hansı bir zəhərlə zədələndikdə, tənəffüsü oyatmaq üçün 5 – 7% CO_2 – nin oksigenlə qarışığı (karbogen) tətbiq edilir. Bunun nəticəsində tənəffüs hərəkətlərinin miqdarı və onların dərinliyi artır, ağciyərlərin ventilyasiyası yüksəlir. Beləliklə də, toxumaların oksigen aclığı azalır. Bundan başqa karbogenlə tənəffüs ürək-damar sistemi fəaliyyətinin yaxşılaşmasına səbəb olur. Orqanizmdə qələvi-turşuluq müvazinətinin pozulması ilə maddələr

mübadiləsi də pozulur. Qanın pH-nın müvazinət vəziyyətində saxlanılmasını qanın mürəkkəb bufer sistemi təmin edir. Orqanizmin bufer sistemlərindən biri H_2CO_3 – $NaHCO_3$ karbonat buferindən ibarətdir.

Mədə şirəsinin turşuluğu yuxarı qalxdığı hallarda turşunun artığını neytrallaşdırmaq məqsədilə $NaHCO_3$-ün suda məhlulu zəif qələvi xassəsinə malik olduğu üçün orqanizmə daxil edilir.

Yuxarıda karbon birləşmələrinin, o cümlədən CO_2-nin insan orqanizminə göstərdiyi müxtəlif təsiri qeyd edildi. Lakin bu məsələnin başqa tərəfləri də vardır. Məsələn, havada qazının miqdarı normadan artıq olduqda (hazırda texniki tərəqqi ilə əlaqədar olaraq, atmosferdə CO_2-nin miqdarı tədricən artır. Hesablamalar göstərir ki, hər il planetdə 5 milyard ton karbon CO_2-yə çevrilir) o tənəffüs, ürək-damar və sinir sisteminə zərərli təsir göstərir. Karbon qazının artmasına baş-beyin daha həssasdır. Havası dəyişdərilməmiş otaqda zehni işlə məşğul olmağın çətinliyini, yəqin ki çox adam hiss etmişdir.

15. Azotun və fosforun kimyası, bioloji rolu və tibbdə tətbiqi

Azotun kimyası, bioloji rolu və tibbdə tətbiqi. Azot orqanogen elementlərdən biri olub, Yer üzərində canlı aləmin yaranmasında, təkamülündə və müəyyən həyat tərzinin yaranmasında xüsusi bir tarixi rol oynamışdır. Azot dövri sistemdə V qrupun əsas yarımqrupunu təşkil edən elementlər (N, P, As, Sb, Bi) qrupuna daxildir. Azot və fosfor tipik qeyri-metal, arsen və stibium – amfoter xarakterli, bismut isə əsasən metal xassəlidir. Azot adi şəraitdə ikiatomlu molekul şəklində mövcud olur. Bu element yüksək elektromənfiliyə malikdir. Azot özünün ağır analoqlarına nisbətən (həmçinin bir çox digər elementlərə) nisbətən yüksək dərəcədə inert olub, reaksiyaya adətən müəyyən xüsusi şəraitdə daxil olur:

$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow{t,p} 2NH_3$$

$$N_2 + O_2 \xrightarrow{elektrik\ qövsü} 2NO$$

Yer qabığında azotun miqdarı $4{,}6 \cdot 10^{-3}$% təşkil edir. Azot iki təbii izotopa N^{14} (99,635%) və N^{15} (0,365%) malikdir. Nişanlanmış atomlar metodunda geniş istifadə edilir.

Azot təbiətdə həm birləşmələr, həm də kimyəvi passiv olduğundan, sərbəst şəkildə rast gəlinir. Sərbəst azot atmosferdə toplanaraq, onun çəki ilə 75,6%-ni və ya həcmlə 78,05%-ni təşkil edir. Azotun böyük bir hissəsi üzvi birləşmələrin tərkibindədir. Azot bütün canlı orqanizmin tərkibinə daxil olur. Azota az miqdarda daş kömür (1 – 2,5%) və neftdə (0,02 – 1,5%) rast gəlinir. Birləşmələrindən şoralar ($NaNO_3$ – Çili şorası və KNO_3 – Hindistan şorası) sənaye əhəmiyyəti kəsb edir. Azot atomu və ionu Günəş atmosferində də müşahidə edilmişdir. Uran və Neptun planetlərində azot ammonyak şəklində yayılmışdır.

Molekulyar azot (diazot) N_2 havanın əsas tərkib hissəsi olduğundan onu asanlıqla maye havanın fraksiyalı distilləsindən alırlar. Azotun qaynama temperaturu (-195,8^{0}C) oksigenin qaynama temperaturundan (-182,96^{0}C) fərqləndiyi üçün maye havanın müəyyən konkret şəraitdə buxarlandırılması ilə onları bir-birindən ayırmaq olur. Bu yolla alınan azotun 1%-ə yaxın oksigen, arqon və digər təsirsiz qazlardan ibarət qarışığı olur. Spektral təmiz azot, adətən natrium- və ya barium- azidin termiki parçalanması nəticəsində alınır:

$$2NaN_3 \rightarrow 2Na + 3N_2$$

Azot rəngsiz, iysiz qazdır. Onun ərimə temperaturu – 209,86^{0}C-yə bərabərdir. Azot bərk halda iki modifikasiyaya malikdir: kubik və heksaqonal. Azot suda pis həll olur və onunla qarşılıqlı kimyəvi təsirə girmir.

Məlum olduğu kimi azot bütün canlı orqanizmlərin tərkibinə çox saylı üzvi birləşmələr şəklində daxil olur. Belə maddələr sırasına zülallar, nuklein turşuları, bir sıra vitaminlər (B_{12} və s.), hormonlar eləcə də bitki alkaloidləri, hemoqlobin, xlorofil və s. aiddir. Canlılar və ali bitkilər azotu havadan mənimsəyə bilmirlər. Bu xassə yalnız bir sıra mikroorqanizmlərdə özünü göstərir. Onlara misal olaraq, çürümüş peyin ilə zəngin olan əkin sahələrində azotobakter mikroorqanizmini göstərmək olar. Belə bakteriyaların bir hissəsi ali bitkilərin (paxlalı bitkilər, yonca, qarayonca) kökləri ilə ambioz halda ömür sürür. Bu bitkilər çox zaman əkin sahələrini asanlıqla mənimsənilən azotla zənginləşdirmək üçün əkilir.

Yağış suyu cüzi miqdarda nitrit və nitrat turşularını saxlayır. Onlar havada azotla oksigenin elektrik boşalmalarının təsiri altında birləşmə məhsuludur. Bu prosesin özü də torpaqların asan mənimsənilən azotla zənginləşməsinə səbəb olur. Ali bitkilər azotu torpaqdan ammonyak (ammonium duzları) və nitratlar şəklində mənimsəyir. Mənimsənilən azot sonradan mürəkkəb üzvi maddələrə çevrilir. Bitkilərin tərkibindəki azotlu birləşmələr qida canlılara keçir.

Canlı və bitki orqanizmlərindəki bağlanmış azot, çürüntü halında yenidən torpağa qayıdır. Çürümə prosesi dezaminləşdirici bakteriyaların təsiri ilə başlayır. Bu bakteriyalar zülal və başqa birləşmələrin azotunu ammonyaka çevirir. Canlıların ifrazatının tərkibinə də azot daxil olur. Sidikdəki karbonat turşusunun törəməsi olan sidik cövhəri də (karbamid), ueraza fermenti hazırlayan bakteriyaların təsiri altında ammonyaka çevrilir. Çevrilmiş ammonyak nitrifilləşdirici bakteriyaların təsiri altında nitrat turşusuna o, isə öz növbəsində torpağın tərkibində olan əsaslarla qarşılıqlı təsirdə olaraq (məs. $CaCO_3$) nitratlarla yəni şoralara ($Ca(NO_3)_2$) çevrilir. Ona görə də peyinin çürümə yerlərində göstərilən prosesin nəticəsi kimi böyük miqdarda nitratlar (şoralar) meydana çıxır. Bu biokimyəvi proseslərdə əmələ gələn NH_3 və nitrat ionları yenidən bitkilər tərəfindən mənimsənilir. Bu çevrilmələr təbiətdə azotun kiçik dövranını təşkil edir. Azotun çevrilmə proseslərində başqa bakteriyalarla yanaşı denitrifilləşdirici bakteriyalar da iştirak edir. Onlar ammonyakın tərkibindəki azotu yenidən sərbəst azota (N_2) çevirirlər. Atmosferdə baş verən elektrik boşalmaları zamanı və azotu mənimsəyən bakteriyalar tərəfindən onun yenidən regenerasiyası baş verməsəydi, mənimsənilən azot təbiətdə yox olardı. Bu çevrilmələr təbiətdə azotun böyük dövranını təmin edir.

Məlum olduğu kimi biz, oksigen və bir neçə digər qazlar qarışığından ibarət olan, azot mühitində yaşayırıq. Azot həm kimyəvi və həm də fizioloji cəhətdən inertdir. Onun bu xassəsi canlı aləm üçün çox əhəmiyyətlidir. Belə ki, azot kimyəvi inertliyi hesabına havanın tərkibindəki oksigeni ötəri istifadələrdən qoruyur və buna görə də canlıların tənəffüsü üçün vacib olan oksigenin qatılığı

təmin olunur. Azotun fizioloji inertliyi onun qanda həll olmasının qarşısını alır. Əgər azot qanda həll olsa idi, onda tənəffüs prosesi və onunla əlaqədar olan bütün həyati proseslər daha mürəkkəb olardı. Lakin yüksək təzyiqlərdə (2,0 – 2,5 atm) azot qanda həll olur. Bu da insanı kesson xəstəliyinə düçar edir. Adətən bu xəstəliyə suyun daha dərin qatları altında fəaliyyət göstərən dalğıclarda rast gəlinir. Məhz buna görə də dalğıclar üçün oksigenin, yüksək təzyiq şəraitində qanda həll olmayan qazlarla qarışığı hazırlanır. Qeyd etmək lazımdır ki, azot karbondan fərqli olaraq, dağ süxurlarında toplanmır. Onun dövranı yalnız canlı orqanizmlər və torpağın üst təbəqəsi ilə əlaqədardır.

Müəyyən olunmuşdur ki, günəş sistemində yerdən başqa heç bir planetin atmosferində zəngin sərbəst azot ehtiyatları yoxdur. Digər planetlərdə azotun bəzi birləşmələrinin məsələn, ammonyakın və onun radikallarının (-NH_2; -NHCN) olması müəyyənləşdirilmişdir. Venera atmosferində 2%-ə qədər sərbəst azotun olması haqda məlumatlar da vardır.

Alimlərin verdiyi məlumatlara əsasən yerin ilk atmosferini əsassən CO_2, H_2, CH_4, NH_3 təşkil etmişdir. Sonralar yer atmosferində fəaliyytə başlamış fotosintez prosesi nəticəsində sərbəst oksigen əmələ gəlmiş və onun NH_3 ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində sərbəst azot ayrılmışdır. Görkəmli alim V.İ,Vernadskinin fikrinə görə yerin qaz örtüyü canlı həyatın özü tərəfindən yaradılmışdır.

Fosforun kimyası, bioloji rolu və tibbdə tətbiqi. Fosforu 1669-cu ildə Hamburq əlkimyaçısı Hennind Brand kəşf etmişdir. Element kimi isə onu A.Lavuazye müəyyənləşdirmişdir. Belə bir fərziyyə də var ki, fosfor ərəb kimyaçısı Alxid Bekil tərəfindən ilk dəfə kəşf olunmuşdur.

Fosfor yunanca «işıq daşıyan» deməkdir. Fosfor III dövrün VA qrup elementidir. Elektron formulu və sxemi aşağıdakı kimidir:

$$_{+15}P \quad 1s^2 \,|\, 2s^2\, 2p^6 \,|\, 3s^2\, 3p^3\, 3d^0$$

Fosforun bir təbii izotopu $^{31}_{15}P$ vardır. Süni izotoplarından $^{32}_{15}P$ əhəmiyyətlidir. Ondan nişanlanmış atom kimi müxtəlif reaksiyaların mexanizminin öyrənilməsində istifadə edilir. V qrupun ikinci tipik elementi olan fosfor qeyri-metaldır. Özünün nisbi elektromənfiliyinə görə flüor, oksigen, xlor, azot və kükürddən geri qalır. Fosforun oksigenli birləşmələri azotun uyğun birləşmələrinə nisbətən davamlı, hidrogenli birləşmələri isə azotun hidrogenli törəmələrinə nisbətən qeyri stabil olub, qüvvətli reduksiyaedicidir. Fosfor üçün Si və S ilə horizontal analogiya mövcud olduğundan, onun üçün azotdan fərqli olaraq, homo- və heterozəncirli polimerlər xarakterikdir. Bu fosforun əmələ gətirdiyi bəsit maddələrin müxtəlif modifikasiyalarında özünü göstərir. Yer qabığının kütlə payı ilə 0,04%-ni fosfor təşkil edir. Azotdan fərqli olaraq fosfora təbiətdə yalnız birləşmələr şəklində rast gəlinir.

Fosforun əsas mineralları – $Ca_3(PO_4)_2$ - fosforit və $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$ (X – F, Cl, OH) - apatitlərdir. Sümük hidroksil apatitdən, diş minası hidroksil apatit və flüor apatitdən ibarətdir. Əzələlərin, beyin və s. orqanların tərkibinə də fosfor daxildir. İnsan orqanizmində 1%-ə qədər fosfor vardır. Qeyd olunduğu kimi ağ fosfor, fosfin və üç valentli fosfor törəmələrinin natamam oksidləşmə məhsulları canlı orqanizmlərə qüvvətli toksikoloji təsir göstərir. Əksinə olaraq fosfat turşusunun ionları və ya üzvi törəmələri (mürəkkəb efirlər) nəinki toksikoloji təsir göstərmir, onlar bitki və canlıların hüceyrələrinin ayrılmaz hissəsi kimi həyat fəaliyyəti üçün zəruridir. Canlı orqanizmlərdə fosfat turşusunun həm qeyri-üzvi və həm də üzvi törəmələri vardır. Qeyri-üzvi törəmələr sümük kollageninə daxil olan sümük və diş fosfatlarıdır. Qanın tərkibində bufer kimi hidrogen ionlarınn qatılığını sabit saxlayan hidrokarbonatlarla yanaşı, natrium-dihidrofosfat daxil olur. Fosfor üzvi birləşmələr zülalların, beyin sinir hüceyrələrinin tərkibinə daxil olur. B_1 və B_{12} vitaminlərinin törəmələri olan bəzi fermentlərin tərkibində, hüceyrələrdə gedən oksidləşmə proseslərində, əzələ yığılması zamanı və s., fosfor üzvi birləşmələrinin rolu əvəzedilməzdir. Fosfor-üzvi birləşmələr bir çox mübadilə proseslərində iştirak edir. Ortafosfat turşusu orqanizmə mürəkkəb üzvi birləşmələr şəklində qida məhsulları ilə daxil olur. Fosforla daha zəngin olan qida məhsulları içərisində balığı, südü, qozu, çörəyi və s. göstərmək olar. Qeyd etmək lazımdır ki, bu məhsullarda Ca:P nisbəti 1:1,5 bərabər olmalıdır. Belə ki, orqanizmdə fosforun artıqlığı sümüklərdən kalsiumun yuyulmasına, kalsiumun artıqlığı isə sidik daşı xəstəliyinə səbəb olur.

16. Oksigenin və kükürdün kimyası, bioloji rolu və tibbdə tətbiqi

Oksigenin kimyası, bioloji rolu və tibbdə tətbiqi. Oksigen dövri sistemin VIA qrupunun ilk tipik elementidir. Elektron formulu $1s^2 2s^2 2p^4$ kimidir. Oksigeni təmiz halda əvvəlcə İsveç alimi Karl Vilhelm Şeele (1772), sonra isə İngilis alimi Cozef Pristli (1774) HgO oksidini parçalamaqla almışlar. Oksigen turşu törədən mənasını verir. Bu ad ona A.Lavuazye (1774 – 1775) tərəfindən verilmişdir. Oksigen üçün -2, -1, 0, +1, +2 (flüorla birləşmələrində) və +4 (ozonda) oksidləşmə dərəcələri xarakterikdir. Oksigen yer qabığının kütlə payı ilə 47% və ya atom payı ilə 55%-ni təşkil edir. Havada 20,99% (həcmlə), 23% (kütlə) sərbəst oksigen vardır. Oksigenin $_{16}O$ (99,759%); $_{17}O$ (0,0374%); $_{18}O$ (0,2039%) stabil və $_{14}O$, $_{15}O$, $_{19}O$ radioaktiv izotopları məlumdur. Havada sərbəst oksigen olduğunu Lavuazye ilk dəfə kəşf etmişdir. Yanma, tənəffüs prosesləri zamanı havanın tərkibinə külli miqdarda CO_2 daxil olur. Lakin havada bunlardan başqa su buxarı, toz şəkilli mineral maddələr, kömür hissəcikləri, bitki tozcuqları və müxtəlif bakteriyalar da olur. H_2S, SO_2, NH_3 və s. birləşmələr üzvi maddələrin yanma məhsulu kimi havanın tərkibinə daxil olur. Oksigenin əsas təbii birləşmələri H_2O, SiO_2, silikatlar və alümosilikatlardır. Atmosferin yuxarı təbəqələrində (ən çox qatılıq 25 km hündürlükdədir) O_3 rast gəlinir. Ozon günəşin ultrabənövşəyi şüaların təsiri ilə O_2-dən əmələ gəlir. Ozon təbəqəsi, yer kürəsi canlılarını günəşin şüalarından qoruyur. Oksigen rəngsiz, iysiz qazdır, -210^{0}C temperaturda əriyir, -183^{0}C temperaturda qaynayır. Maye oksigen mavi rənglidir. Havadan azacıq ağırdır. 100 həcm suda 0^{0}C temperaturda 4,9 həcm, 20^{0}C temperaturda isə 3,1 həcm oksigen həll olur. Oksigen molekulu çox davamlıdır, onun atomlara dissosiasiya enerjisi 494 kc/mol-dur. Atomlara dissosiasiya (O_2-nin fotolizi) yalnız 2000^{0}C-dən yuxarı temperaturlarda baş verir. Oksigen molekulunda atomlar arası əlaqə çox davamlı olduğundan, oksigenin iştirakı ilə gedən reaksiyaların aktivləşmə enerjisi yüksək olur və elə buna görə də otaq temperaturunda bu reaksiyalar sürətlə getmir. Standart şəraitdə oksigenin iştirakı ilə gedən reaksiyaların sürətini artırmaq üçün katalizatorlardan istifadə edilir. Bu baxımdan oksidləşmə prosesləri üçün ən effektiv katalizator sudur. Temperaturun artması ilə oksidləşmə reaksiyalarının sürəti artır və enerjinin – istilik və işıq şəklində ayrılması ilə müşayət olunur.

Oksigen – qızıl, gümüş, flüor müstəsna olmaqla halogenlər və təsirsiz qazlardan başqa bütün kimyəvi elementlərlə birbaşa reaksiyaya daxil olur. Oksigenlə birbaşa qarşılıqlı təsirdə olmayan elementlərin oksigenli birləşmələri dolayı yollar ilə alınır. Yalnız helium, neon və arqonun oksigenli birləşmələri məlum deyil. Oksigen yüksək elektromənfiliyə malik olduğundan o, flüor və flüoridlər müstəsna olmaqla, bütün birləşmələrində mənfi oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Yəni kimyəvi reaksiyalar zamanı molekulyar oksigen özünü oksidləşdirici kimi aparır, sərbəst oksigenin birləşmələrindən alınması isə onun oksidləşməsi ilə müşayət edilir.

Oksigenin biokimyəvi əhəmiyyəti əvəzedilməzdir. İstiqanlı heyvanlar oksigensiz mühitdə bir neçə dəqiqədən sonra məhv olurlar. Bu baxımdan soyuqqanlı heyvanların həssaslığı nisbətən azdır. Aerob orqanizmlər adlanan canlılar da oksigensiz yaşaya bilmirlər. Canlılar tənəffüs zamanı oksigeni udaraq, karbon qazı və su ayırırlar. Bitkilər də heyvanlar kimi nəfəs alırlar. Günorta vaxtı yaşıl bitkilərlə atmosfer arasında başqa tip qaz mübadiləsi- assimiliyasiya baş verir. Bu zaman karbon qazı sərf olunur (udulur) və oksigen ayrılaraq atmosferə qaytarılır. Beləliklə günün işıqlı vaxtında CO_2 udulur, axşam vaxtı isə oksigen udularaq CO_2 ayrılır.

Anaerob adlanan – canlı orqanizmlərin bir qismi göbələklər və bir sıra bakteriyalar, oksigensiz mühitdə yaşayır. Onlarda üzvi birləşmələrin, bir sıra çevrilməsi (fermentasiyası) baş verir və nəticədə bu canlıların həyatı üçün vacib olan enerji ayrılır.

Yer üzərində yaşayan heyvanlar havanın tərkibindəki oksigeni ağ ciyər və traxeya vasitəsilə udur. Suda yaşayan heyvanlar suda həll olan oksigeni xüsusi orqanları ilə birbaşa hüceyrə örtüyünə verirlər. Ali heyvan orqanizmlərində oksigen qanın tərkibinə nüfuz edərək, hemoqlobinlə asan dissosiasiya edən oksihemoqlobin əmələ gətirir. Qan dövranı zamanı bu birləşmə bədənin bütün orqanlarının kapilyar qan damarlarından keçərək oksigenin zəif parsial təzyiqini yaradır. Bu şəraitdə oksihemoqlobin hemoqlobin və oksigenə dissosiasiya edir və ayrılmış oksigenin kapillyarların divarlarından toxumalara diffuziyası baş verir. Qanın piqment madddəsi olan hemoqlobin ilə oksigen molekulu arasındakı əlaqə çox zəif olub, hemoqlobinin tərkibindəki dəmir ionunun köməyi ilə həyata keçirilir. 1q hemoqlobin 1,33ml oksigenlə bağlana bilir.

Oksigen toxumalarda tədricən gedən oksidləşmə proseslərində iştirak edir. Bu proseslər nəticəsində hüceyrələrdə lazımsız maddələr parçalanaraq, həyat üçün vacib olan istilik və digər enerji növlərini əmələ gətirir. Beləliklə canlı orqanizm tərəfindən mənimsənilən oksigen orqanizmdə baş verən fizioloji proseslər və xüsusən də əzələ fəaliyyəti ilə sıx bağlıdır.

Tənəffüs, çürümə və bir sıra başqa proseslər zamanı böyük miqdarda oksigen sərf olunur. Bunun müqabilində oksigenin regenerasiyası baş verməsəydi, oksigen ehtiyatları tədricən yox səviyyəsinə gəlib çıxardı. Regenerasiya, bitkilərdə gedən assimilyasiya prosesi nəticəsində baş verir. Yəni tənəffüs, çürümə prosesləri zamanı əmələ gələn karbon qazı assimilyasiya zamanı ilkin oksigen ehtiyatlarını tamamilə bərpa edir. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, təbiətdə oksigenin dövranı karbonun dövranı ilə sıx əlaqədardır. Qeyd etmək vacibdir ki, oksigenin allotropik şəkildəyişməsi olan ozon və ən geniş yayılmış birləşməsi su öz həyati əhəmiyyətinə görə oksigendən geri qalmır. Belə ki, O_3 atmosferin yuxarı qatlarında xüsusi təbəqə yaradaraq, ultrabənövşəyi şüaların güclü selinin qarşısını qismən alaraq, planetimizin canlı aləmini bu şüaların məhvedici gücündən qoruyur. Ultrabənövşəyi şüaların müəyyən miqdarı həyat üçün çox əhəmiyyətlidir. D-vitamininin əmələ gəlməsi onların hesabına baş verir. Eyni zamanda ozon qatı yer səthindən infraqırmızı şüaların əks olunmasının qarşısını alaraq, planetimizin soyumasına imkan verməyəcək, canlıların həyatı üçün mülayim iqlim şəraitini yaradır. Alimlərin apardığı tədqiqatların nəticəsinə görə, Yer üzərindəki ilk həyat nümunələri məhz suda yaranmışdır. Hal-hazırda da bitki və heyvanat aləminin təxminən yarısı su mühitində yaşayır. Su onlar üçün həm daxili və həm də xarici mühiti təşkil edir və onlar bu mühit ilə daima həm maddələr və həm də enerji mübadiləsində olurlar. İnsan və quruda yaşayan heyvan orqanizmləri üçün də su daxili mühit kimi fəaliyyət göstərməklə davam edir. Həyati proseslərin əksəriyyəti su mühitində və ya suyun iştirakı ilə gedir. Məhz buna görə də orqanizmin təxminən 70%-ni su təşkil edir. Orqanizm suya qarşı çox həssas olduğundan, su ehtiyatlarının 10%-nin itirilməsi zəhərlənməyə səbəb olduğu halda, suyun 20%-nin itirilməsi ölüm ilə nəticələnir. Buna görə də orqanizmdə su balansının qorunması ümdə məsələlərdən biridir. Bütün bunlar bir daha sübut edir ki, oksigen Yer üzərində həyatın mövcud olması üçün ən vacib elementdir.

Molekulyar oksigenin iştirak etdiyi bioloji proseslər, kimyanın ən önəmli problemlərindən biridir. Belə ki, tənəffüs (udma) və fotosintez (ayrılma) bioloji oksidləşmə-reduksiya proseslərinin ən ümdə misalları sırasına daxildir. Təkamül prosesi nəticəsində oksigenin bağlanması və nəqli imkanlarına malik olan üç növ zülal meydana gəlmişdir. Onlara adətən oksigen daşıyıcıları deyilir. Belə zülalların aktiv mərkəzi, orqnizmdən asılı olaraq bir və ya iki metal ionu daxil edir. Oksigen daşıyıcılarından ən geniş məlum olanı hemoqlobin onurğalılar sinfinin qanının eritrositlərinin tərkibinə daxildir. Onun bioloji rolu, ağ ciyərdən toxumalara oksigen daşımaqdır. Tənəffüs prosesi nəticəsində molekulyar oksigen karbon dioksidə qədər reduksiya olunur. Onurğalı heyvanların orqanizmləri eyni zamanda oksigeni toplayaraq, mühafizə edirlər. Bu proses mioqlobin zülalı hesabına mümkün olur. Mioqlobin zülalının aktiv mərkəzi hemoqlobinin aktiv mərkəzinə bənzəyir. Mioqlobində mühafizə edilərək, saxlanan oksigenin hesabına əzələ toxumaları fəal işləyə bilir və bu zaman oksigen, hemoqlobin tərəfindən daşınan oksigenə nisbətən daha intensiv sərf olunur.

Kükürdün kimyası, bioloji rolu və tibbdə tətbiqi. Hələ qədim zamanlardan məlum olan kükürdü XVIII əsrdə A.Lavuazye müstəqil element kimi təsdiq etdi. Kükürdün elektron formulu $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$ kimidir. Dövri sistemin VI qrupunun ikinci tipik elementi olan kükürd oksigendən bir sıra xüsusiyyətlərinə görə fərqlənir. Eyni zamanda kükürd kimyası üçün əhəmiyyətli faktorlardan biri homoatomlu zəncirlər (katenasiya) əmələ gətirmə qabiliyyətidir. Qeyd etmək lazımdır ki, bu zəncirlərdə kükürd atomları arasında əlaqənin davamlılığı ancaq C – C və Si – O – Si atomlar arası əlaqədən geri qalır. Məhz buna görə də kükürd polisulfid və polition turşuları kimi birləşmələr əmələ gətirir. Bununla yanaşı kükürd üçün oksigen atomlarının iştirakı ilə heteroatomlu zəncirli birləşmələr də çox xarakterikdir. Kükürdün yer qabığında ümumi miqdarı kütləcə $5\cdot10^{-2}$%-dir. Onun 4 təbii izotopu S^{32}(95,084%), S^{33}(0,74%), S^{34}(4,16%), S^{36}(0,0112%) məlumdur. Süni surətdə kükürdün β-radioaktiv izotopları S^{31} və S^{37} alınmışdır. Təbiətdə kükürd həm sərbəst, həm sulfidli birləşmələr – PbS (qalenit)-qurğuşun parıltısı, ZnS (sfalerit)-sink aldadıcısı, Cu_2S (mis parıltısı), FeS_2 (pirit), FeS (pirrotin), $CuFeS_2$ (xalkopirit) və həm də sulfat duzları xüsusi ilə də kalsium, maqnezium sulfatları, $BaSO_4$ (barit) şəklində rast gəlinir. Azərbaycan respublikasında kükürd

ZnS, CdS və s. birləşmələr şəklində tapılır. Kükürdün üzvi birləşmələri daş kömür, neft, təbii qaz, bitki və heyvan orqanizmlərinin tərkibinə də daxildir. Vulkan püskürmələri zamanı kükürd qazı və hidrogen sulfid ayrılır. Hidrogen sulfid eyni zamanda bəzi mineral suların tərkibinə daxil olur. Dəniz və okean sularının tərkibində sulfatlar şəklində kükürd vardır.

Kükürd canlı materiyada olan zülalların əvəzedilməz komponentlərindən biridir. O, makroelementlər sırasına daxil olaraq, insan orqanizminin 0,15 – 0,2%-ni təşkil edir. Kükürdlə əsasən, tük, lələk, buynuz, epiderm (keratin) zülalları daha zəngindir. Canlı orqanizmlərdə kükürd saxlayan başqa üzvi maddələr (məsələn, vitamin B_{12}) də vardır. Bitkilərdə də kükürdlü üzvi birləşmələr (xardalda) mövcuddur.

Bəzi bakteriyalar və yosunlar hidrogen sulfidi kükürdə qədər oksidləşdirərək, onu hüceyrələrdə toplayırlar (~25%-ə qədər). Hidrogen sulfidin oksidləşmə prosesi ekzotermik olduğundan, bu proses onlar üçün həyati enerji mənbəyidir (canlılarda, üzvi maddələrin CO_2 və H_2O-ya qədər oksidləşmə prosesində olduğu kimi). Başqa bakteriyalar sulfatları hidrogen sulfidə çevirir. Kükürdün bu tipli fermentativ çevrilmələri neft yataqlarının yaranmasında mühüm rol oynamışdır. Hal-hazırda Qara dənizin aşağı hissəsində bu proseslər baş verir. Bu yerlərdə su bioloji mənşəli H_2S-lə zəngindir. Adətən oksigen mühitində yaşayan canlı orqanizmlər (dəniz səthinin mikroskopik bitkiləri-plankton) hidrogen sulfidlə zəhərlənmiş zonaya düşdükdə məhv olurlar. Burada oksigen çatışmamazlığı olduğundan onlar çürüməyə məruz qalmır və geoloji dövrlər ərzində biokimyəvi (anaerob bakteriyaların təsiri altında) və kimyəvi çevrilmələr nəticəsində bituma çevrilirlər. Elementar kükürd ali heyvanlar üçün toksikoloji təsirə malik deyil. Kükürd dəri xəstəliklərinin müalicəsi üçün tətbiq edilən bir sıra məlhəmlərin tərkibinə daxil olur. O, müxtəlif dərmanların (sulfanilamid preparatlarının) tərkib hissəsidir. Tərkibində həll olmuş H_2S olan bir sıra təbii mineral sular və həmçinin müalicəvi xassələrə malik palçıqlar müxtəlif xəstəliklərin müalicəsində geniş tətbiq olunur. Bütün bunlarla bərabər kükürdün bir sıra birləşmələri insana zəhərləyici təsir göstərir. H_2S mərkəzi sinir sisteminə təsir edir. SO_2 ilə tənəffüs metahemoqlobinin əmələ gəlməsinə və bunun nəticəsində tənəffüs mərkəzinin iflicinə səbəb olur. SO_3-ün insan orqanizminə təsiri SO_2-yə uyğun gəlir.

17. Manqanın və dəmirin kimyası, bioloji rolu və tibbdə tətbiqi

Biogen d-elementlər. Yuxarıda göstərildiyi kimi 10 biogen metaldan altısı (Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo) d-elementlərdən ibarətdir. Beləliklə də, canlı orqanizmin daxili idarəetmə sistemlərində altı d-element daha yaxından iştirak edir. Həm də bu elementlərin hamısının canlı aləmdə ümumi yayılma forması və həyat proseslərində bir icraçı kimi iştirakı molekul təkmilliyinin son həddini təşkil edən kompleks birləşmələr şəklindədir.

d-biogen elementlərdən dördü (Mn, Fe, Co, Mo) bioloji sistemlərdə əsasən özlərinin d^2sp^3 hibrid forması əsasında əmələ gətirdikləri oktaedrik kompleksləri, ikisi (Cu, Zn) isə sp^3 hibrid forması ilə yaranan tetraedrik komplekslərlə iştirak edirlər.

Ümumiyyətlə, d-elementlər ailəsini dövri sistemin 4, 5 və 6-cı böyük dövrlərinin orta hissəsində yerləşən 30 kimyəvi element əmələ gətirir. Bunlardan da nisbətən yüngül, təbii ehtiyatı çox və kompleks əmələ gətirmək qabiliyyəti yüksək olan d-elementlər canlı aləm üçün daha çox maraq kəsb edir. Təsadüfi deyil ki, biogen d-elementlərin beşi (Mn, Fe, Co, Cu, Zn) d-elementlərin ilk sırası olan 3d-elementlərin nümayəndələrindən ibarətdir. Yalnız molibden d-elementlərin ikinci sırasına (4d-elementlərə) aiddir.

Manqanın kimyası, bioloji rolu və tibbdə tətbiqi. Manqan d^5-elementlər (Mn, Tc, Re) qrupuna daxildir ki, bunlar da dövri sistemdə VII qrupun əlavə yarımqrupunu təşkil edir. Manqanın canlı aləmdəki rolu böyükdür. Manqan d-keçid metalların ağır nümayəndələri içərisində yer qabığında yayılmasına (0,09%) görə dəmir və titandan sonra 3-cü, biogen d-elementlər sırasında isə dəmirdən sonra 2-ci yeri tutur.

Təbiətdə manqan yalnız bir stabil izotop (Mn^{55}) şəklində rast gəlinir. Manqan aktiv element olduğu üçün o, yer qabığında yalnız birləşmələr şəklində yayılmışdır. Manqanın başlıca mineralları pirolyuzit MnO_2, manqanit $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, braunit $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$, manqan parıltısı MnS və s.-dir. Manqan çox vaxt dəmiri onun təbii birləşmələrində müşayiət edir.

Manqan sənayedə $MnSO_4$-ün və ya $MnCl_2$-nin suda məhlulunun elektrolizi və ya oksidlərinin silisium, karbon və s. ilə reduksiyası nəticəsində alınır:

$$MnO_2 + 2C \rightarrow Mn + 2CO$$

Manqan gümüşü-ağ rəngli metaldır. Manqan üçün +2, +4, +6, +7 oksidləşmə dərəcələri xarakterikdir. Manqanın oksidləşmə dərəcəsinin dəyişməsi kimyəvi rabitələrinin və beləliklə də kimyəvi birləşmələrin təbiətinin dəyişməsinə səbəb olur. Belə ki, yüksək oksidləşmə dərəcəsinə müvafiq birləşmələr üçün kovalent-polyar rabitə xarakter olduğu halda, aşağı oksidləşmə dərəcəsinə uyğun birləşmələrdə ion rabitəsi üstünlük təşkil edir. Məsələn, manqan oksigenlə əsasən aşağıdakı oksidləri əmələ gətirir: MnO, MnO_2, MnO_3, Mn_2O_7. Bunlardan MnO - əsasi; MnO_3 və Mn_2O_7 turşu xarakterlidir. Aralıq oksidləşmə dərəcəsinə malik MnO_2 isə amfoter xassəlidir. MnO_3 və Mn_2O_7 müvafiq surətdə manqanat (H_2MnO_4) və permanqanat ($HMnO_4$) turşularının anhidridi olub, həm də qüvvətli oksidləşdiricilərdir.

Manqan havanın oksigeni ilə asan birləşir. Lakin metalın səthində əmələ gələn ilkin oksid təbəqəsi onu oksidləşmə prosesindən qoruyur. Belə qoruyucu təbəqə həmçinin manqana nitrat turşusunun təsiri zamanı əmələ gəlir. Manqan toz şəklində qızdırıldıqda suyu parçalayır. Onun turşularla qarşılıqlı təsiri daha asan baş verir. Manqan halogenlərlə bilavasitə reaksiyaya daxil olaraq, duz əmələ gətirir. O, qızdırıldıqda, digər qeyri-metallarla da birləşir.

İstehsal edilən manqanın əas hissəsi (90%-ə yaxın) metallurgiyada müxtəlif poladların alınmasında istifadə olunur. Manqanın birləşmələrindən ən böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edənləri MnO_2, $KMnO_4$, $MnSO_4$ və s.-dir. Manqanın böyük həddə müxtəlif oksidləşmə halında mövcud ola bilən çox az sayda elementlərdən biri olmasına baxmayaraq, bioloji sistemlərdə o yalnız bir oksidləşmə dərəcəsində (Mn^{+2}) iştirak edir. Manqanın canlı orqanizmdə rolu rəngarəngdir. O, müxtəlif oksidləşmə-reduksiya proseslərinə təsir göstərir, zülal mübadiləsinin intensiv getməsini təmin edir, qaraciyərdə qlikogen əmələ gəlməsini və hemoqlobin sintezini stimulə edir, insulinin aktivliyini yüksəldir, cinsi vəzilərin funksiyalarını artırır, bir sıra fermentləri aktivləşdirir, DNT-nin sintezini sürətləndirir.

Manqan orqanizmə bitki mənşəli qidalı maddələrin tərkibində daxil olur. Manqanın insan orqanizmində ümumi miqdarı $1 \cdot 10^{-5}$%-lə səciyyələnir. Orqanizmin bu elementə sutkalıq tələbatı 2 – 2,5 mq-dır. İnsan qanında manqan 0,002 – 0,003% mq tərtibində olur. Manqan, ən çox ağciyərdə, əzələlərdə, qaraciyərdə, baş beyində, böyrəklərdə, sümükdə olur. Manqanın bioloji rolu

olduqca böyükdür. O, fermentlər, hormonlar və vitaminlərin (B, F) orqanizmdəki işləri ilə bağlıdır. Manqan heyvanların orqanizmində askorbin turşularının sintezində iştirak edir, hüceyrələrin artmasına, bölünməsinə xüsusi təsir göstərir. Bir sıra heyvan və bitki orqanizmlərində manqan daha çox toplanır. Məsələn, pas göbələyi, dəniz otu və bəzi bakteriyalarda manqan bir neçə faiz təşkil edir. $KMnO_4$ qüvvətli oksidləşdirici xassəsinə görə tibbdə antiseptik vasitə kimi yaraların yuyulmasında, yanıqların müalicəsində və s. geniş tətbiq edilir. Lakin manqan və onun birləşmələrinin normadan artıqlığı orqanizmə, xüsusilə mərkəzi sinir sisteminə mənfi təsir göstərir.

Müəyyən edilmişdir ki, anemiya (qanazlığı) xəstəliklərinin müalicəsində manqandan istifadə edilməsi yaxşı nəticə verir.

Dəmirin kimyası, bioloji rolu və tibbdə tətbiqi. Dəmir, rutenium və osmium dövri sistemin VIII əlavə yarımqrupunun d^6-elementlərini əmələ gətirirlər. İnsanların dəmirlə tanışlığının və ondan əməli istifadəsinin tarixi çox böyükdür. Məlumdur ki, müasir arxeologiya insan cəmiyyətinin inkişaf tarixini daş, tunc və dəmir əsrlərinə ayırır. Müasir sivilizasiyanın bütün böyük nəaliyyətləri 3000 ildən artıq tarixə malik olan axırıncı dövrlə («dəmir əsri» ilə) bilavasitə əlaqədardır. Dəmir əsri hələ də davam edir və biz demək olar ki, onun mərkəzindəyik. Dəmir yer qabığında yayılmasına görə biogen metallar içərisində birinci, ümumən metallar içərisində alüminiumdan sonra ikinci və bütün elementlər içərisində isə dördüncü yeri tutmaqla, yer qabığının çəki ilə 5,1%-ni təşkil edir. Dəmir bütün yer kürəsinin isə kütləcə 39%-ni əmələ gətirir. Güman edilir ki, Yerin nüvəsi başlıca olaraq, dəmir və nikeldən ibarətdir. Lakin müasir insan bu nəhəng ehtiyatın yalnız az bir hissəsindən yəni yer səthində toplanmış dəmir filizlərindən istifadə edir. Meteoritlərin əsas tərkib hissəsinin dəmirdən təşkil olunması onun Günəş sistemində varlığını göstərir. Təbiətdə sərbəst şəkildə yalnız meteorit mənşəli dəmirə təsadüf edilir. Meteoritlərin tərkibində, adətən, 90% Fe, 8,5% Ni, 1%Co və başqa elementlər olur.

Dəmir yer qabığında 4 stabil izotop–Fe^{54} ,Fe^{56}, Fe^{57}, Fe^{58} şəklində yayılmışdır. Dəmirin bir neçə radioaktiv izotopları da (Fe^{52}, Fe^{53}, Fe^{55}, Fe^{59}, Fe^{61}) alınmışdır.

Dəmirin başlıca filiz mineralları aşağıdakılardır: maqnetit (və ya maqnitli dəmir daşı)Fe_3O_4, hematit (və ya qırmızı dəmir daşı) Fe_2O_3, limonit (və ya qonur dəmir daşı) $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$, siderit $FeCO_3$, pirit (və ya dəmir kolçedanı) FeS_2 və s.

Dəmir ali canlıların tənəffüs piqmenti olan hemoqlobinin tərkibinə də daxildir. Hər adamın qanında 2,4 – 2,6 q dəmir olur.

Dəmir, duzlarının suda məhlulunun elektrolizi, oksidinin hidrogenlə reduksiyası və ya dəmir karbonilin ($Fe(CO)_5$) termiki parçalanması nəticəsində alınır.

Təmiz dəmir ağ parlaq metaldır. Yüksək plastikliyə malikdir, yaxşı qaynaq olur. Dəmirin 4 allotropik şəkildəyişməsi (α-Fe, β-Fe, γ-Fe, δ-Fe) vardır. Dəmir orta dərəcədə kimyəvi aktivliyə malik elementdir. Quru hava şəraitində o özünü passiv aparır. Lakin nəm havada onun səthi sürətlə tərkibi təxminən $Fe_2O_3 \cdot H_2O$-ya müvafiq gələn maddə təbəqəsi ilə örtülür. Bu təbəqə qoruyucu xassəyə malik olmayaraq səthdən qopub tökülür və beləliklə də oksidləşmə prosesinin davamı üçün şərait yaranır, yəni dəmir tam paslanır.

Dəmir halogenlərlə, xalkogenlərlə, karbonla, azotla, borla, silisiumla müəyyən şəraitlərdə birləşərək, özünün +2 və +3 oksidləşmə dərəcələrinə müvafiq birləşmələrini əmələ gətirir. Dəmirin həmçinin iki cür hidroksidi $Fe(OH)_2$ və $Fe(OH)_3$ məlumdur. Dəmir oksidləşdirici turşularla (HNO_3 və qatı H_2SO_4) Fe^{3+} ionunun əmələ gəlməsinə kimi oksidləşir:

$$Fe + 4HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$

Dəmirin duzları ($FePO_4$, $Fe_3(PO_4)_2$, həmçinin sulfidləri müstəsna olmaqla) suda həll olur. Dəmir koordinasiya ədədi 6-ya bərabər olan kompleks birləşmələr əmələ gətirməyə güclü meyllidir: $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$ və s.

Kimyəvi təmiz şəkildə dəmirin tətbiqi məhduddur, çünki özünün mexaniki xassələrinə görə o, konstruksiya materiallarının qarşısında qoyulan bir sıra texniki tələbləri lazımınca ödəyə bilmir. Texnikada tutduğu mövqenin müəyyən edilməsində də həlledici rolu təmiz dəmir deyil, onun xəlitələri – çuqun və polad oynayır.

Dəmir ən vacib biogen elementlərdən biridir. Onun bioloji sistemlərdə aktiv iştirakı hələ çoxdan məlum olmuşdur. Həm də belə sistemlərdə ona Fe^{+2} və Fe^{+3} ionları şəklində təsadüf edilir. Hər iki oksidləşmə halında dəmir ionları üçün oktaedrik quruluşda kompleks əmələ gətirmək xarakterdir. İnsan bədənində dəmirin miqdarı 4 – 5 q-dır ki, bu da orqanizmdəki bütün digər biogen d-elementlərin ümümi miqdarından çoxdur. Bədənin dəmir ehtiyatının 65 – 75%-i hemoqlobinin ($C_{3032}O_{872}N_{780}S_8Fe_4$) tərkibində, 15%-i qaraciyər, dalaqda, sümük

iliyində və böyrəklərdə cəmlənmişdir. Qalan hissəsi isə zülal sintezində və plazmada oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında iştirak edir. İnsanın dəmirə sutkalıq tələbi 10 – 15 mq-dır. Dəmir insan orqanizminə əsasən bitki mənşəli qidalar və ətlə daxil olur. Göyərtilərdən cəfəri dəmirlə daha zəngindir. Qeyd etmək lazımdır ki, dəmirin məhz hansı məhsulun tərkibində olmasından asılı olaraq, mənimsənilmə dərəcəsi müxtəlifdir. Məsələn, dənli bitkilər və tərəvəzlərdə olan dəmirin cəmi 2 – 8%-i, ətdə və balıqda olan dəmirin isə 15 – 20%-i mənimsənilir. Orqanizmə qəbul edilən qidaların tərkibində dəmir lazımi miqdarda olmadıqda, ən əvvəl «depoda» olan ehtiyatdan istifadə edilir. Kişilərdə bu ehtiyat bütöv 1 q təşkil edir ki, bu da 2 – 3 ilə kifayət edə bilər. Qadınlarda isə nisbətən çox dəmir itkisi üzündən bu müddət təxminən üç dəfə az olur. Orqanizmdə başqa ehtiyat imkanları da vardır. Dəmir çatışmadıqda, orqanizm qaraciyərdə olan ehtiyatdan istifadə etməyə başlayır. Əgər qidalarla dəmir çox az miqdarda daxil olarsa, bu ehtiyat imkanları da tələbi ödəyə bilməz. Nəticədə dəmir çatışmamazlığı anemiyası xəstəliyi baş verir. Qida dəmiri mədə-bağırsaq traktında sorulur. Bu vaxt o, əvvəlcə yaxşı həll olan ikivalentli formaya və aşağı molekullu helat birləşmələrinə keçir ki, bunlar da mədə sekresiyası və askorbin turşusu təsiri altında sorula bilir.

Dəmirin canlı orqanizmdə ən mühüm, ən başlıca həyati əhəmiyyəti onun tənəffüs prosesində iştirakı ilə əlaqədardır, yəni dəmirə həyat aləmində ən vacib bioloji məsələlərdən biri – molekulyar oksigenin bədəndə ağciyərlərdən qan vasitəsilə hüceyrələrə daşınması və aktivləşdirilməsi həvalə olunmuşdur. Qana qırmızı rəng verən də dəmirdir. Qanda dəmir ikivalentli şəkildə olur və həm də o, ağciyərlərdə oksigen molekulunu özünə birləşdirdikdə, valentliyini dəyişmir, yəni həmin Fe^{+2} halında qalır. Lakin oksigen molekulunun hemin tərkibində dəmirə birləşmə mexanizmi hələlik axıra qədər öyrənilməmişdir.

Dəmir bitkilər üçün də vacib elementdir. O, protoplazmanın oksidləşmə proseslərində, bitkilərin tənəffüs prosesində və xlorofilin yaranmasında iştirak edir. Dəmirin tibbdə anemiyanın müalicəsində tətbiq tarixi nisbətən böyükdür. Son illər dəmirin radioaktiv izotopunun (Fe^{59}) köməyi ilə hemoqlobinin əmələ gəlmə mexanizmi öyrənilmişdir.

18. Kobaltın və molibdenin kimyası, bioloji rolu və tibbdə tətbiqi

Kobaltın kimyası, bioloji rolu və tibbdə tətbiqi. 3d-elementlərindən manqan və dəmirdən başqa kobalt da biogen elementlər qrupuna daxildir. Kobalt rodium və iridium ilə birlikdə dövri sistemin VIII əlavə yarımqrupunda ikinci üçlüyü (d^7-elementləri) təşkil edir. Kobalt dəmirə nisbətən təbiətdə çox az yayılmış elementdir. Yer qabığında onun miqdarı çəki ilə $5 \cdot 10^{-3}$% ilə səciyyələnir.

Təbiətdə kobalta sulfidli və arsenidli birləşmələr şəklində rast gəlinir: smaltin $CoAs_2$, kobalt-pirit CoS_2, lineit CoS_4, kobalt parıltısı CoAsS və s.

Metallik kobaltı almaq üçün onun sulfidi və ya arsenidi əvvəlcə oksidə çevrilir, sonra isə bu oksid reduksiya edilir. Təmiz kobaltı elektroliz üsulu ilə almaq olur.

Kobaltın kimyası dəmirin kimyasını xatırladır. Dəmir kimi kobaltın da $3d^5$ orbitalları kifayət dərəcədə davamlılığa malik olduğundan, onun üçün +2 və +3 oksidləşmə dərəcələri xarakterdir. Lakin kobaltın birləşmələrdə maksimal oksidləşmə dərəcəsi +4-ə bərabərdir. Kobaltın Co (II) və Co (III) duzları dəmirin müvafiq duzları kimi Cl^-, NH_3, H_2O, SCN^- və s. liqandlarla koordinasiya ədədi 6 olan kompleks birləşmələri çox asanlıqla əmələ gətirir. Ümumiyyətlə, kobalt d-elementləri içərisində ən çox kompleks birləşmələr əmələ gətirən nümayəndələrdən biridir.

İnsan orqanizminin normal həyat fəaliyyəti üçün kobalt çox vacib elementdir. Co (II) bəzi fermentləri, məsələn, karbohidraza və karbooksipeptidazanı aktivləşdirir. Kobalt insan orqanizmində patogen mikroorqanizmlərin inkişafını ləngidir, zülal, yağ, karbohidrat və minreal maddələrin mübadiləsinə təsir göstərir. Kobaltın insan orqanizmində ümumi miqdarı $1 \cdot 10^{-5}$%-dir. Kobalt ən çox qaraciyərdə, böyrəklərdə, mədəaltı vəzidə olur. Orqanizmin kobalta olan gündəlik tələbatı 0,05 – 0,1 mq təşkil edir.

Kobaltın insan orqanizminə göstərdiyi xidmət əsasən vitamin B_{12} ilə əlaqədardır. Bu vitamin (siankobalamin) Co^{2+} ionunun kompleksidir.

Vitamin B_{12} vitaminlərin ən mürəkkəbidir. O bütün digər vitaminlərdən tərkibində orqanizm üçün vacib olan mikroelement – kobaltı saxlaması ilə fərqlənir. B_{12} bitkilər və heyvanlar tərəfindən hasil olunmur, onu yalnız bəzi mikroorqanizmlər sintez edir. Sağlam adamın bu vitaminə gündəlik tələbatı çox

cüzi olub, 3 mkq-a yaxındır. Vitamin B_{12} molekul quruluşuna görə qan heminə oxşayır, lakin hemin kompleks əmələgətiricisi dəmir, vitamin B_{12}–ninki isə kobaltdır. Vitamin B_{12} canlı orqanizmdə hemoqlobinin sintezində iştirak edir və onun çatışmazlığı bədxassəli anemiyaya səbəb olur.

Vitamin B_{12} ilə ən zəngin qida məhsulu heyvan qaraciyəridir. İnsan orqanizminə vitamin B_{12} qidalardan bağırsaq divarları ilə sorulub daxil olur. Həm də belə mənimsəmə o halda baş verir ki, vitamin B_{12} bağırsaq yolunda həzm traktını keçərkən, mədə şirəsinin xlorid turşusu ilə rastlaşsın.

Kobalt canlı orqanizmdə geniş yayılmış C-C rabitəsinin əmələ gəlməsinə və ya qırılmasına cavabdeh olan elementdir. Məlum olmuşdur ki, kobaltdan başqa həyat elementlərinin heç biri bu məqsədlə yaramır.

Kobalt duzları azot mübadiləsinə təsir göstərir. Məsələn, orqanizmin toxumalarında zülalların toplanmasına səbəb olur. Əzələ zülalların sintezini artırır. Belə duzlar kiçik dozalarda (1 – 5 mq) qanda şəkəri aşağı salır. $CoSO_4$ orqanizmdə Ca və P-un mənimsənilməsinə müsbət təsir göstərir. Kobalt və manqan preparatları birlikdə damar, qaraciyər xəstəliklərində, epilepsiyada geniş tətbiq edilir.

Kobaltın $_{27}Co^{60}$ izotopu tibbdə bədxassəli şişlərin γ-şüalarla şüalandırılması yolu ilə parçalanmasında geniş istifadə olunur. Bu izotop nisbətən böyük yarımdağılma dövrünə malik olmaqla, güclü γ-şüalanma verir.

Molibdenin kimyası, bioloji rolu və tibbdə tətbiqi. Molibden biogen metalların ən ağırı, atom quruluşuna görə ən mürəkkəb və yer qabığında çox az yayılan nümayəndəsidir. O, elmin hazırki inkişaf səviyyəsinə müvafiq olaraq, orqanizm üçün vacib hesab edilən metalların atom kütləsinin artımı üzrə olan sırasında son həddi təşkil edir.

Molibden xrom və volframla birlikdə d^4-element olmaqla, dövri sistemin VI əlavə yarımqrupunu əmələ gətirir. Molibden yer qabığının kütləsinin 10^{-4}%-ni təşkil edir. Onun başlıca filizi molibdenitdir (MoS_2). Təbiətdə həmçinin molibdatlara ($PbMoO_4$, $MgMoO_4$, $CaMoO_4$) və molibditə (MoO_3) rast gəlinir.

Molibden kompakt halda gümüşü-ağ rəngli metaldır. Yüksək temperaturda döyülüb yayıla və dartılıb uzadıla bilir. Çətin əriyən metaldır. Molibden havanın oksigeni ilə yüksək temperaturda reaksiyaya girir. Qızdırıldıqda o, həmçinin xlorla birləşir. Molibdenin flüorla qarşılıqlı təsiri adətən otaq temperaturunda

baş verir. Molibden turşuların və qələvilərin təsirinə qarşı davamlıdır. Qatı nitrat və sulfat turşuları, həmçinin zərhəl molibdeni həll edir. Lakin bu zaman metalın səthi tezliklə passivləşir.

Molibden əsasən müxtəlif xəlitələrin, xüsusilə bərk və davamlı poladların istehsalında işlədilir. Belə poladlar başlıca olaraq zirehlərin hazırlanmasında tətbiq edilir. Molibdenin tantalla əmələ gətirdiyi xəlitəsindən kimyəvi qablar hazırlanır.

Molibdenin kimyası çox mürəkkəbdir. Bu xüsusilə onun böyük bir həddə müxtəlif oksidləşmə dərəcələrinə malik olması və yüksək kompleks birləşmə əmələ gətirmə qabiliyyəti ilə əlaqədardır. Lakin bioloji sistemlərdə molibdenin üç ionu – Mo^{3+}, Mo^{4+} və Mo^{5+} davamlıdır.

İnsan orqanizmində molibden $1 \cdot 10^{-5}$% təşkil edir. O, əsasən qaraciyərdə, böyrəklərdə, daxili sekresiya vəzilərində toplanır. Orqanizmin molibdenə sutkalıq tələbatı 0,15 – 0,3 mq-dır. Molibden bir sıra fermentlərin əvəzedilməz komponentidir. Hemoqlobinin sintezinə müsbət təsir göstərir. Molibden orqanizmdə bir sıra biokimyəvi oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında, o cümlədən, süddə və qaraciyərdə ksantin və purinin oksidləşməsində iştirak edir. Məhlulda oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında iştirak edən 5 və 6 valentli molibden tərkibində oksigendən (O_2) ibarət liqandlar olan okso-anion və ya anion – komplekslər şəklində olur. Molibden özünün digər mühüm biokimyəvi rolunu sərbəst atmosfer azotunu birləşmələrə çevirə bilən bitki və mikroorqanizmlərin tərkibinə daxil olmaqla yerinə yetirir. Azotun bütün aminturşuların tərkibinə daxil olması nəzərə alınarsa, molibdenin Yer üzündə həyatın mövcudluğunda həlledici rolu öz-özünə aydın olar.

Hər bir "biogen metalda" olduğu kimi molibdenin də insan orqanizmində özünəməxsus unikal funksiyaları vardır. Məsələn, molibden aldehidin əmələ gəlməsi və onun oksidləşməsi lazım gəldiyi mərhələlərdə spirtlərin emalı üçün əvəzedilməz rola malikdir. Əks təqdirdə aldehid orqanizmi zəhərləyə bilərdi.

Molibden heyvani orqanizmlərdəki bəzi fermentlərin tərkibinə də daxildir. O, purin əsaslarının sidik turşusuna oksidləşməsində iştirak edir. Yaxud onun ksantinoksidaza və aldehidoksidaza fermentləri bir çox heterotsiklik azotlu birləşmələrin, həmçinin aldehidlərin oksidləşməsində katalizator kimi iştirak edir.

Bununla belə qeyd etmək lazımdır ki, bir biogen element kimi molibdenin mühüm həyati əhəmiyyəti dəqiq müəyyən edilsə də, molibdenli fermentlərin quruluşu və funksiyaları haqqında hələlik az məlumat vardır. Bunun əsas səbəbi müvafiq fermentlərin quruluşlarının mürəkkəbliyi və onlarda molibdenin çox az miqdarda olması ilə əlaqədardır. Bunlar eyni zamanda 4 funksiyanı – reduksiya, oksidləşmə, elektron keçidi və enerjinin konservasiyasını həyata keçirən çox funksiyalı fermentlərə aiddir, həm də molibdenli komponent elektron nəqliyyatı zəncirinin komponentidir.

Məlumdur ki, molibden altı fermentin – aldehidoksidaza, nitrat reduktaza, nitrogenaza, sulfitoksidaza, ksantinoksidaza və ksantinhidrogenazanın mühüm tərkib hissəsidir.

Ksantinoksidaza ksantinin sidik turşusuna kimi oksidləşməsinə katalitik təsir göstərən fermentdir.

Tərkibində molibden olan fermentlərin molekul kütləsi 10^5 – 10^6 tərtibdə olur. Onların çoxundan hər zülal molekuluna iki molibden atomu düşür ki, bu da cəmi 10^{-2}% təşkil edir. Molibdenli zülalların tədqiqini çətinləşdirən səbəblərdən biri də elə budur.

19. Misin və sinkin kimyası, bioloji rolu və tibbdə tətbiqi

Misin kimyası, bioloji rolu və tibbdə tətbiqi. Biogen elementlər qrupuna 3d-elementlərdən manqan, dəmir və kobaltdan başqa mis də daxildir. Mis d^9-elementlərdən biri olub, dövri sistemdə I qrupun əlavə yarımqrupuna aiddir. d^9-elementləri atomun normal halına uyğun gələn +1 oksidləşmə dərəcəsindən başqa, onun həyəcanlı halına müvafiq olan +2 və ya +3 oksidləşmə dərəcələrinə də malikdir. Beləliklə, dövri sistemdə yeganə bir hal, yəni elementin oksidləşmə dərəcəsinin onun yerləşdiyi qrupun nömrəsindən artıq olması müşahidə edilir.

Mis insanların öz şüurlu əmək fəaliyyətində istifadə etdikləri ilk elementlərdən biridir. Onun bəşəriyyətin maddi-mədəniyyət tarixindəki rolu mis və tunc əsri ilə bilavasitə əlaqədardır. Texnikanın hazırki inkişaf mərhələsində də misin əhəmiyyəti böyükdür. Misə təbiətdə həm sərbəst (indiyə kimi tapılan sərbəst mis parçasının ən böyüyünün ağırlığı 420 ton olmuşdur), həm də birləşmələr şəklində rast gəlinir. Sərbəst mis oktaedrik və kubik kristallardan ibarətdir. Mis yer qabığının kütləsinin $1 \cdot 10^{-2}$%-ni təşkil edir. Misin başlıca təbii birləşmələri mis kolçedanı $CuFeS_2$, mis parıltısı Cu_2S, kuprit Cu_2O, malaxit $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ və ya $(CuOH)_2CO_3$ və s.-dir.

Mis xüsusilə elektrik məftillərinin və kabellərin hazırlanmasında işlədilir. Mis həmçinin xəlitələr (tunc – qalay ilə xəlitəsi, bürünc – sink ilə xəlitəsi, melxior – nikel ilə xəlitəsi və s.) şəklində müxtəlif cihazların, qurğuların hazırlanmasında geniş tətbiq edilir. Müxtəlif ölkələrdə metal pulların hazırlanmasında çox vaxt misin xəlitələrindən istifadə edilir.

Mis xarakter qırmızımtıl rəngli yumşaq metaldır. Ərimə və qaynama temperaturları, xüsusilə plastikliyi yüksəkdir. Elektrik və istilik keçiriciliyinə görə yalnız gümüşdən geri qalır.

Mis kimyəvi passiv metaldır. O, yalnız halogenlərlə nisbətən asan birləşir. Onun kükürd və selenlə bilavasitə birləşmə meyli də nisbətən güclüdür. Mis hidrogen, azot və karbonla bilavasitə birləşmir. Adi şəraitdə quru havada misin oksidləşməsi müşahidə edilmir, lakin nəm havada misin səthində tədricən əsasi mis2-karbonatın göy rəngli örtüyü əmələ gəlir:

$$2Cu + O_2 + H_2O + CO_2 \rightarrow (CuOH)_2CO_3$$

Mis elementlərin fəallıq sırasında hidrogendən sonra yerləşdiyi üçün onun yalnız oksidləşdirici turşularda həll olması, başqa sözlə oksidləşməsi turşunun hidrogeni deyil, anionu hesabına gedir.

$2HNO_{3(qatı)} + Cu + 2HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$

$H_2SO_{4(qatı)} + Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$

Mis üçün üç oksidləşmə dərəcəsi (+1, +2, +3) mümkün olduğundan, o müvafiq surətdə üç əsas üzrə birləşmə əmələ gətirə bilir. Lakin onun +2 oksidləşmə dərəcəsinə müvafiq gələn birləşmələri daha davamlıdır. Cu^+ ionu üçün daha xarakter koordinasiya ədədi 2 və 4-dür ki, bu da rabitənin xətti (sp-hibridləşmə əsasında) və tetraedrik (sp^3-hibridləşmə əsasında) fəza yerləşməsinə müvafiq gəlir: Cu_2O, CuCl, $[Cu(CN)_4]^{3-}$ və s.

Cu^{2+} ionunun birləşmələrdə koordinasiya ədədi əsasən 4-ə bərabər olur. Onun üçün kation, həm də anion komplekslər əmələ gətirmə xarakterdir: $[Cu(NH_3)]_4^{2+}$, $[CuCl_4]^{2-}$, $[Cu(CN)_4]^{2-}$ və s. Cu^{2+} ionu üçün əsasi duzlar əmələgətirmə də xarakterdir: $CuCO_3 \cdot 3Cu(OH)_2$; $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$; $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ və s. +3 oksidləşmə dərəcəsi mis üçün xarakter deyil, lakin Cu^{+3} ionunun bir sıra nisbətən davamlı birləşmələri məlumdur: Cu_2O_3, $KCuO_2$, $K_3[CuF_6]$

Misin həyati funksiyaları rəngarəng və olduqca vacibdir. O, orqanizmdə gedən bir çox oksidləşmə-reduksiya proseslərində əsasən katalizator kimi iştirak edir. Məsələn, Cu^{2+} biokatalizatorun tərkibində insan orqanizmində toplanan və həyat üçün zərərli olan H_2O_2-nin parçalanmasını, $CuSO_4$-ün tərkibindəki Cu^{+2}-ə nisbətən milyona dəfə çox sürətləndirir.

Ümumiyyətlə, mis canlı aləmin oksidləşmə-reduksiya proseslərində iştirakının həcminə görə təkcə dəmirdən geri qalır.

Orqanizmdə mis xüsusilə metal-üzvi birləşmələr şəklində bir sıra fermentlərin, vitaminlərin, hormonların və digər bioloji aktiv maddələrin tərkibinə daxil olur. Mis insulinin, cinsi vəzilərin inkişafını və funksiyasını stimulə edir və hipofiz hormonlarının təsirini sürətləndirir. Misin orqanizmə qida ilə lazımi dərəcədə daxil olmaması qanazlığına, hemoqlobinin az olmasına (mis hemoqlobinin sintezi prosesini sürətləndirir), ümumi zəifliyə və s. gətirib çıxarır. Mis başlıca olaraq, süddə olur. Molyuskalarda misin nisbi miqdarı daha çoxdur. Mis əsasən qaraciyərdə dalaqda yığılır. İnsana mis sutkada 2 mq hesabı

ilə lazımdır. Ümumiyyətlə, mis insan orqanizmində $1 \cdot 10^{-4}$% təşkil edir. Orqanizmdə misin çatışmazlığı maddələr mübadiləsini pozur.

Mis bir çox xərçəngəbənzər heyvanların qanında (insan qanında dəmir olduğu kimi) oksigen daşıyıcısı olmaqla, çox mühüm rol oynayır. Mis duzları orqanizmin böyüməsinə, inkişafına və zülalların, hemoqlobinin sintezinə, eritrositlərin əmələ gəlməsinə müsbət təsir göstərir. Maraqlıdır ki, bəd xassəli şiş hüceyrələrində misin miqdarı az olur. Buna əsasən tibbdə misin birləşmələri şişlərin müalicəsində tətbiq edilir. Limon turşusunun mis duzu göz xəstəliklərinin (traxomanın) müalicəsində tətbiq edilən məlhəmin tərkibinə daxil olur. Fosforla zəhərlənmə hallarında daxilə 2%-li mis sulfat məhlulu qəbul edilir. Bunlarla bərabər qeyd etmək lazımdır ki, mis birləşmələri insan orqanizmi üçün adətən zəhərlidir.

Sinkin kimyası, bioloji rolu və tibbdə tətbiqi. 3d-biogen elementləri sink elementi ilə tamamlanır. Ümumiyyətlə, bu sırada Mn, Fe, Co, Cu və Zn olmaqla, beş biogen element yerləşir.

Sink kadmium və civə ilə birlikdə d^{10}-element olmaqla, dövri sistemin II əlavə yarımqrupunu əmələ gətirir.

Sink yer qabığında yalnız birləşmələr şəklində yayılmasına baxmayaraq, insanlara qədimdən məlum olmuşdur. Bu, onun birləşmələrinin yayılma xarakteri və sinkin filizlərindən asan çıxarılması ilə əlaqədardır. Sinkin yer qabığında miqdarı $2 \cdot 10^{-2}$-dir. Sinkin başlıca mineralları sfalerit ZnS, qalmey $ZnCO_3$, sinkit ZnO, sink şpineli $ZnAlO_4$, villemit Zn_2SiO_4 və s.dir. Bu filizlərdə sinki adətən az miqdarda kadmium müşayiət edir. Bunlardan sink üçün sənaye əhəmiyyətli filizlər onun sulfidi və karbonatıdır. Sinkin həmin birləşmələrdən alınması üçün onlar əvvəlcə oksid şəklinə keçirilir, sonra isə kömürlə reduksiya olunur.

$$2ZnS + 3O_2 \longrightarrow 2ZnO + 2SO_2 \qquad ZnO + C \longrightarrow Zn + CO$$

İstehsal edilən sinkin əksər hissəsi sink lövhələrin hazırlanmasına, polad əşyaların sinklənməsinə, müxtəlif xəlitələrin (bürünc – 40%Zn, 60%Cu, tompak – 10%, 90%Cu, neyzilber – 20%Zn, 65%Cu, 15%Ni və s.) hazırlanmasına sərf edilir.

Sink gümüşü-ağ rəngli metaldır, lakin nəm havada tədricən oksid təbəqəsi ilə örtülərək, parlaqlığını itirir.

Sink kimyəvi aktiv metaldır. O, halogenlər, oksigen, kükürd, selen və fosforla bilavasitə birləşir, müxtəlif metallarla praktiki əhəmiyyəti olan çoxlu xəlitələr əmələ gətirir.

Sink-üzvi birləşmələr ümumiyyətlə sintez edilən metal-üzvi birləşmələrin ilk nümayəndələri olmaqla, kimyanın bu vacib sahəsinin yaranmasında böyük tarixi rol oynamışdır.

Sink özünün bioloji rolu baxımından çox maraqlı və əvəzedilməz elementdir. Sinkə bütün canlıların orqanizmində rast gəlinir. İnsan orqanizmində sinkin miqdarı $1 \cdot 10^{-3}$% təşkil edir. O, insana sutkada 12 – 16 mq dozasında vacibdir. İnsan orqanizmində gözün tor qişası, süd vəziləri, dişlər (0,02%), əsəb toxumaları və qaraciyər sinklə daha zəngindir. Bir sıra balıq-qulaqlarının külündə 10 – 15%-ə qədər sink olur. Bəzi bitkilərdə sinkin miqdarı daha çoxdur. Məsələn, bənövşədə sink 0,05%, bağayarpağında isə 0,02%-dir.

Sink orqanizmin oksidləşmə-reduksiya proseslərində aktiv iştirak edir, hipofizin, cinsi və mədəaltı vəzilərin funksiyalarına, zülal mübadiləsinə təsir göstərir.

Məlumdur ki, orqanizmin metal ionlarının biokimyəvi proseslərdə vacib işlərindən birinin atomlar arası rabitələrin qırılması təşkil edir. Zn^{2+} ionu da bu sahədə xüsusilə karbon və oksigen atomları arasında olan rabitələri qırmaqda böyük məharətə malikdir. Bununla əlaqədar olaraq, sink orqanizmdə bir çox üzvi maddələrin parçalanma reaksiyalarında, hidroliz reaksiyalarında iştirak edir. Həm də o peptidlərin hidrolizində əvəzolunmazdır. Yalnız sink bu birləşmələr üçün xarakter olan karbon və azot atomları arasındakı rabitələri qırmaq xüsusiyyətinə malikdir. Sinkin hidrolitik aktivliyi onun kovalent rabitə yaratmaq sahəsindəki yüksək xassəsinə əsaslanır. Sink nəinki oksigen və azot atomlarını, hətta kükürd atomlarını da özü ilə birləşməyə məcbur edə bilər.

Müəyyən edilmişdir ki, bəzi metal ionları biomolekulların parçalanması zamanı müəyyən atomlararası rabitələri qırdığı kimi, biosintez prosesində həmin rabitələrin yaranmasında da iştirak edir. Məsələn, Zn^{2+} ionu karbonu azotla birləşdirən peptid rabitələrinin əmələ gəlməsi üçün vacibdir. Məhz bu rabitələrin yaranması ilə əlaqədar olaraq, aminturşulardan zülal molekulları təşkil olunur. Elə buna görə də hüceyrələrin intensiv bölünməsi baş verən sahələrdə sinkin

nisbətən yüksək qatılığı müşahidə olunur. Həmin yerlərdə bu metalın çatışmazlığı isə bu inkişafı ləngidir.

Sink endokrin sistemlər üçün də vacibdir. O, qanyaradıcı xassəyə malikdir. Tənəffüs prosesini tənzim edən fermentlərin tərkibinə daxildir. Bir sıra onurğasız heyvanlarda sink, dəmirin onurğalı heyvanların qanında oynadığı vacib rolu oynayır. İnsan orqanizminə sink həm bitki, həm də heyvani qidalarla daxil olur. Hesab edilir ki, uzaq keçmişdə Avropa əhalisi içərisində geniş yayılmış alçaq boyluluq orada sinkin çatışmazlığı ilə əlaqədar olmuşdur.

20. VII A qrup elementlərinin kimyası, bioloji rolu və tibbdə tətbiqi

Dövri sistemin VIIA qrupu öz tərkibinə tipik elementlər olan flüor və xlordan başqa brom və manqan yarımqrupu elementlərini daxil edir. Tipik elementlər - flüor, xlor və brom yarımqrup elementlərinin xarici elektron təbəqələrinin tamamlanmasına 1 elektron çatmadığından bu elementlər tipik qeyri-metallardır. Flüor dövri sistemin ən yüksək nisbi elektromənfiliyə malik elementidir. Xlor və brom bu baxımdan azotla müqayisə olunduğu halda, yod elektromənfiliyinə görə kükürdə yaxındır. VII A qrup elementləri halogenlər adlandırılır (duz əmələ gətirən) və bu isə onların əksər metallarla əmələ gətirdiyi birləşmələrin tipik duz ($NaCl, KI, MgBr_2, CaCl_2$ və s.) olması ilə əlaqədardır. Halogenlərdən hər biri öz dövründə təsirsiz, yaxud nəcib qazlardan əvvəl yerləşdiyindən, onlar yerləşdiyi dövrün ən elektromənfi elementidirlər. Onların xarici elektron örtüyünün tamamlanması üçün 1 elektron çatmır. Məhz buna görə də onlar üçün elektron birləşdirmək daha xarakterikdir. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, sıra nömrəsi artdıqca halogenlərin qeyri-metallıq xassələri zəifləyir və uyğun olaraq metallıq xassələri güclənir. Bu özünü ionlaşma potensiallarının, NEM və standart – redoks potensiallarının azalmasında göstərir. Artıq yod özünü yumşaq oksidləşdirici kimi aparır, metal parıltısına malik bərk maddə olaraq, zəif amfoter xassələr göstərir. Flüor ən yüksək elektromənfiliyə malik element kimi və elektron formulunda d-yarımsəviyyəsi olmadığından birləşmələrində yalnız (-1) oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Digər halogenlərin də (-1) oksidləşmə dərəcəsi göstərməsinə baxmayaraq, onlar üçün -1; +3;+5; +7 oksidləşmə dərəcələri də mümkündür. Bununla da onlar flüordan çox fərqlənirlər. Astat göstərilən oksidləşmə dərəcələrinin hamısına uyğun gələn birləşmələr əmələ gətirir. Halogenlərin elektron quruluşlarını nəzərdən keçirdikdə aydın görünür ki, özünə elektron birləşdirmə tendensiyası onların kimyəvi xassələrinə əsaslı surətdə təsir edir. Bu elementlər fərdi olaraq öz aralarında yalnız bir kovalent əlaqə yaradaraq yeganə Hal_2 formasında mövcud olur. Yüksək elektromənfiliyə malik olmaları səbəbindən və oktet quruluşunun tamamlanmasına doğru yönələn imkanlar bu elemetlərin təkcə qeyri-polyar əlaqəli Hal_2 molekullarını deyil, eyni zamanda digər elementlərlə polyar kovalent və ion tipli molekullar əmələ gətirməsinə

səbəb olur. Belə birləşmələrin yaranma reaksiyaları bir qayda olaraq ekzotermik proseslərdir. Halogenlərin sulu məhlulda oksidləşmə imkanları haqqında mülahizələri onların standart redoks potensiallarının qiymətlərinə əsasən yürütmək olar:

$$0{,}5\ Cl_{2(q)} + e^- = Cl^-_{(məh)}\ E^0 = 2{,}86\ V$$

$$0{,}5Cl_{2(q)} + e- = Cl^-(məh)\ E^0 = 1{,}36sV$$

$$0{,}5Br_{2(m)} + e^- = Br^-_{(məh)}\ E^0 = 1{,}09\ V$$

$$0{,}5I_{2(b)} + e^- = I^-_{(məh)}\ E^0 = 0{,}54\ V$$

Standart redoks potensiallarının E^0 müqayisəsindən aydın görünür ki, flüordan yoda getdikcə oksidləşdirici xassələr zəifləyir, reduksiyaedici xassələr isə güclənir. Halogenlər öz aralarında halogenlərarası (interhalogenidlər) adlanan birləşmələr əmələ gətirirlər. Molekulyar quruluşlu halogenlərarası birləşmələr XY, XY_3, XY_5, XY_7 formuluna malikdirlər. Bu birləşmələrdə daha ağır və elektromənfiliyi az olan X halogen atomu birləşmənin mərkəzi atomudur. Nisbətən az yayılmış elementlər sırasına daxil olan halogenlərin miqdarı flüordan yoda getdikcə azalır. Yüksək fəallığa malik elementlər kimi yalnız birləşmələr şəklində rast gəlinirlər. Onlar həm minerallar əmələ gətirir və həm də ion şəklində okean, dəniz, şor göl, mineral su mənbələrinin tərkibinə daxil olurlar. Brom və yodun fərdi yataqları yoxdur. Onlar əsasən dəniz və neft yataqlarına yaxın yerləşən yeraltı suların tərkibinə daxil olurlar. Astat təbiətdə rast gəlinmir. Süni elementdir, ən uzunömürlü izotopunun ^{210}At yarımparçalanma dövrü 8,3 saatdır. İlk baxışdan bioloji roluna görə heç bir xüsusi əhəmiyyət kəsb etməyən elementlərin də canlı orqanizmlər üçün müəyyən əvəzolunmaz funksiyaları mövcuddur. Bu baxımdan halogenlər qrupuna aid olan elementlər çox maraqlıdır.

İnsanın həyat fəaliyyətinin normal gedişi üçün orqanizmdə müəyyən miqdar flüorun olması vacibdir. O, CaF_2 şəklində sümüyə, dişin minasına sərtlik verir. Dişin tərkibində flüorun miqdarı 0,02%-ə çatır. Az miqdarda flüor beyində, qaraciyərdə, böyrəklərdə və qanda olur. Orqanizmə flüor içməli su ilə daxil olur. Suda flüorun miqdarı kifayət qədər olmadıqda dişin mina təbəqəsində onun yerini hidroksil qrupu tutur və buna görə də dişin mina

təbəqəsinin möhkəmliyi kəskin surətdə azalaraq, dişin xarab olmasına- kariyesə səbəb olur. Bununla bərabər orqanizmdə flüorun artıq miqdarı dişə dağıdıcı təsir göstərir və toxumalarda kalsium birləşmələrinin çökməsini təmin edir. Bu isə qan damarlarının kövrəkliyini artıraraq güclü qanaxmanın baş verməsinə səbəb olur.

Xlor fizioloji aktiv elementlər sırasına aiddir. İnsan orqanizmində Cl-ionun miqdarı ~ 0,25%-dir. Xlor orqanizmdə baş verən biokimyəvi çevrilmələrdə iştirak edərək bəzi fermentləri aktivləşdirir. Xlor mikroorqanizmlərə güclü toksikoloji təsir göstərdiyindən, ondan təbabətdə, içməli suyun təmizlənməsində dezinfeksiyaedici maddə kimi istifadə edilir. Xlorun artıq miqdarı tiosulfat ilə neytrallaşdırılır:

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 5HCl$$

Xlor zəhərli qazdır. Onun az miqdarları belə selikli qişaya şiddətli təsir göstərir.

Xlorun mühüm birləşməsi olan NaCl insan orqanizmi üçün zəruri birləşmədir. İnsan orqanizmində təxminən 200 qrama qədər NaCl vardır. Quruda yaşayan heyvanların qanında NaCl və xlorun digər birləşmələrinin nisbəti, onların dəniz suyunda olan nisbətinə yaxındır.

HCl yeganə qeyri-üzvi turşudur ki, insanın mədə şirəsinin tərkibinə sərbəst halda (0,3%-li) daxildir. Xlorid turşusunun köməyi ilə pepsin fermenti aktiv formaya keçir. Onun ikinci funksiyası, mədəyə daxil olan bakteriyaları məhv etməsidir. Qaz halında HCl tənəffüs yollarına dağıdıcı təsir göstərir. Bu qüvvətli turşunun mədənin selikli qişa vəzilərinin köməyi ilə neytral qandan ayırma mexanizmi hələ də bəlli deyil. Xlor ionu qan plazmasının və şirəsinin tərkibinə daxil olan əsas aniondur.

Bromidlər, dəniz suyu və minerallarda xloridlərlə birgə mövcud olur. Dəniz suyunun tərkibində təxminən 0,006% qədər brom vardır. Brom insan orqanizminin ayrı-ayrı üzv və toxumalarında, o cümlədən nisbətən artıq miqdarda böyrəküstü vəzilərdə və sinir sistemində paylanmışdır. Əsrlər boyu toplanmış məlumatlar əsasında söyləmək olar ki, az miqdarda brom dərman, çox miqdarda isə zəhərdir.

Bromun KBr, NaBr, $CaBr_2$ kimi birləşmələri təbabətdə bir sıra xəstəliklərin, xüsusilə də əsəb sisteminin müalicəsində geniş tətbiq edilir. Brom eyni

zamanda ürək, qan-damar, epilepsiya xəstəliklərinin, uzun sürən yaraların müalicəsində də istifadə olunur.

Brom-üzvi maddələr yuxugətirici maddələr kimi təbabətdə geniş tətbiq sahəsinə malikdir. Qüvvətli boğucu təsirə malik olan brom buxarları, maye halında dəridə güclü yanıqlar əmələ gətirir.

Qeyd etmək lazımdır ki, dəniz yosunları dəniz suyunda az miqdarla mövcud olan yodu çıxararaq, öz tərkibində toplamaq qabiliyyətinə malikdirlər.

Həmin xüsusiyyət heyvanat aləminin orqanizmlərinə də məxsusdur. Onlar yodun izlərini su və qida maddələrindən alaraq özlərində toplayırlar. Belə ki, yod əsasən qalxanvari vəzidə tireoqlobumin zülalının tərkibinə daxil olur. Bu maddənin parçalanması zamanı əmələ gələn, aminturşular sinfinə daxil olan qalxanvari vəzinin əmələ gətirdiyi tireoqlobulin, orqanizmin normal fəaliyyəti üçün vacib olan maddədir. Bu maddə orqanizmdə assimilyasiya prosesinə təkan verir.

Orqanizmdə yodun çatışmamazlığı qalxanvari vəzin böyüməsinə, sonradan isə zob xəstəliyinin meydana çıxmasına, maddələr mübadiləsinin pozulmasına səbəb olur. Bu xəstəliyə dağ rayonlarında və dənizdən uzaq yerlərdə yaşayan insanlarda tez-tez rast gəlinir.

Bununla mübarizə məqsədi ilə profilaktik məqsədlə xörək duzuna az miqdarda yodidlər, əsasən KI əlavə edilir. Şərqdə, xüsusilə də Çində zob xəstəliyinin müalicəsində dəniz yosunlarından istifadə edilir.

Yod mikroblara güclü təsir göstərir. Buna əsasən yodun 5 – 10%-li spirtdə məhlulundan tibbdə yaraların dezinfeksiyasında istifadə edilir. Bu məqsədlə yodun başqa birləşmələri, məsələn, yodoform CHJ_3 da işlədilir. Bəzən, məsələn, alkaloidlər ilə zəhərlənmə hallarında yodun spirtdə məhlulunu az miqdarda orqanizmə daxil etmək məsləhət görülür. Çox miqdarda yod buxarı ilə tənəffüs etdikdə, xlor və bromda olduğu kimi tənəffüs yollarının qıcıqlanması baş verir.

21. Bioloji əhəmiyyətli digər kimyəvi elementlər

Elmin hazırki inkişaf səviyyəsi ilə müəyyən edilmişdir ki, 16 kimyəvi element (H, C, N, O, Na, Mg, P, S, K, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo) istər orqanizmin maddi əsasının təşkilində və istərsə də onda cərəyan edən müxtəlif həyat proseslərinin təminində oynadıqları həlledici rol ilə fərqlənir. Bu da son illərdə elmə «orqanogen elementlər» (orqanizmin maddi kütləsini yaradan elementlər – O, C, H, N, S, P) və «biogen elementlər» (orqanizmdə həyat proseslərini idarə edən elementlər – Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo) kimi yeni anlayışların elmə daxil edilməsinə səbəb olmuşdur.

İnsan orqanizminin ən ali maddi varlıq forması, nümunəvi bioloji tamlığı məhz tarixən müəyyənləşmiş 70-ə yaxın kimyəvi elementin birgə fəaliyyəti ilə təmin edilmişdir. Buradan da orqanizm binasının qurulmasında həmin elementlərin hamısı elementar bioinşaat materialı, sadə quruluş vahidi kimi bu və ya digər dərəcədə iştirak edir. Hətta bioloji əhəmiyyətinə görə müqayisədə adi sayılan bu elementlər içərisində elələri vardır ki, onlar həyati funksiyalarının bir çox cəhətlərinə görə orqanogen və biogen elementlərdən heç də geri qalmır.

Selen yer qabığında olduğu kimi, insan orqanizmində də kükürdü müşayiət edir. Lakin onun bioloji rolu hələlik tam aydınlaşdırılmamışdır. Son illərdə selenin gözdə olmasına və görmə prosesində mühüm rol oynamasına dair ilk məlumatlar əldə edilmişdir. Selen müxtəlif dəri xəstəliklərinin müalicəsində işlədilən məlhəmlərin tərkibinə daxil olur: piy vəzilərinin funksiyasının pozulması ilə əlaqədar bir sıra xəstəliklərin baş verməsi zamanı tərkibində kükürd və selen olan sabunlardan istifadə edilir. Belə sabunlar piy vəzilərinin fəaliyyətini yaxşılaşdırmaqla bərabər, başda kəpək əmələ gəlməsinin qarşısını alır və saçı bərkidir. Na_2SeO_3 bağçılıqda ən yararlı insektisid kimi tətbiq edilir. Onun duru məhlulu müxtəlif növ çiçəklərin yetişməsini sürətləndirir. H_2SeO_4 kənd təsərrüfatı zərərvericilərinə qarşı mübarizədə istifadə edilir. Lakin selen artıq dozalarda orqanizmə toksiki təsir göstərir. Onun torpaq və ya bitkilərdə nisbətən çoxluğu heyvanlarda alkalioz xəstəliyinə səbəb olur. Bu xəstəliyə tutulan heyvanların tükü tökülür.

Selen birləşmələrindən xüsusilə H_2Se, H_2SeO_3 və H_2SeO_4 turşularının qələvi metallarla əmələ gətirdiyi duzlar qüvvətli zəhərləyicidir. Bu birləşmələrlə zəhərlənmənin əlamətləri arsenlə zəhərlənməni xatırladır.

Arsenə az miqdarda bütün canlılarda rast gəlinir. Maraqlıdır ki, suda yaşayan canlılarda onun miqdarı quruda yaşayanlara nisbətən bir neçə dəfə çox olur. Arsen mikrodozalarda insan orqanizminin hüceyrələri tərəfindən mənimsənilir. Arsen qanda, toxumalarda və bizi üzvlərdə, xüsusilə qaraciyərdə yığılır. Tüklərdə də arseni özündə toplamaq qabiliyyəti vardır.

Alimlərin fikrincə arsenin orqanizmdəki əsas funksiyası zərərverici mikrobların təsirinə qarşı onun müqavimətini artırmaqdan ibarətdir. Lakin onun hüceyrə və toxumalarda mübadiləni yaxşılaşdırması və beləliklə də ümumi tonuslaşdırıcı təsiri müəyyən edilmişdir. Bundan başqa güman edilir ki, arsen inkişaf stimulyatorudur. Ümumiyyətlə, arsenin bioloji rolu hələlik ətraflı öyrənilməmişdir.

Arsen birləşmələri kiçik dozalarda tibbdə bir sıra müalicəvi məqsədlərlə tətbiq edilir. Bu sahədə H_3AsO_3 diş müalicəsi zamanı sinirin öldürülməsində geniş tətbiqi xüsusən qeyd edilməlidir. Müəyyən edilmişdir ki, As_2O_3 və $KasO_2$ qanyaranma prosesini gücləndirir. Arsen birləşmələrindən həmçinin sifilis, tif, yuxusuzluq və s. xəstəliklərin müalicəsində istifadə edilir. Suda həll olmadığı üçün saf arsen zəhərli deyildir. Lakin onun birləşmələri çox zəhərlidir.

AsH_3 arsen birləşmələri içərisində ən zəhərli maddədir. Litrində 0,00005 q AsH_3 olan hava ilə yarım saat tənəffüs etmək ölümlə nəticələnir. AsH_3-ün təsir mexanizmi onun katalaza molekullarını təsirdən salaraq, qanda məhvedici təsir göstərən H_2O_2-nin yığılması ilə izah edilir. Arsenin kəskin zəhərlənmə verən digər birləşmələri As_2O_3, $(C_6H_5)_2AsCl$, $(C_6H_5)_2AsCN$ və s.-dir. Məlum olduğu kimi, orqanizm üçün əsasən üçvalentli arsen birləşmələri zəhərlidir. Lakin beşvalentli arsen orqanizmdə asanlıqla üçvalentli hala keçdiyindən, onun beşvalentli birləşmələri də zəhərlidir.

Arsen ilə zəhərlənmənin əlamətləri qusma, qarın boşluğunda güclü ağrı, qıcolma, iflic və s.-dir. Arsenlə zəhərlənməyə qarşı ən əlverişli tədbir süd içməkdir. Südün əsas zülalı sayılan kazein arsenlə həll olmayan və beləliklə də sorulub, qana keçməyən birləşmə əmələ gətirir.

Silisiuma orqanizmdə bütün üzv və toxumaların tərkibində rast gəlinir. O birləşmə şəklində əsasən mədəaltı vəzidə birləşdirici toxumalarda, tükdə və lələkdə toplanır. Silisium insan gözünün şüşə təbəqəsində daha çox olur. Silisium müəyyən dərəcədə bitki və heyvanlarda da rast gəlinir. Bitkilərdə

silisium əsasən gövdədə yığılaraq, onun mexaniki davamlılığını yüksəldir. Quşlar yumurtanın möhkəm qabıq hissəsini silisiumsuz yarada bilmir.

Son illər müəyyən edilmişdir ki, silisiumun birləşmələri olan seolitlər mədədə müxtəlif qazların, zəhərləyici təsirli maddələrin uducusu və hətta maddələr mübadiləsini nizama salan vasitə kimi tibbdə böyük perspektivə malikdir.

Bor canlı orqanizmin mikroelementləri qrupuna daxildir. İnsan orqanizmində onun miqdarı $1 \cdot 10^{-3}$% təşkil edir. Bor özünün neytronları udmaq qabiliyyəti ilə əlaqədar olaraq, tibbdə bioloji müdafiə vasitələrinin hazırlanmasında istifadə edilir. Borat turşusunun 1 – 2%-li suda məhlullarının tibbdə tətbiqi onun dezinfeksiyaedici xassəsinə əsaslanır. O həmçinin müxtəlif sürtgü yağlarının tərkibinə daxil olur. Boraks tibbdə zəif əsasi maddə kimi tətbiq edilir. Bu, onun suda məhlulda hidrolizə uğrayaraq, zəif əsasi mühit yaratması ilə əlaqədardır:

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightarrow 2NaOH + 4H_3BO_3$$

Alüminium mikroelementlər qrupuna daxildir. Canlı orqanizmdə onun miqdarı $5 \cdot 10^{-3}$% təşkil edir. Alüminium preparatları tibbdə büzüşdürücü, quruducu və qismən də antimikrob təsirə malik maddə kimi tətbiq edilir. Alüminium zəylərinin $Me^{+}Al(SO_4)_2$ 0,5 – 1%-li məhlulları dəridə selikli qişaların iltihabı prosesləri zamanı qarqara etmək, islatmaq və yumaq üçün tətbiq edilir. Zəyin nisbətən qatı məhlulları yandırıcı təsirə malikdir.

Əsasi alüminium-asetat $Al_2(OH)_3(CH_3COO)_3$ duzunun 8%-li məhlulu durulaşdırılmış şəkildə yumaq, islatmaq və kompres üçün işlədilir.

Stronsium kalsiumun analoqu kimi orqanizmdə maddələr mübadiləsində aktiv iştirak edir. O, kalsiumla birlikdə əsasən sümük toxumalarında yığılır.

Bir sıra dəniz heyvanları stronsiumu dəniz suyundan böyük miqdarda mənimsəyir. Məsələn, skeleti tamamilə $SrSO_4$-dən ibarət olan dəniz heyvanları məlumdur.

Sr^{90} izotopu və onun radioaktiv dağılması zamanı əmələ gələn ittrium izotopu Y^{90} β-hissəciklər şüalandırır. Bu izotoplar sümük toxumalarına, xüsusilə kəllə sümüyünə dağıdıcı təsir göstərir. Bəzən bu, qan və sümük xərçənginin meydana çıxması ilə nəticələnir. Həmin izotopların şüaları irsi keçidi təmin edən molekullara da pis təsir göstərir. Sr^{90} izotopunun insan orqanizminə daxil olması

imkanı atom bombalarının partlayışı zamanı meydana çıxır. Yuxarıda göstərilənlərlə yanaşı Sr^{90} izotopu kiçik dozalarda biologiya və tibbdə bir sıra məqsədlərlə istifadə edilir. Sr^{90} izotopu vasitəsilə stronsiumun canlı orqanizmdə paylanması və maddələr mübadiləsində iştirak etməsi xarakteri müəyyən edilmişdir. Sr^{90} izotopu şüa terapiyasında şüa mənbəyi kimi, həmçinin göz və dəri xəstəliklərinin müalicəsində istifadə edilir.

Xrom insan orqanizminin vacib tərkib hissəsidir. Xrom orqanizmdə karbohidratların, yağların, həmçinin xolesterin mübadiləsində mühüm vəzifə daşımaqla, insulinin də təsirini tənzimləyir. Xrom orqanizmdə baş verən oksidləşmə-reduksiya proseslərinin gedişində iştirak edir. Müəyyən edilmişdir ki, xrom qan yaranması prosesində də iştirak edir. Xromun nisbətən davamlı birləşmələri III və VI, davamsız birləşmələri isə I, IV və V valentliklərinə uyğun gələn birləşmələrdir. Cr^{51} izotopundan daxili-toxuma terapiyasında, maddələrin həll olmasında, izotop mübadiləsinin öyrənilməsində istifadə edilir. Qanda xromun miqdarı 0,0035 – 0,012% təşkil edir. İnsan orqanizmində xroma qaraciyərdə, böyrəklərdə, ağciyərdə, tükdə, dırnaqlarda və s. rast gəlinir.

Xromat turşusu H_2CrO_4, bixromat turşusu $H_2Cr_2O_7$ və onların həll olan duzları canlı orqanizmə zəhərləyici təsir göstərdiyi halda, Cr^{+3}-in həll olan duzlarının toksik təsiri xeyli zəifdir. Xrom birləşmələri tibbdə dərman vasitələri kimi tətbiq edilmir. Sənaye müəssisələrinin havasında xrom birləşmələrinin miqdarı 0,0001 mq/l-dən artıq olduqda, orqanizmə zəhərləyici təsir göstərir.

Gümüş ionu cüzi miqdarda insan orqanizmində beyində, qaraciyərdə, qanda, sümüklərdə, gözün piqmentlərində və daxili sekresiya vəzilərində olur. Gümüş ionu yoluxucu mikrobları məhv etmək xassəsinə malikdir. Buna görə gümüş qablarda saxlanılmış su uzun müddət xarab olmur. Gümüş metalının və onun birləşmələrinin zərərsizləşdirici xassələrindən tibbin sanitariya texnikasında geniş istifadə edilir. Gümüş duzlarının kolloid məhlulları hopdurulmuş tənzif və ya pambıqdan dəri xəstəlikləri və çətin sağalan yaraların müalicəsində istifadə edilir. Gümüş-nitrat ($AgNO_3$) tibbdə «lyapis» adlanan nitrat turşusunun gümüş duzundan yaraları yandırmaq üçün istifadə edilir. $AgNO_3$-ün 0,2 – 0,5%-li məhlulu şırınqa etmək, 1 – 2%-li məhlulu körpə uşaqlarda damcı şəklində gözün qonokokk xəstəliyinin müalicəsində, 5 – 10%-li məhlulları yaraları yandırmaq üçün işlədilir.

22. Qeyri-üzvi biokimyanın tətbiq sahələri

Hal-hazırda qeyri-üzvi biokimyanın nəzəri nailiyyətləri özünün tətbiq sahəsini tapmışdır. Bu nailiyyətlər ən çox təbabətdə, kənd təsərrüfatında əsasən də bitkiçilikdə geniş miqyasda tətbiq edilir. Qeyri-üzvi biokimyanın effektiv tədqiqat sahələrindən biri toksikoloji xassələrə malik olan elementlərin müxtəlif bioloji tsikllərdə roludur.

Müasir dövrdə kimyəvi bionikanın yaradılması və inkişafı üzərində daim tədqiqatlar aparılır. Bu məqsədlə canlı orqanizmlərdə gedən proseslər örənilir və sənaye proseslərində modifikasiya olunmuş tərzdə tətbiq edilir (mülayim şəraitdə azotun fiksasiyası, qiymətli mikroelementlərin ayrılması və s.).

Təbabətdə qeyri-üzvi biokimyanın tətbiqi, normal fəaliyyətdə olan orqanizmdə biometalların qatılığına əsaslanır. Bioelementlərin müəyyən olunmuş miqdarının tənzimləndirilməsi uyğun protein və hormon sistemlərinin köməyi ilə mümkün olur.

Orqanizmdə "biometal" ehtiyatları sistematik olaraq tamamlanır. Bu proses insan tərəfindən qəbul edilən qida və suyun hesabına mümkün olur. Tək-tək hallarda müəyyən bioelementin çatışmamazlığı hallarında, orqanizm tərəfindən asan mənimsənilən formada olan preparatların tətbiqi vacib olur.

Orqanizmdə bəzi bioelementlərin çatışmamazlığı müxtəlif xəstəliklərin meydana çıxmasına səbəb olur. Belə ki, dəmir çatışmazlığı anemiyaya, misin çatışmazlığı damarların destruksiyasına, sinkin çatışmazlığı bir sıra fermentin aktivliyinin kəskin azalmasına, maqneziumun çatışmazlığı isə ribosomların dağılmasına gətirib çıxarır.

Orqanizmdə elementlərin çatışmazlığını tənzim edən sistemlərin fəaliyyətinin dağılması, müxtəlif elementlərin miqdarının artmasına, bu isə ağır xəstəliklərin yaranmasına səbəb olur. Belə hallara misal olaraq, Vilson xəstəliyini (qaraciyərdə, beyin və böyrəklərdə mis artıqlığı) göstərmək olar. Orqanizmdə kalsiumun artıqlığı qan damarlarının divarlarında üzvi mənşəli "daşların" yığılmasına səbəb olur. Kalium ionlarının çoxluğu ürəyin fəaliyyətinə iki cür təsir edir:

- hüceyrə xaricində normadan iki dəfə çox kalium ionun olması ağır ürək xəstəliklərinə, bəzi hallarda isə ölümə səbəb olur;

- hüceyrə daxilində isə həmin miqdar heç bir əsaslı təsir göstərmir.

Bir çox xəstəliklər zamanı qatılığı tənzimləyən nəzarət sistemlərində dəyişikliklərin yaranması orqanizmdə bioelementlərin qatılığına öz təsirini göstərir. Belə ki, bir sıra qaraciyər xəstəliklərində (hepatit, serroz) eyni zamanda

nefrit, psoriaz, leykimiya və s. xəstəliklərin meydana çıxması zamanı orqanizmdə mis ionlarının qatılığı bir neçə dəfə artmış olur.

Buna görə də orqanizmdə mis ionlarının qatılığına nəzarət, göstərilən xəstəliklərin diaqnostikasında və müalicəsində nəzarət sistemi kimi istifadə edilə bilər.

Qeyri-üzvi biokimya biosistemlər ilə yalnız "həyat elementlərinin" qarşılıqlı təsirini deyil, eyni zamanda digər metalların təsirini də öyrənir. Bununla əlaqədar olaraq, molekulyar səviyyədə Hg, As, Bi, Pb, Be kimi elementlərlə zəhərlənmə prosesinin mexanizminin tədqiqi çox böyük əhəmiyyətə malikdir. Bu elementlərdən civə, arsen, bismut və plümbium proteinlərin sulfhidril qruplarını blokada edir və yaxud fermentlərin aktiv mərkəzlərindən mis və sinki sıxışdırıb çıxarır. Berillium isə bir sıra hidrolitik fermentləri blokada edərək, nuklein turşuları ilə davamlı əlaqə yaradır.

Qeyd etmək lazımdır ki, dərman preparatlarının əksəriyyəti müəyyən metal və yaxud metal qrupları ilə seçici olaraq qarşılıqlı təsirdə olan liqandlardan ibarətdir.

Toksikoloji xarakterə malik metal ionlarını və ya biometalların artıq miqdarını seçici olaraq bağlayan maddələrin fəaliyyətinin molekulyar səviyyədə çox sadə izahı mövcuddur. Belə maddələr – detoksikantlar üç tələbə uyğun olmalıdır:

- detoksikantlar və onların metallarla əmələ gətirdiyi komplekslər toksik xassələrə malik olmamalıdır;
- detoksikantın metal ilə əmələ gətirdiyi kompleks, həmin metalın apoproteinin uyğun qrupu ilə əmələ gətirdiyi kompleksdən davamlı olmalıdır;
- detoksikantın metal ilə əmələ gətirdiyi kompleks, hüceyrə membranından asanlıqla xaric olunmalı, yəni lipidlərdə həll olmalıdır.

Bir sıra əhəmiyyətli detoksikantları nəzərdən keçirək.

Dimerkaptol (Britaniya antilyuiziti-BAL)

$CH_2OH - CHSH - CH_2SH$ maddəsi orqanizmdən As, Hg, Te, Tl, Au çıxarır.

D-pensillamin

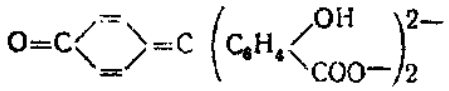
$HSC(CH_3)_2 - CHNH_2 - COOH$, mis ionları ilə çox davamlı kompleks əmələ gətirən maddə Vilson xəstəliyinin müalicəsində tətbiq edilir.

Etilendiamintetrasetat

$[(-OOCCH_2)_2N-CH_2-]_2^{4-}$ Pb və V ionları ilə davamlı komplekslər əmələ gətirərək, onları orqanizmdən kənar edir. Bu preparatı natriumkalsium duzu $Na_2CaEdta$ şəklində tətbiq etmək daha məqsədəuyğundur (kalsiumun orqanizmdən kənar edilməsinin qarşısını almaq üçün). Orqanizmdə Ca^{2+} ionlarının qatılığını azaltmaq zərurəti meydana çıxdıqda (qanın laxtalanmasının

qarşısını almaq üçün) həmin preparat kalsium əlavəsi olmayan natrium etilendiamintetrasetat şəklində tətbiq olunur.

Aupintrikarboksilat



Berillium ionları ilə davamlı kompleks birləşmələr əmələ gətirir və orqanizmdən berilliumun kənar edilməsi üçün istifadə olunur. Bu məqsəd üçün natrium salisilat da tətbiq oluna bilər.

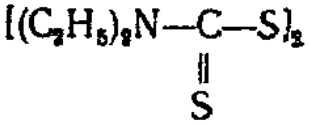
Ferroksiamin – B – polihidroksan turşusu – çox böyük molekul kütləsinə malik olan birləşmədir. Dəmir ilə çox davamlı xelatlar əmələ gətirərək onları orqanizmdən çıxarır.

Orqanizmdə metal çatışmamazlığı olduqda, o orqanizmə uyğun formada daxil edilir. Dəmir yalnız Fe^{2+} ionları şəklində orqanizm tərəfindən mənimsənilir. Buna görə də ya $FeSO_4$ və yaxud da Fe(II) – nin askorbin turşusu ilə kompleksi (qüvvətli reduksiyaedici) tətbiq edilir.

Müxtəlif dərman preparatlarının və zəhərlərin fəaliyyəti aktiv metalloferment mərkəzlərinin blokadasına əsaslanır. Məlumdur ki, sianidlər mərkəzi dəmir atomuna birləşərək, tənəffüs fermentlərini blokadaya salır.

Disulfiram

Asetaldehidi oksidləşdirən fermentdə mis atomunu blokada edir və buna görə də alkoqolizmin müalicəsində istifadə edilir. Birləşmə orqanizmə daxil edildikdə alkoqol (spirt) yalnız asetaldehidə

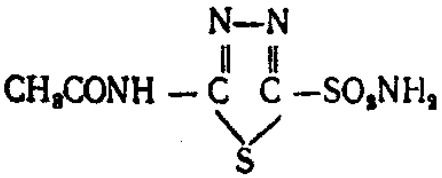


qədər oksidləşir. Orqanizmdə toplanan asetaldehid xoşagəlməz hisslərin və xəstəlik əlamətlərinin meydana çıxmasına səbəb olur.

Asetazolamid

Sinklə birləşərək karbohidrozanın fəaliyyətini spesifik olaraq ləngidir və diuretik xassələrə malik vasitə kimi tətbiq edilir.

Hidrazinin bəzi törəmələri monoaminooksidazanın (mis atomları) fəaliyyətini ləngidir və stimulyator kimi istifadə olunur.

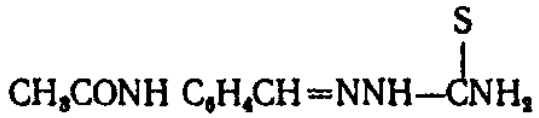


Kalium, maqnezium və kalsium ionlarının təbiətdə rolu əvəzedilməzdir. Onların ürək qlükozidlərinə təsiri xüsusi maraq doğurur. Digitalis bitkisindən alınan qlükozidlər, ürək əzələlərinə qüvvətli təsir edərək, yığılmaları intensivləşdirərək, yığılmaların tezliyini azaldır. Ürək qlükozidlərinin artıqlığı zamanı ürəyin fəaliyyətinin dayanması baş verə bilər. Bu isə ölümlə nəticələnər. Qan plazmasına K^+ və Mg^{2+} ionlarının daxil edilməsi ürək qlükozidlərinin fəaliyyətini zəiflədir. Ca^{2+} ionları ürək əzələlərinə təsir edərək, yığılmaları intensivləşdirir və buna görə də ürək qlükozidlərini fəallaşdırır. Bu effekti zəiflətmək üçün kalsiumun qatılığını azaltmaq lazımdır. Bunun üçün orqanizmə etilendiomintetraasetat dxil edilməlidir. Lakin ürək qlükozidlərinin qələvi və qələvi-torpaq metalları ilə qarşılıqlı təsirini molekulyar səviyyədə mexanizmi tam açıqlanmamışdır.

Hal-hazırda bəzi ruhi xəstəliklərin müalicəsi üçün orqanizmə litium və rubidium ionları daxil edilir.

Bəzi kompleks birləşmələr antimikrob preparatları kimi tətbiq edilir. Fe(III) oksixinolin kompleksi antimikrob xassəli olub, göbələk xəstəliyinə qarşı mübarizədə geniş istifadə olunur. Çox maraqlıdır ki, nə Fe(III) və nə də ki, sərbəst 8- oksixinolin antimikrob xassələrə malik deyil. Belə ehtimal olunur ki, 3:1 nisbətinə olan kompleks, hüceyrə membranına nüfuz edərək, hüceyrənin tərkibində daha sadə tərkibli komplekslərə parçalanır (2:1 və 1:1 nisbətində). Daha yüksək antimikrob aktivliyə sadə tərkibli (1:1) kompleks malikdir.

Antivərəm aktivliyə malik olan tuasemazona preparatının aktivliyi mis ionlarının iştirakı ilə yüksəlir. Bu əmələ gəlmiş kompleks birləşmələrin membrandan nüfuzu ilə əlaqədardır. Mis ionları



iştirakı ilə koy turşusunun və bir sıra başqa antibiotiklərin antibakterial aktivliyi yüksəlmiş olur.

Tetrasiklin maqnezium ionları ilə bağlanaraq, mikroorqanizmlərin ribosomlarına dağıdıcı təsir göstərir. Tetrasiklinin köməyi ilə mikroorqanizmlərin çoxalması üstələnmişsə, Mg^{2+} ionlarının əlavə edilməsi onların miqdarının bərpasına səbəb ola bilər.

Bakterisid və funqisid metallokomplekslərinin fəaliyyət mexanizmi hər zaman aydın olmur. Onların fəaliyyət mexanizminə aydınlıq gətirən ən azı üç mexanizm mövcuddur:

- liqand aktivdir, metal nəqliyyat formasının daşıyıcısıdır;

- metal ionu aktivdir, kompleks metal ionunun hüceyrə membranından nüfuzunu müəyyən edən nəql vasitəsidir;

- aktiv hissəciklər kompleks ionlardır, onlar mühüm həyati əhəmiyyətə malik olan hüceyrə mərkəzləri ilə qarşılıqlı təsirdədirlər.

XX əsrin sonunda xərçəng xəstəliyinə qarşı (bəd xassəli şişlərə) potensial aktivliyə malik birləşmələrin axtarışı və tədqiqi kəskin sürətdə artmışdır. Keçən əsrin 70-ci illərində ABŞ-da tədqiq olunmuş 150 000 maddədən yalnız 20-si qeyri-üzvi birləşmələr sırasına aid idi.

1969-cu ildə Rozenberq və Van Kampom tərəfindən platinin bəzi birləşmələrində xərçəng xəstəliyinə qarşı aktivliyin kəşfi bioqeyri-üzvi kimya sahəsində inqilaba səbəb oldu. Həmin vaxt artıq preparatların antixərçəng aktivliyi ilə antibakterial və antivirus aktivliyi, DNT sintezinin qarşısını almaq qabiliyyəti arasındakı simbatlıq artıq müəyyən edilmişdir. Müxtəlif birləşmələr xərçəng xəstəliyinin müxtəlif formalarına qarşı müəyyən seçiciliyə malikdirlər.

Dördüncü dövrün keçid elementlərinin duzlarının tədqiqi göstərmişdir ki, onlardan yalnız bəziləri xərçəng xəstəliyinin müalicəsi zamanı müəyyən qədər müsbət nəticə göstərir.

Sadə xloridlər arasında qismən aktivliyə $ZnCl_2$, qismən kiçik toksikoloji xassələr göstərmişdir.

Şişlərin inkişafının qarşısını almaq qabiliyyətinə bir sıra karbon turşusunun duzları malikdir (manqan malonat). Leykimyada mis preparatlarından (dimetilqlioksimat, tiosemikarbazon və hidrogen rubeanat turşuları) istifadə olunur. Sapkoma kobaltın şiff əsasları ilə əmələ gətirdiyi birləşmələrə qarşı həssasdır. Xərçəng xəstəliyinin bir sıra növləri üçün $[Cr(NH_3)_4C_2O_4] \cdot [Cr(Cr_2O_4)_2(NH_3)_2]$ duzun inqibitorudur.

Antixərçəng preparatlarının fəaliyyət mexanizmini aydınlaşdırmaq üçün tədqiqat işləri geniş miqyasda aparılırdı. Bununla əlaqədar olaraq bir sıra fərziyyələr irəli sürülürdü:

- bəd xassəli şişlərin inkişafının qarşısını almaq üçün onların sürətlə inkişafını stimullaşdıran fermentləri blokadaya salmaq lazımdır;

- bəd xassəli şişlərin virus mənşəli olmaları.

S. Kirşner belə hesab edirdi ki, antixərçəng preparatları kimi virusları blokadaya salmaq qabiliyyətinə malik olan kompleks birləşmələrdən istifadə etmək məqsədə uyğun olardı. Belə birləşmələr kimi o, platinin tərkibində donor xassəli kükürd atomları olan liqandlarla əmələ gətirdiyi kompleksləri təklif etdi.

1969-cu ildə Rozenberq və Van Kalen müəyyən etdilər ki, sis- $[Pb(NH_3)_2Cl_2]$ "Escherichia soli" hüceyrələrinin böyüməsini təmin etməsinə baxmayaraq, onların bölünməsinin qarşısını alır.

Qeyd etmək lazımdır ki, antixərçəng aktivliyinə yalnız platin (II)-nin sis-izomerləri malikdir, trans-izomerlər belə aktivlikdən məhrumdurlar. Trans-izomerlərin reaksiyaya girmə qabiliyyətinin daha üstün olmasına baxmayaraq, sis-izomerlər trans-izomerlərə nisbətən daha yüksək toksikoloji xassəlidirlər.

Müalicəvi nöqteyi-nəzərdən $-[PtA_2X_2]$ tipli komplekslərin xassələrinin A-amin və X-anionların təbiətindən asılılığı tədqiq olunmuşdur.

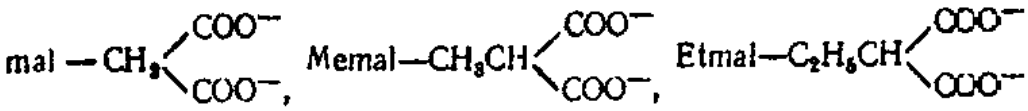
Məlumdur ki, anionların reaksiya qabiliyyəti aşağıdakı sırada azalır:

$$NO > H_2O > Cl^- > Br^- > I^- > SCN^- > NO_2^-$$

Aparılmış tədqiqatların nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, antixərçəng aktivliyinə Cl^- və Br^- ionlarını daxil edən birləşmələr qabildir. Aminoakvakationlar $-[PtA_2(H_2O)_2]^{2+}$ yüksək toksikoloji xassələr ilə xarakterizə edilir.

Oksalat, malonat, metilmalonat və s. bu kimi anionların əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələr kinetik baxımdan stabil olmalarına baxmayaraq nisbətən yüksək antixərçəng aktivliyinə malikdirlər. Onların fermentativ fəallaşmaya məruz qalmaları haqqında fərziyyələr irəli sürülmüşdür.

Aşağıda platin fəsiləsi metallarının kompleks birləşmələrinin antixərçəng aktivliyini əks etdirən cədvəl təqdim olunmuşdur.



Burada t/s-bərk şişlər üçün tətbiq edilir; t-preparat ilə işlənmiş sahədən götürülmüş şişin kütləsi; s-preparatla işlənməmiş sahədən götürülmüş şişin kütləsi; t/s nisbəti %-lə ifadə olunur və t/s nisbəti 50%-dən kiçik olduqda preparat perspektivli hesab olunur.

$[PtenX_2]$ tipli komplekslər içərisində $[PtenC_2O_4]$ kompleks birləşməsi yüksək toksikoloji xassələrə malikdir.

Müxtəlif amin qruplu (A) kompleks birləşmələrin də tədqiqi aparılmışdır. Bu zaman sapkomanın müalicəsində $[PtA_2X_2]$ komplekslərində amin qruplarının xərçəng şişlərinə qarşı aktivliyinin dəyişməsi haqqında heç bir müsbət nəticə alınmamışdır. Xərçəng xəstəliyinin digər növləri üçün isə RNH_2 amin radikalının təbiətindəki dəyişiklik komplekslərin aktivliyinin bir neçə dəfə artmasına səbəb olmuşdur.

Aminlərin fosfin, dietilsulfid, dimetilsulfoksid radikalları ilə əvəz edilməsi platin birləşmələrinin kimyəvi teropevtik xassələrinin tam itirilməsinə gətirib çıxarılır.

Kompleksin yükü bu proseslərdə mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, antixərçəng aktivliyinə yalnız elektroneytral hissəciklər malikdirlər.

Platin (II)-nin sis-diaminlərinin DNT ilə qarşılıqlı təsirini sübut edən kifayət qədər dəlil mövcuddur. Biokimyəvi sınaqların nəticələrinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, yalnız sis izomerlər, DNT sintezinin kəskin surətdə qarşısını alır (trans-diaminlər belə xassəyə malik deyil).

Bu zaman RNT və proteinlərin sintezinə bu birləşmələrin inqibitor kimi təsiri çox cüzidir. Kimyəvi nöqteyi-nəzərdən bunun izahı çox çətindir. Çünki Pt(II)-nin birləşmələri RNT və proteinlər ilə nəzərə çarpacaq dərəcədə qarşılıqlı təsirdə olmalı idilər. Görünür ki, platin DNT-nin hər iki zəncirini davamlı əlaqə ilə bağlayır. Digər tərəfdən platinin quanozin və ya sitidin ilə NH_2-qrupu və həlqənin N atomu hesabına bidentat birləşməsi də mümkündür.

Artıq $[PtA_2(nukl)_2]$ tipli komplekslər də alınmışdır. Burada nukl-nukleotid anionudur. Platin fəsiləsinin digər metallarının birləşmələrinin xərçəng xəstəliyinə qarşı aktivliyi xeyli zəifdir. Pt(II)-yə analoji olan sis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ birləşməsinin antixərçəng aktivliyi nisbətən kiçik (t/s=83), palladium diaminomaloat birləşməsi isə nisbətən yüksək antixərçəng (t/s=55) aktivliyinə malikdir.

Bəzi məlumatlara əsasən Pt(II)-nin O,O^1-dimetilditiofosfat (1:2) və Pt(IV)-ün $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ birləşmələri müəyyən dərəcədə perspektivlidirlər. İr(III) kompleks birləşmələri antixərçəng aktivliyinə demək olar ki, malik deyillər.

Bütün bunlardan belə nəticəyə gəlmək olar ki, kimyəvi terapiya üçün yararlı olan birləşmələrin sintezi və tədqiqi müəyyən ümumi problemlərə əsaslanır:

- preparatların proteinlər (metalloproteinlər daxil olmaqla) və ya nuklin turşuları ilə qarşılıqlı təsirinin eksperimental olaraq, laboratoriya şəraitində (in vitro) öyrənilməsi;
- dərmanların lipohəllolması və bununla əlaqədar olaraq onların biomembranlardan nüfuz etməsinin müəyyənləşdirilməsi;
- pH və temperaturun dəqiqləşdirilmiş vahidlərində və müxtəlif liqandların iştirakı ilə preparatın bioloji orqanizmdə (in vivo) təsirinin öyrənilməsi;
- verilmiş dərman preparatı ilə bağlı metabolizm prosesləri, metabolizm məhsullarının müəyyən edilməsi və onların müalicəvi xarakteri (bəzən müalicəvi əhəmiyyətə dərmanın özü deyil, metabolizm məhsullarından biri malik olur);
- dərman preparatlarının və yaxud metabolizm məhsullarının toksikoloji xassələrinin müəyyənləşdirilməsi;
- dərman preparatlarının digər dərmanlar ilə uyğunlaşması, yəni bir-biri ilə qarşılıqlı təsiri;
- orqanizmin preparata öyrənməsi.

Qeyri-üzvi dərman preparatları sırasında peptik xoraların, qastritin müalicəsində, qızıl birləşmələrinin artritlərin müalicəsində tətbiqini göstərmək olar. Qanda kalsium artıqlığını aradan qaldırmaq üçün qallium nitratdan istifadə olunur. Qanda kalsiumun miqdarının artması, onun sümüklərdən yuyularaq kənar edilməsi hesabına baş verir.

Qeyri-üzvi biokimya elminin nailiyyətləri kənd təsərrüfatı və ilk növbədə bitkiçilikdəgeniş tətbiq sahəsinə malik ola bilər.

Əhəngli torpaqların yüksək pH-a malik olması nəticəsində bir sıra elementlər, o cümlədən də Fe(III) az həll olan karbonatlar və hidroksidlər əmələ gətirir. Buna görə də bu elementlər bitkilər tərəfindən mənimsənilə bilmir. Məhz bu baxımdan da torpağa dəmir birləşmələrinin əlavə edilməsi heç bir effektə malik olmur.

Komplekson tipli polidentat reagentlərin tətbiqi Fe(III) ionlarının hüceyrə membranından nüfuzetmə qabiliyyətinə malik olan dəmir komplekslərinin sintezinə səbəb oldu. İlk dəfə sintez edilən bu tipli birləşmə etilendiamintetraasetatın tətbiqi ilə əldə edilmişdir. Bitkilərin xloroz xəstəliyi ilə mübarizədə turş torpaqlarda bu birləşmə müəyyən effektə malik idi.

Lakin qələvi mühitdə etilendiamintetraasetatın dəmir ilə əmələ gətirdiyi komplekslər $Fe(OH)_3$ şəklində çökdüyündən xloroz ilə mübarizədə bu birləşmə heç bir effektə malik deyildir.

Bu baxımdan effektli olan kompleksonlar dietilentriaminpentaasetat (DTPA), trietilentetraaminheksaasetat (TTHA), tetraetilenpentaaminheptaasetat (TPHA) idi. Bu liqandların Fe(III) ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin davamlılıq sabiti, EDMA ilə kompleksinin davamlılıq sabitinə nisbətən 3-4 tərtib böyükdür. Buna görə də Fe(III)-ün DTMA, TTHA,TPHA və digər bu tipli liqandlarla əmələ gətirdiyi komplekslərin kənd təsərrüfatında geniş tətbiqi mümkün olmuşdur.

Kompleksonların seçimi zamanı eyni zamanda onların mikroorqanizmlərə qarşı davamlılığı, bitkilər üçün kiçik toksikiliyi və eyni zamanda kompleksonatların və onların metabolitlərinin bitki mənşəli qida maddəsi qəbul edən insan və heyvanlar üçün toksikoloji xassələrinin çox kiçik olması nəzərə alınmalıdır.

Bitkilərin sink çatışmamazlığının qarşısını almaq üçün sinkin xelatlarından istifadə edirlər.

Bioqeyri-üzvi kimyanın əldə etdiyi nailiyyətlər eyni zamanda ətraf mühitin toksiki elementlər və onların birləşmələrindən təmizlənməsi problemlərinin həllində də istifadə oluna bilər.

Insan fəaliyyətinin nəticəsi kimi ətraf mühitə müxtəlif maddələrin daxil olması balansın pozulmasına və bununla əlaqədar olaraq, ətraf mühitin çirklənməsinə səbəb olur.

ətraf mühitə daxil olan elementlərin –toksik və qeyri-toksik olmaqla iki qrupa bölmək olar. Bu bölüm əlbəttə ki, nisbi xarakter daşıyır.

Artıq məlumdur ki, orqanizmdə toksik xassələrə malik olmayan dəmir ionlarının artıqlığı siderioz, "həyat metalları" sırasına daxil olan misin artıq miqdarı isə zəhərlənmələrə və ağır xəstəliklərə səbəb olur. Canlı orqanizmlər üçün xarakterik olan toksik elementlər Dövri sistemdə kompakt olaraq yerləşmişdir.

Berillium müstəsna olmaqla bu elementlərin hamısı asanlıqla sulfid əmələ gətirdikləri üçün proteinlərdə sulfihidril qruplarını blokada edirlər.

Toksik elementlər eyni zamanda DNT, RNT, metalloproteinlər və membranların fosfolipidləri ilə də qarşılıqlı təsirdə olur.

Geniş yayılması ilə xarakterizə olunan Hg, Rb və Cd elementləri metallar arasında xüsusi toksikiliyə ilə seçilirlər.

Civə ətraf mühitə elektrokimyəvi (civə və amalqam elektrodları) və elektrotexniki müəssisələrdən daxil olur. Avtomobillərin işlənmiş qazlarının tərkibinə qurğuşun daxil olur. Bir sıra məlumatlara görə su səthinin qurğuşunla örtülməsi son zamanlar ərzində şimal yarımkürəsində 10 dəfə artmışdır.

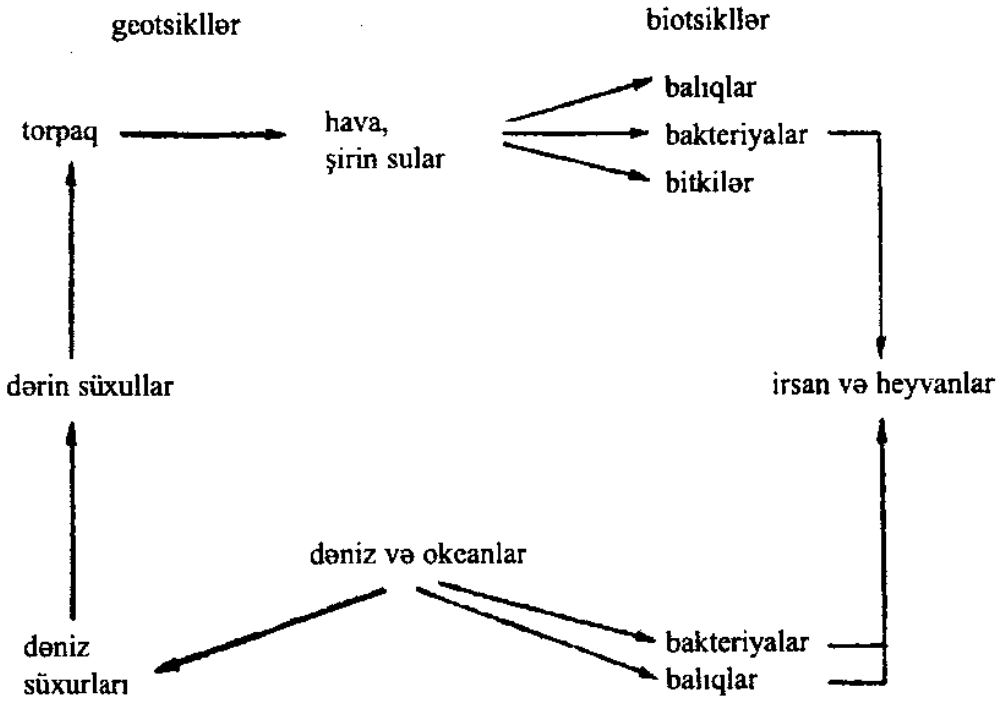
Platinin ətraf mühitdə meydana gəlməsi neft məhsullarının çevrilmə proseslərində istifadə olunan platin katalizatorlarının tətbiqi ilə bağlıdır.

Radioaktiv ruteniumun meydana gəlməsi isə nüvə yanacağının bəzi növlərinin parçalanması ilə əlaqədardır.

Ətraf mühitin müxtəlif toksiki elementlərlə çirklənməsində su hövzələrinin komplekson və başqa liqandlarla zənginləşməsidir. Bu isə sənayenin inkişafı ilə əlaqədardır. Su hövzələrində kompleksonların meydana gəlməsi metal duzlarının və hidroksidlərinin kompleks əmələ gətirərək həll olan formaya keçməsinə səbəb olur. Əmələ gələn kompleks birləşmələr biomembranlardan keçərək balıq və başqa su heyvanlarının orqanizminə daxil olur.

Bu birləşmələrin orqanizmə daxil olması bir sıra ağır nəticələrə - bəd xassəli şişlərin mutagenezin və maddələr mübadiləsinin pozulmasına gətirib çıxarır.

Bir sıra "həyat materiallarının" da artıq miqdarı toksikoloji təsir göstərə bilər. Bu yalnız o zaman mümkündür ki, həmin elementlərin suda və lipid fazalarında həll olma qabiliyyəti yüksək olsun.



Aşağıdakı sxemdə qeyd olunan metal birləşmələrinin geo- və biotsikllərdə iştirakı əks olunmuşdur.

Toksik elementlərin kimyəvi biləşmələrinin torpaq, dəniz və çay çöküntülərində (süxur), sularında və havada tərkibini və miqdarını müəyyənləşdirmək çox əhəmiyyətlidir.

Beləliklə, onların canlı orqanizmlərin iştirakı ilə keçdiyi biotsikllər – metabolik tsikllər yəni dövranı müşahidə etmək olar.

Civənin iştirakı ilə gedən biotsikllər üçün metilləşdirmə reaksiyası xarakterikdir.

Civə ilə analoji biotsikllər qalay, palladium, platin, qızıl da keçir. Qurğuşun, kadmium, sink və mis birləşmələri metilləşmə reaksiyasına məruz qalmır.

Qeyri-üzvi biokimyanın "kimyəvi bionika" kimi bəzi aspektləri böyük praktiki əhəmiyyətə malikdir. Bu elm sahəsi canlı orqanizmlərin iştirakı ilə gedən kimyəvi prosesləri öyrənir, modelləşdirir. Sonradan bu proseslər laboratoriyada və ən nəhayət sənaye miqyasında həyata keçir. Belə proseslərə misal olaraq, xüsusi oksigen akkumulyatorlarının hazırlanması məqsədi ilə molekulyar oksigenin dönər olaraq birləşmə prosesinin modelləşdirilməsini göstərmək olar.

Son zamanlar azotun mülayim şəraitində fiksasiyası prosesinin modelləşdirilməsi xüsusi maraq doğurur.

Bu proses zamanı molekulyar azotdan. Ammoniyakdan başqa, hidrazinin də alınması qismən mümkün olmuşdur.

Dəniz və başqa təbii su mənbələrindən qiymətli mikroelementlərin qatılaşdırma üsulu ilə alınma prosesinin mexanizmi maraqlı problemlərdən biridir. Məlumdur ki, dəniz yosunları dəniz suyunun tərkibindəki yodu udaraq

özlərində toplayırlar. Buna görə də onlar yodun alınması üçün sənaye mənbəyi ola bilirlər.

Filizlərdən qiymətli elementlərin mikroorqanizmlərin köməyi ilə əldə edilməsi mikrobioloji metallurgiyanın əsas məqsədlərindəndir.

Belə proseslərə misal olaraq aşağıdakıları göstərmək olar:

- xalkopiritdən misin ayrılması (4 gün ərzində 80% mis alınır);
- az miqdarda Mn saxlayan karbonat filizlərindən manqanın ayrılması;
- qatılaşdırılmış apsenopirit filizindən qızılın ayrılması və s.

Bu proseslərin molekulyar səviyyədə öyrənilməsi bioqeyri-üzvi kimyanın müasir problemlərindəndir. Yuxarıda göstərilən problemlər, onların tədqiqi və tətbiqi qeyri-üzvi biokimyanın bütün imkanlarını əhatə etmir.

23. Qeyri-üzvi maddələrin ekologiyaya təsiri

Ətraf mühitin qorunması problemləri qeyri-üzvi maddələrin mənfi təsiri ilə əlaqədardır. Qədim zamanlarda insan fəaliyyətinin onu əhatə edən mühitə olan təsiri minimal idi. Kənd təsərrüfatının inkişafı ilə əlaqədar olan ilkin ekoloji dəyişikliklər dönər proseslər idi və təkrar olunan təbii hadisələrdən çox az fərqlənirdi. Sivilizasiyanın tərəqqisi təbii mənbələrin istifadəsini xeyli artırdı. Bu isə təbiətdə bərpa olunması çətinlik törədən dəyişikliklərin meydana çıxmasına səbəb oldu. Meşələrin kütləvi olaraq məhvi torpaqda eroziyanın güclənməsinə gətirib çıxartdı. Flora-fauna və hətta iqlimin dəyişməsi labüd bir faktor kimi qarşıya çıxdı.

Sənaye inqilabına qədər, insanlar ətraf mühitə çox böyük diqqətlə yanaşıb, onu qoruyurdular. Ekoloji problemlər XVIII-XIX əsrlərdə meydana çıxdı və hal-hazıra qədər uyğun problemlərin çoxunun həlli üsulları əldə edilməmişdir. Bəşəriyyət qarşısında duran əsas problemlərdən biri kənd təsərrüfatı və sənaye məhsullarının miqdarını artırmaqla bərabər ətraf mühitin və planetimizin təbii resurslarının mühafizəsidir.

Yeyinti məhsullarının istehsalının artırılması kübrə və insektisidlərin tətbiqi ilə sıx əlaqədardır. Bu maddələr bir tərəfdən ətraf mühitin çirklənməsinə səbəb olur, digər tərəfdən isə məhsuldarlığı artırırdı. Ekoloji sistemə böyük miqdarda azot, fosfor və kaliumun daxil olması, çay və gölləri bataqlığa çevirirdi. Gübrələrin ifrat miqdarına qarşı universal mübarizə üsulları hələ də məlum deyil. Torpağa əhəng və nitrofosfatların daxil edilməsi, bitkilərdə mikroelementlərin defisitinə səbəb olur. Bu isə çətin həll olan fosfat və hidroksidlərin ($Mn_3(PO_4)_2; FeO(OH)$) əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır.

Herbisid və insektisidlərin tətbiqi çox vaxt fermentlərin fəaliyyətini zəiflədir, bu isə müxtəlif xəstəliklərin yaranmasına səbəb olur. Süni olaraq həyati əhəmiyyətə malik elementlərin miqdarının azaldılması ilə bərabər, onların ifrat çoxluğu torpağın zəhərlənməsinə gətirib çıxarır. Bu zaman torpaqda və kənd təsərrüfat məhsullarında orqanizmə toksikoloji təsir göstərən elementlərin miqdarı artmış olur.

Məlumdur ki, Yer kürəsi üzərində bütün canlı orqanizmlərin və eləcə də insanın həyatı üç təbii maddi amildən tam asılıdır. Bunlar torpaq (litosfer), su (hidrosfer) və havadır (atmosfer). Məhz bu üç təməl canlı aləmin və o cümlədən də insanın bütün həyatı tələblərini ödəyə bilir. Lakin bunların rolu müxtəlifdir. Belə ki, insan havasız cəmi bir neçə dəqiqə, susuz təxminən bir həftə, qidasız isə bir aya yaxın müddət ərzində yaşaya bilir. Orqanizmin havaya olan yüksək həssaslığı, həyat üçün vacib olan enerjinin bilavasitə atmosfer oksigenindən asılı

olması ilə əlaqədardır. Bu enerji oksigen ilə qida maddələrinin qarşılıqlı təsiri zamanı ayrılır. Belə ki, həzm prosesi zamanı karbohidratlar qlükozaya qədər parçalanır və əmələ gələn qlükoza $C_6H_{12}O_6$ qanda həll olaraq, hüceyrələrə çatdırılır. Sonradan bütün toxuma və sümük hüceyrələrində oksigenlə ekzotermik qarşılıqlı təsir nəticəsində CO_2, H_2O və enerji ayrılmaqla kimyəvi proseslər baş verir.

Karbohidratların parçalanması böyük sürətlə getdiyində, bu zaman alınan enerji orqanizm tərəfindən dərhal mənimsənilir. Bu tipli proseslər digər qida maddələri ilə də gedir.

Sənaye, nəqliyyat və energetikanın inkişafı Bəşəriyyəti qlobal bir problem qarşısında qoymuşdur. Bu problem ətraf mühitin yəni bizi əhatə edən atmosfer, litosfer və hidrosferin mühafizəsidir. Hal-hazırda texnikanın inkişafı ekologiyanın pozulmasına – Yer kürəsinin müxtəlif regionlarında iqlim şəraitinin dəyişməsinə, bir sıra heyvan və bitki növlərinin məhvinə, insanların səhhətinin korlanmasına və bununla əlaqədar olaraq müxtəlif potologiyaların meydana çıxmasına səbəb olmuşdur.

Qeyd etmək lazımdır ki, ekologiyanın pozulmasında, ətraf mühitin çirkləndirilməsində bərk, maye və qaz halında olan üzvi və qeyri-üzvi maddələr iştirak edir. Bu tullantılar yanacağın yanması, metallurgiya, neftayırma və s. proseslər əsnasında alınır. Bununla yanaşı son zamanlar günbəgün artan avtomobillərin daxilyanma mühərriklərinin fəaliyyəti nəticəsində atmosferin çirklənməsinin heç bir sübuta ehtiyacı yoxdur. Qaz halında olan zərərli tullantıların tərkibinə CO_2, CO, SO_2, NO, toz, qurum halında karbon və s. bu kimi qeyri-üzvi maddələr daxil olur. Qeyd etmək lazımdır ki, bu birləşmələr yanma prosesləri nəticəsində alınır. Bu isə külli miqdarda oksigenin sərfi deməkdir.

Havanın zərərli tullantılarla zənginləşməsi və bunun müqabilində oksigenin miqdarının azalması tendensiyası ətraf mühitə və insanların səhhətinə mənfi təsir göstərmiş olur. Bütün bunlar dünya alimlərinin müşahidə və tədqiqatlarının əsasında durur. Bu tədqiqatlar əsasında müəyyən edilmişdir ki, son illiklər ərzində atmosferdə karbon dioksidin miqdarı tədricən artır. Bu isə iqlimin dəyişməsinə səbəb olur. Alimlərin fikrinə görə karbon dioksidinin müəyyən silsilə üzrə artımı "şitillik effekti" yaradaraq, temperaturun bir neçə dərəcə artmasına səbəb olur. Karbon dioksid planetimizə gəlib çatan Günəş şüalarının görünən və yaxın UB – hissəsini udmur. Digər tərəfdən, Yer tərəfindən buraxılan şüaların dalğa uzunluğu daha böyükdür və bu İQ – şüalanmanın bir hissəsi atmosferdə karbon dioksid tərəfindən udulur. Yer kürəsinin temperaturu Günəş enerjisi ilə taraz balans əmələ gətirdiyindən, karbon dioksidinin bu tipli enerji udma qabiliyyəti disbalans yaradaraq, iqlimin dəyişməsinə səbəb ola bilər. Bu hadisənin

uzun illər boyu davam etməsi buzlaqların əriməsinə və nəticədə təbii fəlakətlərə gətirib çıxara bilər. Karbon dioksid tərəfindən enerjinin akkumulə edilməsinin sürəti və təsiri haqqında irəli sürülən məsələlər disskussiya xarakterli olmasına baxmayaraq, ümumi fikir prosesin reallığına tərəf yönəlmişdir.

Havanı çirkləndirən qazlar sırasına karbonun digər oksidi CO – karbon monooksid də daxildir. Daxiliyanma mühərriklərinin natamam yanma məhsulu olan CO, insan orqanizmi üçün çox təhlükəlidir. Karbon monooksidinin quruluşunu nəzərdən keçirsək görərik ki, onun :C=O: donor – akseptor tipli kovalent əlaqə yaratmaq qabiliyyəti çox yüksəkdir. Bu xassəsinə görə də o, hemoqlobinin tərkibində Fe(II) ionları ilə davamlı birləşmə əmələ gətirərək, hemoqlobini oksigen daşıyıcısı rolundan məhrum edir.

$Hb + O_2 \Longleftrightarrow HbO_2$ (1)

$Hb + CO \Longleftrightarrow HbCO$ (2)

Oksigenin parsial təzyiqi artdıqca (1) tənliyi üzrə tarazlıq sağa yönəlmiş olur. Uyğun tarazlıq Hb, CO və HbCO arasında da yaranır. Havanın tərkibinə CO daxil olduqda, oksigenlə karbon monooksid arasında hemoqlobinə birləşmə əmələ gətirmə uğrunda rəqabət meydana çıxır. Hemoqlobinin CO-ya qarşı hərisliyi oksigenə nisbətən təxminən 300 dəfə çox olduğundan (2) tənliyi üçün tarazlıq sabiti (1) reaksiyasının tarazlıq sabitindən 300 dəfə böyükdür.

Əslində orqanizmdə bu proses belə gedir. Ağ ciyər toxumlarında hemoqlobinin tərkibinə daxil olan hem oksigenlə birləşərək, oksohemoqlobin əmələ gətirir. Qan vasitəsi ilə oksohemoqlobin hər bir hüceyrəyə çatdırılaraq, orada oksigeni özündən ayırır. Hüceyrələrə çatdırılmış oksigen yanma proseslərində iştirak edir. Havada az miqdarda karbon monooksidin meydana gəlməsi hemoqlobinin karboksohemoqlobinə çevrilməsinə səbəb olur. Bu zaman hüceyrələrin tərkibində olan qalıq oksigen də CO neytral liqandlarının karbon dioksidə çevrilməsinə səbəb olur. Bu o deməkdir ki, orqanizmdə olan oksigen çatışmamazlığı bir az da yüksəlir. Məhz buna görə də karbon monooksidin havanın tərkibində cüzi miqdarı da həyat üçün təhlükə törədə bilər.

Atmosfer havasını çirkləndirən qeyri-üzvi maddələrdən biri də kükürd dioksiddir. Kükürd dioksid SO_2 üzvi maddələrin bakterioloji parçalanması nəticəsində, vulkan qazları ilə bərabər və eyni zamanda müasir dövrdə texnikanın intensiv inkişafı ilə əlaqədar olaraq, müxtəlif sənaye müəssisələrinin kimyəvi tullantıları sırasında atmosferə daxil olur. Kükürd dioksid insan və ali heyvan orqanizmlərinin nəfəs yollarının selikli qişasına güclü təsir göstərir. Kükürd qazının bitki aləminə də mənfi təsiri çox böyükdür. Kükürd dioksid atmosferdə su buxarlarının duman şəklində kondensasiyasını gücləndirir. Bu onunla izah edilir ki, SO_2 – nin su ilə əmələ gətirdiyi məhsulun buxar təzyiqi, təmiz suya

nisbətən kiçikdir. Buna görə də əmələ gələn məhlul kiçik damcılar şəklində havanın tərkibində asılqan kimi qalmış olur. Havanın tərkibindəki tüstü şəkilli bərk hissəciklər kiçik duman damcıları üçün kondensasiya mərkəzi olaraq, bu prosesi gücləndirir. Kükürd qazı eyni zamanda bitki yarpaqları üzərindəki suda həll olaraq, onların məhv olması üçün əlverişli şərait yaradır. Payız və qış aylarında bu proses daha intensiv getdiyindən, iynəyarpaqlı ağaclar ilk növbədə zərər çəkir. Atmosferdə SO_2 – nin toplanması canlı təbiət üçün yaratdığı təhlükə ilə bərabər, müxtəlif qurğuların korroziyasını şiddətləndirir və bununla əlaqədar olaraq xalq təsərrüfatına əsaslı ziyan vurur.

Azot oksidlərindən atmosferdə ən çox rast gələni azot monooksiddir. NO – azot monooksid atmosferdə baş verən elektrik boşalmaları, üzvi maddələrin bakterioloji çevrilmələri, daxiliyanma mühərriklərinin fəaliyyəti zamanı və NO-nun əmələ gəlməsi və bunun əsasında sonradan baş verən çevrilmələri aşağıdakı kimi göstərmək olar:

$N_2 + O_2 = 2NO$ (mühərriklərin silindrində gedir);
$2NO + O_2 = 2NO_2$

$NO_2 + h\nu = NO + O$;
$O + O_2 = O_3$

Bu prosesdə əmələ gələn ozon çox qüvvətli oksidləşdirici və qıcıqlandırıcı təsirə malikdir. Proses nəticəsində eyni zamanda karbohidrogenlərin natamam yanma məhsulları olan sərbəst radikalların da əmələ gəlməsi istisna olunmur. NO sinir sisteminə təsir edir və oksihemoqlobini metahemoqlobinə çevirir.

Böyük miqyasda qaz tullantıları (SO_2, NO_2, CO_2) bulud suları ilə turş mühit yaradaraq, "turş yağışlar" termini altında məlum yağıntı şəklində yer üzərinə düşür. Adətən yağış suyu üçün pH=5,6 olduğu halda, bir sıra hallarda pH-ın qiyməti 4,3 – 1,5-ə qədər enir.

Turş yağışlar ekoloji sistemə mənfi təsir göstərir. Bu yağışlar əhəngdaşı ilə zəngin yerlərdə düşdükdə, əhəngdaşının bufer tipli təsiri onları neytrallaşdırır. Əhəngdaşı olmayan dağlıq ərazilərdə və torpaqlarda, göllərdə suyun pH-nın qiyməti 5-dən aşağı olur. Turşluluğun artmasının mənfi cəhətlərdən biri də ondadır ki, turş mühit metalları oksidlərinin tərkibindən məhlula keçir. Belə metallar sırasına toksikoloji xassələrə malik olan sink, dəmir, manqan, alüminium kimi metallar da aid edilir.

Atmosfer havasında flüor və xlor əvəzli karbohidrogenlərin toplanması də şitillik effektinin yaranmasına səbəb ola bilər. Bu birləşmələr dalğa uzunluğu 8-12 nm olan infraqırmızı şüaları udur. Aparılmış hesablamalarda göstərilmişdir ki, flüor və xlorəvəzli birləşmələrin tətbiqi daha da intensivləşdirilərsə (aerozol

balonlarında), onda XXI əsrdə onların təsiri altında yaranan şitillik effekti, karbon dioksidin əmələ gətirdiyi effektdən daha üstün ola bilər.

Əvvəllər avtomobil mühərriklərinin benzinlərinin oktan ədədini yüksəltmək üçün qurğuşunun alkil törəmələrindən istifadə edirdilər. Benzinin yanma temperaturunda qurğuşunun uçucu halogenidlərini almaq üçün dibrometan və dixloretandan (mühərriki çirkləndirən uçucu olmayan birləşmələrini əmələ gəlməsinin qarşısını almaq üçün) istifadə olunurdu:

$$(C_2H_5)_4Pb + C_2H_4X_2 + 16O_2 = PbX_2 + 10CO_2 + 12H_2O$$

Qurğuşun (II) halogenidləri atmosferdə 10-50 mkq/m^3 qatılığında aerozollar əmələ gətirir. Müəyyən olunmuşdur ki, bir sıra rayonlarda atmosferdə qurğuşunun faktiki miqdarı təbii səviyyədən təxminən 1000 dəfə çoxdur.

Sənaye tüstüləri ilə çirklənmiş havanın tərkibində qurumdan başqa kanserogen birləşmələr və ağır metallar toplanır ki, bu isə ağır ağciyər xəstəliklərinin meydana çıxmasına səbəb olur. Belə metalların udulması həm sanitar-gigiyenik və həm də iqtisadi cəhətdən əlverişlidir.

Ətraf mühit dedikdə, biz təkcə atmosferi (hava) deyil, eyni zamanda hidrosferi yəni təbii su mənbələrini də nəzərdə tuturuq. Bunların çirklənməsində çox böyük rol sənaye və məişət çirkab sularının üzərinə düşür. Belə ki, sənaye proseslərinin böyük hissəsi yuma, soyutma və s. əməliyyatların aparılması üçün çoxlu miqdarda su tələb edir. Istifadə olunmuş su yeniden su hövzələrinə qaytarılır. Bu proseslərin nəticəsi kimi çirkab suları özləri ilə müxtəlif üzvi və qeyri-üzvi maddələr gətirir (fenol, Zn, Hg, Cu, Cr, Ni və s. metal ionları). Təbii su hövzələrinin yəni çay, göl, dəniz sularının tərkibindəki tullantılar tədricən yeraltı suların tərkibinə nüfuz edərək, torpağın tərkibinə daxil olur və beləliklə də insan, heyvan və bütün canlı aləm üçün böyük təhlükə törədir.