

577.1
+ 139

Elmi redaktor: **M.M. Əhmədov** - MEA-nın müxbir üzvü,
kimya elmləri doktoru, professor.

Rəyçilər: **E.L. Əhmədov** - kimya elmləri namizədi,
Tibb Universitetinin dosenti.

E.A. Qarayev - əczaçılıq elmləri
namizədi, Tibb Universitetinin
dosenti.

271685

Kimya fakültəsinin elmi və metodiki Şurasının qərarı ilə çap olunur.

T.M.İlyası, J.M.Seyfullayeva. Qeyri-üzvi biokimya.
Dərslük. Bakı, BDU Nəşriyyatı 2008. - 284 səh.

Dərslük müasir qeyri-üzvi kimyanın ayrılmaz sahəsi olan qeyri-üzvi biokimya elmini əhatə edir. Burada qeyri-üzvi biokimya elminin mühüm problemləri sadə formada açıqlanmışdır.

Dərslükdə tipik biokomplekslər, oksigen ötürücüləri, müxtəlif biokimyəvi proseslərin katalizatorları olan metallofermentlər, bioqeyri-üzvi kimyanın tətbiq sahələri, ekoloji problemlər və s. nəzərdən keçirilmişdir.

Dərslük kimya və biologiya fakültələrinin tələbə və magistrları, eyni zamanda bioloji problemlərin kimyəvi nöqteyi-nəzərdən aydınlaşdırılması ilə maraqlanan geniş oxucu kütləsi üçün nəzərdə tutulmuşdur.

T.M.İlyası, J.M.Seyfullayeva, 2008

J 83.3 AZ(2) qıf nəsi
054

© T.M.İlyası, J.M.Seyfullayeva, 2008

Ön söz

Qeyri-üzvi biokimya, 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 bunun üçün geniş imkanlar yaratmış oldu.

Qeyri-üzvi biokimya elminin əsasını "həyat metalları" adlanan on elementin canlı orqanizmlərdə rolu təşkil edir. Həyat metalları sırasına qapalı elektron quruluşuna malik olan beş ion (natrium, kalium, maqnezium, kalsium və sink ionları), tamamlanmamış 3d-elektron səviyyəli dörd ion (manqan, dəmir, kobalt və mis ionları) və tamamlanmamış 4d- səviyyəsinə malik olan, yalnız bir - molibden ionu daxil olur. Qeyri-üzvi biokimya elmi bu metalların daşdığı bioloji funksiyaları, bioliqandlarla əmələ gətirdiyi kompleks və klaster birləşmələrin quruluşunu, onların nəql formalarını və s. öyrənir.

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

Qeyri-üzvi biokimyanın nəzəri aspektləri müasir kvant kimyasının bioloji obyektlərə və modellərə tətbiqinə əsaslanır. Hal-hazırda bioloji sistemlərin və proseslərin modelləşdirilməsi qeyri-üzvi biokimya 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.

Qeyri-üzvi biokimya elmi sahəsində əldə edilmiş nailiyyətlər artıq insanların praktiki fəaliyyətində özünün tətbiq sahələrini (tibbdə, bitkiçilikdə, ətraf mühitin toksikoloji xassələrə malik metalların birləşmələrindən qorunmasında və s.) tapmışdır.

Öz tərkibində qeyri-üzvi, üzvi, fiziki, ekoloji kimya və biologiya elmlərinin əldə etdiyi nailiyyətlərini cəmləndirən qeyri-üzvi biokimya, müasir

dövrədə kimya və biologiya fakültələrinin tələbə və magistrları üçün xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

Dərslərin məqsədi müasir qeyri-üzvi kimya elminin ayrılmaz bir sahəsi olan qeyri-üzvi biokimya haqqında ilkin anlayışlar vermək, orqanogen və biogen elementlərin xassə və birləşmələrinin canlı təbiətdə oynadığı rolu ümumi və qeyri-üzvi kimya baxımından aydınlaşdıraraq, universitetlərin kimya və biologiya təmayüllü fakültələrinin tələbə və magistrlarına çatdırmaqdır.

Dərslərdə biometallar və bioligandlar, bioqeyri-üzvi kimyanın əsas tədqiqat obyektləri olan kompleks birləşmələr, onların quruluşu, kimyəvi əlaqələrinin təbiəti, turşu-əsas nəzəriyyələri, mühüm biokomplekslər, qeyri-üzvi biokimyanın tətbiq sahələri, ekoloji problemlər, biokimyəvi əhəmiyyətə malik olan qeyri-metalların, s-, p-, d-metallarının xassələri və bioloji sistemlərdə rolu və bir sıra başqa problemlər nəzərdən keçirilmişdir.

T.M. İlyaslı
J.M. Seyfullayeva

Giriş

Yaşadığımız aləmi nəzərdən keçirdikdə görürük ki, biz çox mürəkkəb, biri-birindən əks qütblər qədər fərqlənən və eyni zamanda biri-birini tamalayan, vəhdət şəklində inkişaf edən və Yer üzərində həyatın təməlini təşkil edən, canlı və cansız aləm ilə əhatə olunmuşuq. Cansız qeyri-üzvi aləm bu nə deməkdir? Bir tərəfdən bu söz çox qəribə səslənir. Çünki bizi əhatə edən dağı-daşı, süxuru, suyu və s. cansız adlandırmaq mümkün deyil. Onlar da, minilliklər ərzində müxtəlif fiziki, kimyəvi çevrilmələrə məruz qalıb, həm tərkibini, həm quruluşunu və yerini dəyişmişdir. Lakin bütün bunlar canlı aləm ilə müqayisədə statik xarakter daşıyır. Qeyri-üzvi, yəni cansız aləmi təşkil edən maddələrin vəsfi və miqdarı tərkibinin tədqiqi, quruluşunun öyrənilməsi onların olduqca mürəkkəb olmasına dəlalət edir. Hər bir həm bəsit və həm də mürəkkəb qeyri-üzvi maddə özünün quruluşu, fiziki və kimyəvi xassələri ilə fərqlənir.

Canlı üzvi aləm, yəni bioloji sistemlər statiklikdən çox uzaqdır. Burada daim hüceyrə səviyyəsində kütlə və enerji mübadiləsi baş verir. Canlı aləmi təşkil edən maddələr qeyri-üzvi maddələrlə müqayisə olunmaz dərəcədə mürəkkəb tərkibliyə malikdir. Lakin həm üzvi və həm də qeyri-üzvi mənşəli bütün maddələr elementlərin dövri sisteminə daxil olan elementlərdən təşkil olunub. Qeyri-üzvi maddələr dövri sistemin bütün elementlərinin iştirakı ilə əmələ gələn birləşmələrdən ibarətdirsə, canlı təbiəti – biosistemləri təşkil edən maddələr əsasən 12 «bioelement» və ya «həyat elementləri» (O, C, H, N, Ca, P, K, S, Cl, Na, Fe, Mg) adlanan kimyəvi elementlərin əmələ gətirdiyi birləşmələrdir.

Hər hansı bir bioloji sistemdə gedən proseslərin analizi qeyri-üzvi kimyanın əsas prinsiplərinə və əldə etdiyi nailiyyətlərə əsaslanmaqla mümkündür. Bu da həmin sistemi təşkil edən kimyəvi birləşmələrin bir sıra elementlərdən ibarət olması ilə əlaqədardır. Beləliklə, biokimya ilə qeyri-üzvi kimyanın qarşılıqlı təmas xəttində yeni qeyri-üzvi biokimya və ya bioqeyri-üzvi kimya adlanan elm sahəsi yaranmışdır. Yüzdilliklər ərzində qeyri-üzvi reaksiyalarla əlaqədar əldə edilmiş biliklər, biokimyəvi proseslərin izahında böyük rol oynadığı kimi, təbiətin yaratdığı mürəkkəb komplekslərin quruluşunun tədqiqi və müəyyənləşdirilməsi yeni qeyri-üzvi birləşmələrin kəşfi və sintezini stimullaşdırır. Bu tipli yeni birləşmələrin köməyi ilə bioloji prosesləri

modelləşdirmək, onların təbiətini müəyyənləşdirmək, metalların və bir sıra qeyri-metalların bioloji rolu haqqında bilikləri genişləndirmək olar.

Əsas və əlavə yarımqrup elementlərinin biokimyəvi xassələri, qeyri-üzvi biokimyə elminin əsas tədqiq sahələrini təşkil edir. Bu elm sahəsi çərçivəsində metal ionlarının əmələ gətirdiyi xüsusi koordinasiya əhatələri, eyni zamanda məlum olan kimyəvi reaksiya tipləri bunlardır:

- Brensted və Lyuisə görə turşu – əsasi xarakterli reaksiyalar;
- elektron və atom qruplarının keçidi ilə bağlı olan oksidləşmə- reduksiya reaksiyaları;
- elektron keçidi ilə xarakterizə edilən fotokimyəvi çevrilmələr.

Canlı təbiət və kimyəvi elementlər

Qeyd etmək lazımdır ki, yer qabığında və canlı təbiətdə kimyəvi elementlər müxtəlif cür paylanmışdır. Məlum olduğu kimi, planetimizin maddi əsasını təxminən 90-a yaxın element təşkil edir. Lakin bu elementlərin hamısı eyni dərəcədə yayılmamışdır. Məhz buna görə də, Yer üzərində üzvi və qeyri-üzvi aləmin formalaşmasında kimyəvi elementlərin rolu müxtəlif olmuşdur. 1 sayılı cədvəldən görüldüyü kimi, yer qabığının əsasını Si, Al təşkil etdiyi halda, insan orqanizmində və bütövlükdə canlı təbiətdə bu elementlərin miqdarı cüzdür. Yer qabığının yayılmış elementlərinin bir hissəsi canlı təbiətdə yalnız iz şəklində mövcud olur. Misal olaraq kobaltı göstərmək olar. Bu element canlı orqanizmlərdə yeganə birləşmə – B₁₂ kofermenti şəklində mövcuddur. Bir çox nadir elementlərə isə, məsələn, berillium, tallium və ya urana bioloji sistemlərdə demək olar ki, rast gəlinmir.

Cədvəl 1

Elementlərin üzvi və qeyri - üzvi aləmdə (kütlələrinin azalması
istiqamətində) yayılması

Yer qabığı	Okean	İnsan
O	O	H
Si	H	O
Al	Cl	C
Fe	Na	N
Ca	Mg	Na
Mg	S	K
Na	Ca	Ca
K	K	Mg
Ti	C	P
H	Br	S
P	B	Cl

Ümumiyyətlə yer qabığında yüngül kimyəvi elementlər ağır elementlərə nisbətən daha geniş yayılmışdır. Kimyəvi elementlərin qeyri-bərabər paylanması kimyəvi elementlərinin nüvələrinin quruluşu ilə bağlıdır. Belə ki, elementin sıra nömrəsi artdıqca, onun nüvəsinin quruluşu mürəkkəbləşir, bu

isə onun davamlılığını azaldır. Dövrü sistemdəki elementləri nəzərdən keçir-sək, görürük ki, bismutdan başlayaraq bütün ağır elementlər radioaktiv xassə-lərə malik olurlar. Bu elementlərin radioaktiv parçalanması nəticəsində nisbətən yüngül elementlər alınır. Litium, berillium və bor bu baxımdan müstəsna yer tutur. Dövrü sistemin ilk elementləri sırasına aid olan bu elementlər təbiətdə baş verən nüvə reaksiyalarında iştirak edərək, yüngül, lakin təbiətdə geniş yayılmış kimyəvi elementlərin yaranmasında iştirak edirlər. Eyni zamanda bu üç elementin nüvə reaksiyaları əsasında sintezinin mexanizmi tam aydın deyil. Belə ehtimal olunur ki, bu elementlər C, N, O nüvələrinin parçalanması və yüksək enerjiyə malik hissəciklər ilə toqquşması nəticəsində alınır.

Kimyəvi elementlər Yer qabığında təkcə hansı miqdarı nisbətlərdə yayılması ilə deyil, eyni zamanda hansı kimyəvi birləşmələr şəklində yayılması ilə də fərqlənir. Məsələn qızıl ($AuTe_2$ mineralı müstəsna olaraq), və təsirsiz qazlar təbiətdə yalnız sərbəst halda yayılmışdır. Elementlərin əksəriyyəti yer qabığında birləşmələr şəklində – oksidlər, xalkogenidlər, sulfatlar, xloridlər, karbonatlar, fosfatlar, ikiqat duzlar, kompleks birləşmələr və müxtəlif üzvi birləşmələr şəklində rast gəlinir. Elementlərin bir hissəsi isə təbiətdə həm sərbəst (H_2 , N_2 və s.), və həm də kimyəvi birləşmələr (H_2O , nitratlar və s.) şəklində mövcud olur. Belə elementlər sırasına kükürdü, karbonu, gümüşü və digər elementləri aid etmək olar. Kimyəvi elementlər təkcə cansız təbiətin əsasını deyil, həm də canlı təbiətin – biosistemlərin təməlini təşkil edir.

Elementlərin yer qabığında miqdarının tədqiqi ilk dəfə Amerika alimi F.U. Klark tərəfindən aparılmışdır. O, əlliyyə qədər elementin yer qabığında yayılmasının faizlə miqdarını hesablamış və müvafiq cədvəl tərtib etmişdir. A.Y.Fersman yer qabığında elementlərin yayılmasını Klarkın şərafinə «klark» kəmiyyəti (kütlə klarkı) ilə ifadə etməyi təklif etmişdir.

Biosfer haqqında müasir elmi nəzəriyyələrin əsasını qoyan akademik V.İ.Vernadski, mikroelementlərin bioloji rolunun tədqiqi problemlərinə böyük əhəmiyyət verirdi. Hələ 1926-cı ildə o, “Canlı maddə şöbəsini “ təşkil etmiş və orada aparılan tədqiqat işlərinə rəhbərlik etmişdir. Akademik Vernadskinin təklifi ilə canlı orqanizmlərə daxil olan kimyəvi elementlər miqdarına görə üç qrupa bölünür:

- makroelementlər ($10^{-2}\%$ -dən çox, cədv.2.) – O, C, H, N, Ca, P, K, S, Cl, Na, Fe, Mg;

- mikroelementlər (10^{-2} - $10^{-5}\%$) – Al, Ba, Sr, Mn, B, F, Zn, Pb, Cu, Cr, Br, Ge, Ni, As, Co, Li, Sn, V, Mo, Cs, I;

- ultramikroelementlər (10^{-5} %-dən az).

Bu təsnifat nisbi xarakter daşıyır. Belə ki, mühüm həyati əhəmiyyətə malik olan maqnezium makro- və mikroelementlər arasında aralıq mövqə tutur.

Mikro- və ultramikroelementlərin əksəriyyəti canlı orqanizmlərin fəaliyyətinə əsaslı təsir göstərir. Orqanizmdə onların çatışmamazlığı və eləcə də artıqlığı "mikroelementozalar" adlanan, ciddi potoloji dəyişikliklərə səbəb olur.

Bioelementlərin başqa bir təsnifatı da mövcuddur. Bu təsnifata əsasən bioelementlər - əvəzəilməz, aşqar miqdarlı və mikroaşqar tipli qruplara bölünür.

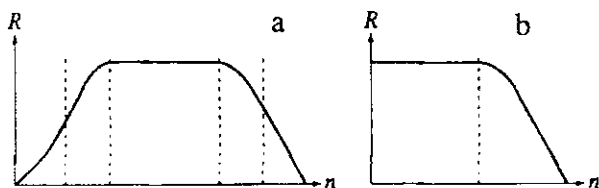
1. Əvəzəilməz elementlər. Bu elementlər (C, H, O, N, Ca, K, P, Na, S, Mg, Cl, I, Mn, Cu, Co, F, Zn, Mo, V) canlı orqanizmlərin tərkibində həmişə mövcud olaraq, qeyri-üzvi və üzvi birləşmələrin - zülal, nukleotid, lipid, ferment, hormon, biotənziqləyici və vitaminlərin tərkib hissəsidir. Onların çatışmamazlığı həyat fəaliyyətinin pozulmasına səbəb olur. Mühüm həyati əhəmiyyətə malik olan mikroelementlər sırasına birinci dövr s-elementlərindən hidrogen, üçüncü dövr s-elementlərindən natrium, maqnezium, dördüncü dövr s-elementlərindən isə kalium və kalsium daxil olur. p-Elementlərdən bu qrupa daxil olanlar- karbon, azot, oksigen (2-ci dövr), fosfor, kükürd və xlorudur (3-cü dövr).

2. Aşqar miqdarlı elementlər. Bu elementlər də insan və heyvan orqanizmlərində daim olur: Ga, Sb, Sr, Br, F, B, Be, Li, Si, Sn, Cs, Al, Ba, Ge, As, Rb, Pb, Ra, Bi, Cd, Cr, Ni, Ti, Ag, Th, Hg, U, Se. Lakin onların bioloji rolu ya tam təfsilatı ilə öyrənilməmiş və yaxud da bu haqda məlumat çox məhduddur. İkinci və üçüncü dövrlərin s- və p-elementlərinin əksəriyyəti (Al, Si, Be və s.) fizioloji aktivliyə malikdirlər. Böyük dövrlərin s- və p-elementləri çox tək-tək hallarda əvəzəilməz olur. Fizioloji aktiv elementlər sırasına dördüncü və beşinci dövrlərin bəzi s- və p-elementləri məsələn arsen, selen, brom və başqaları da aid edilir.

3. Mikroaşqar miqdarlı elementlər. Bu elementlər sırasına Sc, Ti, La, Pr, Sm, Re, Tb və s. aid etmək olar. Sadalanan elementlər insan və heyvan orqanizmlərində müəyyən olunmuş, lakin onların bioloji funksiyası tam müəyyən edilməmişdir.

Qeyd edək ki, bu təsnifat elementlərin bioloji rolunu və əhəmiyyətini nəzərə almadan, onların canlı orqanizmlərdə miqdarını və fizioloji aktivliyini əks etdirir.

Elementlərin həyati əhəmiyyətini öks etdirən xarakterik xüsusiyyət doza (n) - öks reaksiya (R, effekt) asılılığıdır.



Şək.1. Əvəzədlməz və aşqar miqdarlı elementlər üçün öks reaksiya (R) - doza (n) asılılığı.

Əvəzədlməz elementlər üçün bu asılılıq zambaq quruluşlu əyri ilə (1.a) ifadə olunur. Elementin çatışmamazlığı (defisiti) zamanı orqanizm həyat - ölüm sərhəddində (qrafikin yüksələn hissəsi) qalır. Elementin dozası artdıqda öks reaksiya normaya (əyrinin düz hissəsi) qədər yüksəlir. Əvəzədlməz elementin miqdarının ifrat artıq olması, onun toksikoloji xassələrinin yüksəlməsinə və bir nəticə olaraq, ölümə gətirib çıxarır. Beləliklə orqanizm üçün elementlərin həm normadan kiçik və həm də normadan artıq miqdar zərərliyə. Aşqar və mikroaşqar miqdarlı elementlər üçün "doza-öks təsir" asılılığı, əvəzədlməz elementlər üçün olan asılılıqdan (1. b) fərqlənir. Orqanizm müəyyən miqdara qədər bu elementlərin təsirini hiss etmir. Lakin bu elementlərin miqdarının (qatılığının) müəyyən həddindən sonra onlar orqanizmdə zəhər rolunu ifadə etməyə başlayır.

Elementlərin əvəzədlməz və aşqar miqdarlı olması nisbi xarakter daşıyaraq, bizim bilik səviyyəmizdən asılıdır. Bu və ya digər elementin nisbi bioaktivliyini müəyyən etmək üçün xüsusi cədvəl mövcuddur.

Cədvəl 2

Canlı orqanizmlərdə makroelementlərin miqdarı

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 - 1,5-3,0%	S 0,15-0,20%	Mg - 0,006-0,003%
		~ 98%

Bioloji sistemlərdə mikroelementlər

Yer qabığının quruluşundan bəhs olunduqda, onu üç yerə bölürlər: litosfer, hidrosfer və atmosfer. Lakin bu kobud bölgüdür. Əslində buraya biosfer də əlavə olunmalıdır. Planetimizdə yaşayan bütün canlılar biosferi əmələ gətirir. Canlılar isə yer qabığının bütün hissələrində həm litosferdə, həm hidrosferdə və həm də atmosferdə rast gəlinir. Ümumiyyətlə canlılar, planetimizin təxminən 30 km qalınlığında yayılmışdır. Bunun 5 km yerin dərinliyində qalanı isə yer səthindən yuxarıda yerləşir. Lakin canlıların əsas hissəsi (təxminən 90%), qalınlığı bir neçə yüz km təşkil edən üst qatda toplanmışdır. Biosferin element ehtiyatının özünə məxsus xüsusiyyətləri vardır. Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, biosistemlərdə mövcud olan elementlərin sayı təxminən 70-ə yaxındır. Kimyəvi elementlərin insan orqanizmində yayılma nisbətinin hidrosferə uyğun olması, yer üzərində canlı orqanizmlərin ilk dəfə suda yaranması fərziyyəsinin təsdiqi üçün əsas zəminlərdən biri olmuşdur.

Orqanizmdə mikroelementlərin az yayılmasına baxmayaraq, onlara qarşı yüksək həssaslıq mövcuddur. Ona görə bu elementlərin miqdarının normaldan az və ya çox olması ciddi patologiyaların meydana çıxmasına səbəb olur. Mikroelementlər orqanizm toxumalarında və üzvlərində müxtəlif cür paylanır. Ən çox miqdarda mikroelementlər, sümük və əzələ toxumalarında toplanmışdır. Bu isə onların kütlə payı ilə orqanizmin əsas hissəsini təşkil etməsi ilə əlaqədardır.

Elementlərin dövrü sisteminə daxil olan 110 elementdən yalnız on səkkizi bioloji sistemlərə daxil olur. Müxtəlif fərziyyələr nəzərə alınarsa, daha bir neçə (3 və ya 5) elementin də biosistemin bəzi funksiyalarının həyata keçirilməsində iştirakı müstəsna edilmir. Lakin hələ ki, bunlar həyatı cəhətdən vacib olan proseslərdə öz əksini tapmamışdır.

Bu elementlərdən altısı – karbon, hidrogen, oksigen, azot, fosfor, kükürd biogen elementlər adlanaraq, Yer üzərində həyatın əsasını təşkil edən zülal və nuklein turşularının əsas tərkib hissəsidir. Göründüyü kimi, bu altılığa daxil olan elementlər yüngül atomlardan ibarət dir. Onların ən geniş yayılmış və birləşmələrində davamlı olan oksidləşmə dərəcələri bunlardır: hidrogen (1), oksigen (2), azot (3), karbon (4), fosfor (5), kükürd (6). Oksigen və hidrogen üçün bu oksidləşmə dərəcəsi yeganə mümkün olan olduğu halda,

digər elementlər üçün onlar dəyişkən xarakter daşıyır. Göstərilən oksidləşmə dərəcələri həmin elementlərin stabil elektron quruluşlarına uyğun gəlir. Digər on iki element Cl, I (qeyri-metallar), Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo (metal) canlı orqanizmlər üçün böyük əhəmiyyət kəşb edir. Bu sıraya daxil olan on metal «biometal» və ya «həyat metalları» adlandırılır. Bu metalların canlı orqanizmlərdə rolunun və xassələrinin tədqiqi isə qeyri-üzvi biokimyayın əsas məqsədidir.

Hal-hazırda biometallar sırasına V, Cr, Ni, Cd kimi elementlərin daxil edilməsi müəyyən qədər məqsədə uyğun sayılır. Əsas problem ondadır ki, ultra-mikromiqdarda protein və nuklein turşularının tərkibinə daxil olan bu maddələr çox az öyrənilib və sadalanan metalların biosistemdə rolu tam aydınlaşdırılmamışdır. Məhz bu səbəbdən də, əsasən yuxarıda qeyd edilən on biometal üzərində dayanmaq daha məqsədə uyğundur.

Cədvəl 4

Biometalların dövri sistemdə yeri

Grup \ Dövr	IA	IB	IIA	IIB	IIIA	IIIB	IVA	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB
III	Na	-	Mg	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IV	K	Cu	Ca	Zn	-	-	-	-	(V)	(Cr)	Mn	Fe Co (Ni)
V	-	-	-	(Cd)	-	-	-	-	-	Mo	-	-

Dövri sistemdə biometalların yerləşməsi 3 saylı cədvəldə göstərilmişdir. Göründüyü kimi, dövri sistemdə molibden müstəsna olmaqla, biometallar kompakt şəkildə yerləşərək, iki qurum əmələ gətirir. Bunlardan birinin tərkibinə IA və IIA qrup s-elementlərindən olan 4 metal – Na, K, Mg, Ca, ikincisinin tərkibinə isə 3d-dekadasının 5 elementi Mn, Fe, Co, Cu, Zn və 4d-dekadasının bir elementi Mo daxildir. Biometalların çoxu dövri sistemin IV dövrünə aid olan elementlərdir. Yalnız Na və Mg III dövr elementlərinə aiddir. Biometalların 4 və 5 saylı cədvəllərdə əks olunmuş bir sıra xassələrini nəzərdən keçirək.

Qeyd edilən s-elementləri (Na, Mg və K, Ca) sabit oksidləşmə dərəcəli və qapalı elektron quruluşuna malik olan ionlar əmələ gətirirlər. Keçid elementləri isə dəyişkən oksidləşmə dərəcəli dolmamış yəni açıq xarici

Cədvəl 4

Na, K, Mg, Ca bəzi xassələri

Metalların xassələri	Na	K	Mg	Ca
Elektron quruluşu	[Ne] 3s ¹	[Ar] 4s ¹	[Ne] 3s ²	[Ar] 4s ²
I ionlaşma potensialı, I ₁ eV	5,138	4,339	7,64	6,11
II ionlaşma potensialı I ₂ eV	47,29	31,81	15,03	11,87
Elektrod potensialı M ⁿ⁺ (aq) + ne = M _b	-2,71	-2,92	-2,37	-2,87
İon radiusu M ⁿ⁺ , nm	0,098	0,133	0,78	1,06

Cədvəl 5

3d-keçid elementlərini bəzi xassələri

Metalların xassələri	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Elektron quruluşu	3d ⁵ 4s ²	3d ⁶ 4s ²	3d ⁷ 4s ²	3d ⁸ 4s ²	3d ¹⁰ 4s ¹	3d ¹⁰ 4s ²
I ₁ , eV	7,43	7,90	7,86	7,63	7,72	9,39
I ₂ , eV	15,64	16,18	17,05	18,15	20,29	17,89
I ₃ , eV	33,69	30,64	33,49	35,16	36,83	40,0
M ³⁺ (aq) +e=M ²⁺ (aq)	1,51	0,771	1,842	-	1,8	-
M ²⁺ (aq) + e = M ⁺ (aq)	-	-	-	-	1,167	-
M ²⁺ (aq) + 2e = M _b	-1,05	-0,44	-0,277	-0,25	0,344	-0,762
M ³⁺ ion radiusu, nm	-	0,67	-	-	-	-
M ²⁺ ion radiusu, nm	0,091	0,083	0,082	0,078	0,082	0,082

elektron təbəqəli ionlar əmələ gətirmələri ilə xarakterizə olunurlar. Açıq elektron quruluşu isə bir sıra fiziki xassələrin (spektrin görünən hissəsində işığın udulması, paramaqnetizm və s.) meydana çıxmasını labüd edir. Bu tipli xassələrin mövcudluğu, həmin elementlərin daxil olduğu kimyəvi birləşmələrin elektron quruluşunun öyrənilməsini asanlaşdırır.

s-Elementlərinin tipik nümayəndələri olan, qələvi metal atomlarının (Na, K) sonuncu elektron təbəqəsində təsirsiz qazlara uyğun olaraq, Ne və Ar-nun elektron quruluşundan fərqli bir s-elektronu mövcuddur. Bu səbəbdən qələvi metallar kiçik ionlaşma potensialları və mənfi elektrod potensialları ilə xarakterizə edilirlər. Qələvi metal ionları böyük ölçülü olub, +1 oksidləşmə dərəcəsinə malik olurlar. Onların kovalent əlaqə yaratma qabiliyyəti çox zəifdir. Natrium və kalium ionlarını biri-birindən fərqləndirən xassə onların ion radiusları ($r_{\text{Na}^+} = 0,098\text{nm}$; $r_{\text{K}^+} = 0,133\text{nm}$) və hidratlaşma enerjiləridir. Bioloji sistemlər üçün yuxarıda göstərilən fərqlər çox önəmlidir. Aparılmış tədqiqatların nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, natrium ionu hüceyrə xarici, kalium ionu isə hüceyrə daxili elementlər sırasına daxildir. Kalium ionu biosistemlərdə Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ və Tl^+ kimi iri ölçülü ionlarla əvəz oluna bilər. Tl^+ ionunu bir sıra fiziki və fiz-kimyəvi xassələrinə görə qələvi metallardan kəskin surətdə fərqləndirən odur ki, onu, natrium və kalium ionlarına nisbətən asan təyin etmək olur. Natrium ionları biosistemlərdə asanlıqla Li^+ ionu ilə əvəz edilir. Bu tipli əvəz etmə ölçülərinə görə Na^+ ionuna yaxın olan Cu^+ ionu ilə gətmir. Əvəz etmənin gətməməsi mis(I) ionunun kovalent əlaqə yaratmaq qabiliyyəti və oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında iştirakı ilə əlaqədardır.

s-Elementləri sırasına daxil olan Mg^{2+} və Ca^{2+} ionları biri-birindən qələvi metal ionlarına nisbətən daha kəskin fərqlənir. Bu ionların qələvi metallarda olduğu kimi əsas fərqləndirici xassəsi, onların ion radiusları və hidratlaşma enerjiləridir. Eyni zamanda Mg^{2+} və Ca^{2+} ionlarının ionlaşma potensiallarındakı fərq (I_1 , I_2), maqnezium ionunun kalsium ionuna nisbətən kovalent əlaqə yaratma qabiliyyətinin üstünlüyünü labüd edir. Belə ki, Mg ionları amin qruplarında azot atomu ilə davamlı donor-akseptor əlaqəsi yaradır. Kalsium ionu bu tipli əlaqələr yarada bilmir.

Ölçülərinin yaxınlığına görə kalsium ionları biosistemlərdə stronsium və bəzi lantanoid ionları ilə əvəz oluna bilər.

Sink ionu bioelementlər arasında xüsusi yer tutur. Əslində keçid elementləri sırasına daxil olan sinkin ion vəziyyətindəki elektron quruluşu (Zn^{2+}), II A qrup elementləri ionlarının elektron quruluşu ilə çox oxşardır.

İonlar	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	La ³⁺	Y ³⁺	Lu ³⁻
İon radiusları, r, nm	0,078	0,106	0,123	0,122	0,107	0,101

Yəni bu ionun elektron quruluşu digər d-elementlərində olduğu kimi, defektli olmayıb, elektronlarla tam dolmuş vəziyyətdədir. Elə bu da, sink ionlarının xassələrini s-elementlərinə daha oxşar edir. Lakin sinkin d-kaynosimmetrik elementlər sırasına aid olması, onun ion radiusunun kiçikliyini (~ Mg) və ionlaşma potensiallarının (I₁, I₂) kalsiumun və hətta maqneziumun da uyğun ionlaşma potensiallarından yüksək olmasının izahını verir.

Sinkin ionlaşma potensiallarının yüksək qiymətləri onu biometallar sırasına daxil olan s-metallardan xeyli fərqləndirir. Bu fərq sink ionlarının donör-akseptor təbiətli kovalent əlaqə yaratma qabiliyyətində özünü göstərir. Belə birləşmələrdə sink ionu akseptor rolunu oynayır.

Biosistemlərdə əhəmiyyətli rol daşıyan sink ionları, əsas komponent kimi bir çox fermentlərin tərkibinə daxil olur.

Mn, Fe, Co, Cu tipik biometallar kimi biosistemlərin çoxunun tərkib hissəsidir. Bu elementlərin bir sıra unikal fiziki və kimyəvi xassələri keçid elementlərinin defektli, yəni dolmamış d-səviyyəsinə malik olması ilə əlaqədardır. Onların mühüm əhəmiyyət kəsb edən əsas kimyəvi xassəsi, oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında iştirak etmək qabiliyyətidir. Biosistemlərdə oksidləşməyə məruz qalmayan Ni(II) ionlarıdır. Co(II) və Mn (II) ionları çətin oksidləşir. Biosistemlərdə nisbətən asan həyata keçən Fe (II) → Fe (III) və Cu (I) → Cu (II) çevrilmələridir. Deffektli yəni açıq elektron quruluşuna malik olan ionlarda paramaqnitizm, elektron paramaqnit spektrlərində (EPM) siqnalların, adsorbsiya spektrlərinin görünən və ona yaxın zonalarda zolaqların yaranması kimi xassələri meydana çıxır. Molibden biometallar arasında xüsusi yer tutur. Əvvəla bu element digər biometallardan fərqli olaraq, 4d-keçid elementləri sırasına aiddir. Molibden davamlı yüksək oksidləşmə dərəcələrinə (V, VI) malik olan elementdir. Ona görə də o, anion və oksianionlar əmələ gətirir. Bir neçə davamlı oksidləşmə dərəcəsi əmələ gətirdiyindən, molibden, elektron keçidi ilə xarakterizə olunan proseslərin iştirakçısıdır.

Qeyd edək ki, dəniz faunasının bir sıra nümayəndələri suyun tərkibindən vanadiumu toplayırlar. Bu işə belə ehtimal etməyə imkan verir ki, vanadium onların tənəffüs proseslərində iştirak edir. Halbuki vanadium oksigen daşıyıcısı rolunu oynamır. Onun həqiqi funksiyası hələ ki, məlum deyil.

Qeyri-üzvi biokimya elmi üçün biometal olmayan, lakin kənardan orqanizmə daxil olan başqa metalların müxtəlif proseslərdə iştirakı da mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Bu maraq, bəzi metalların toksikoloji xassələri və bununla əlaqədar olaraq, onların fəaliyyət mexanizminin aşkara çıxarılması ilə bağlıdır. Elementlərin toksikoloji təsirinin miqdarı cəhətdən qiymətləndirilməsi çox mürəkkəb problemdir. Bu isə bioloji sistemlərdə müxtəlif komponentlərin birgə qarşılıqlı təsir effektlərinin çeşidliliyi ilə əlaqədardır. Buna görə də, onlar arasında mümkün və qadağan olunan qatılıqlarının müəyyən edilməsi çox çətindir. Digər tərəfdən, hər bir orqanizm yalnız ona məxsus olan fərdi xüsusiyyətlərə malikdir. Belə ki, bir sıra hallarda bir insanın qidası digəri üçün zəhər rolunda çıxış edə bilər. Eyni zamanda həyat üçün çox əhəmiyyətli olan bəzi elementlər, normadan artıq qatılıqlarda zəhərə çevrilir. Həyatı əhəmiyyətə və ya toksikoloji xassələrə malik olan elementlərin siyahısı və onların orqanizmə təsiri əlavə 1 -də verilmişdir.

Kimyəvi elementlər, xüsusən də "ağır" elementlər arasında orqanizmə bioloji cəhətdən mənfi təsir göstərən - zəhərlər mövcuddur. Bu elementlər berillium və barium müstəsna olmaqla, orqanizmdə davamlı sulfidlər əmələ gətirirlər. Ehtimal olunur ki, zəhərlərin təsiri proteinlərin müəyyən funksional qruplarının (xüsusən də tiol qruplarını) blokada edilməsi və ya bəzi fermentlərdən metal ionlarının, məsələn mis və sinkin sıxışdırılıb çıxarılması ilə əlaqədardır. Bir qayda olaraq müəyyən qrup elementlərinin atom və ion radiusları, nüvələrinin yükü artdıqca, onların toksikoloji xassələri güclənir. Görünür ki, bu həmin elementlərin əmələ gətirdiyi birləşmələrin həllolmasının azalması və bununla əlaqədar olaraq onların canlı orqanizmlər tərəfindən pis mənimsənilməsi ilə əlaqədardır. Kimyəvi elementlərin bioloji aktivliyi 6 saylı cədvəldə verilmişdir.

Bəzi f-elementləri - lantanoidlər və aktinoidlər insan orqanizminə mikromiqdarlarda daxil olurlar. Bir qayda olaraq onlar çox yüksək toksikoloji təsir göstərirlər. Bu təsir, həmin elementlərin polidentat liqandlar ilə davamlı birləşmələr əmələ gətirmələri ilə əlaqədardır. Məhz buna görə də onların orqanizmə daxil olması müxtəlif biokimyəvi reaksiyaların gedishinə təsir edir. f-Elementləri arasında biogen element yoxdur. Onların ultramikromiqdarları toxumalarda təyin edilirsə də, yəqin ki, bunun heç bir bioloji funksiya ilə əlaqəsi yoxdur.

Qeyri-üzvi biokimya elminin əsas vəzifələrindən biri də toksikoloji elementləri orqanizmdən kənar etmək üçün müxtəlif reagentlərin axtarışı və

əksinə olaraq, orqanizmə toksikoloji xassələrə malik elementləri daxil edən reagentləri aşkar etməkdir. Bunların hamısı sənayenin inkişafı və bu inkişafın nəticəsi kimi ətraf mühitin (su, hava, torpaq) çirklənməsi problemləri ilə əlaqədardır. Uzun illər ərzində aparılan ekoloji tədqiqatların nəticəsi kimi müəyyən olunmuşdur ki, son əsr ərzində bizi əhatə edən hava, su və torpağın tərkibi əvvəllər rast gəlməyən elementlərlə zənginləşmişdir. Bu elementlər canlı orqanizmlər üçün toksikoloji xarakter daşıyan Hg, Pb, Cd və s. bu kimi metallardır. Hava, su və torpaqda olan və buna görə də canlı orqanizmlərə daim daxil olan mikroelementlərin xassələrini, bioloji sistemlərə təsirini öyrənmək önəmli problemlərdən biridir.

Həyatı əhəmiyyətə malik olan metal ionlarının bioliquandlar ilə qarşılıqlı təsirini nəzərə alaraq onlar üç qrupa bölmək olar:

- bioliquandların donor xassəli oksigen atomları ilə əlaqə yaradan kationlar;

- bioliquandların donor xassəli azot atomları ilə asanlıqla əlaqə yaradan, lakin bununla bərabər oksigen atomları ilə də donor-akseptor əlaqəsi yaratmaq imkanlarını saxlayan kationlar;

- bioliquandların donor xassəli kükürd atomları ilə davamlı əlaqələr yaradan kationlar.

Orqanizmlərin tərkibinə daim daxil olan və həyat fəaliyyətinin əsasını təşkil edən kimyəvi elementlər biogen elementlər adlanır. Bizi əhatə edən aləmdə rast gələn kimyəvi elementlərin demək olar ki, hamısının izləri canlı hüceyrələrin tərkibində müəyyən edilmişdir. Ən mühüm biogen elementlər oksigen, karbon, hidrogen, azot, kalsium, kalium, fosfor, maqnezium, kükürd, xlor, natriumdur. Universal biogen elementlər adlanan, bu elementlər bütün canlı orqanizmlərin hüceyrələrinin tərkibinə daxil olur. Lakin bəzi biogen elementlər müəyyən canlı orqanizm üçün xarakter olur. Orqanizmlərin hüceyrə və toxumalarında daima mövcud olan elementlərin hər biri müəyyən fizioloji rol daşıyır. Hidrogen, karbon, azot, oksigen, fosfor, kükürd kimi elementlər hüceyrənin üzvi birləşmələrinin tərkibinə daxil olur. Karbohidrat və lipidlərin tərkibinə C, H, O; zülalların tərkibinə C, H, O, N, S; nuklein turşularının tərkibinə isə zülallardan fərqli olaraq fosfor da daxil olur.

Biogen elementlər canlı orqanizmlərdə müxtəlif proseslərin gedişində katalizator, osmotik proseslərin tənzimləyicisi, bufer sistemlərinin tərkib hissəsi, bioloji membranların yarımpəncirici xassələrinin tənzimləyicisi rolunu görürlər. Orqanizmin tərkibinə daxil olan bir sıra elementlərin miqdarı təkcə

orqanizmin xüsusiyyətlərindən deyil, həm də ətraf mühit, qida və digər faktorlardan asılıdır.

Orqanizmin normal həyat fəaliyyəti üçün vacib, lakin onun tərkibinə cüzi miqdarda daxil olan (~0,001% və daha az) kimyəvi elementlər – mikroelementlər adlanır. Təxminən otuz mikroelement məlumdur. Onların sırasına həm metallar – Fe, Al, Cu, Zn, Mn, Co Ni, Mo, Sr və s., və həm də qeyri-metallar – I, F, Se, Br, As, B və s. daxildir. Bitki və mikroorqanizmlərin tərkibinə mikroelementlər torpaq və sudan, heyvan və insan orqanizminə isə qida və su vasitəsi ilə daxil olur. Canlı toxumalarda toplanan mikroelementlər, təbiətdə asan mənimsənilən yəni suda yaxşı həll olan birləşmələr şəklində mövcud olur. Müxtəlif orqanizmlərdə mikroelementlərin rolu və funksiyaları müxtəlifdir. Mikroelementlərin bir hissəsi fermentlərin tərkibinə daxil olur. Belə ki, karboanhidrazanın tərkibinə Zn, polifenoloksidazaya – Cu, arginazaya Mn elementləri və s. (~200 -ə qədər metalloferment məlumdur), Co – B₁₂ vitamininin, I – hormonlardan olan tiroksinin, Zn və Co insulinin, Fe tənəffüs piqmenti olan hemoqlobin və digər dəmirsaxlayan piqmentlərin, Cu – hemosianinin tərkibinə daxildir. Bioloji aktiv birləşmələrin tərkibinə daxil olan mikroelementlərin maddələr mübadiləsində rolu çox böyükdür. Mn, Zn, I kimi mikroelementlər heyvanların B, Mn, Zn, Cu isə bitkilərin boyunun artmasında; Mn, Zn – heyvanların, Mn, Cu, Mo bitkilərin çoxalmasında; Fe, Co, Cu – qanyaratma prosesində, Cu, Zn – toxumalarda gedən tənəffüs prosesində və bütün bunlar hüceyrədaxili maddələr mübadiləsi və bir sıra başqa proseslərin gedişində önəmli rol oynayır. Göstərilən proseslərin gedişinin əsasında uyğun metal ionları ilə bioloji liqandlar arasında əmələ gələn kompleks birləşmələr durur.

Məlum olduğu kimi, canlı orqanizmlərin həyat fəaliyyətinin əsasını oksidləşmə-reduksiya prosesləri təşkil edir. Bu reaksiyalar zamanı ayrılan enerji, heyvani orqanizmlərin bədən temperaturunun sabit saxlanması, hərəkət, qan dövranı, tənəffüs, maddələr mübadiləsi və s. bu kimi proseslərin gedişi üçün əsas amildir.

Qeyd etmək lazımdır ki, yaşdan asılı olaraq, mikroelementlərin orqanizmdə miqdarı dəyişir. Belə ki, orqanizmdə bəzi elementlərin miqdarı yaşa olduqca artdığı halda, digər elementlərin həmin dövr ərzində azalması müşahidə edilir. Məsələn, orqanizmdə sinkin miqdarı cavan yaşından qocalığa doğru azaldığı halda, Cd və Mo-nin miqdarı həmin istiqamətdə artır. Artıq məlumdur ki, orqanizmdə baş verən bir sıra xəstəliklər, mikroelementlərin çatışmamazlığı ilə əlaqədardır. Lakin onların təkcə çatışmamazlığı və

ifrat çoxluğu deyil, eyni zamanda mikroelementlər arasında disbalansın yaranması da müxtəlif xəstəliklərin meydana çıxmasına səbəb olur. Belə ki, miokard infarktında qanda Zn, Ni, Mo, Ag ionlarının qatılığı artdığı halda, işemiya xəstəliyində qanda misin miqdarı artmış olur. Hipertoniya xəstəliyinə məruz qalan insanların qanında və eritrositlərdə Li mikroelementinin miqdarı iki dəfədən çox azdır. Hal-hazırda, müasir analiz üsulları ilə qan və toxumaların element analizi aparılaraq, müxtəlif xəstəliklərin qarşısını almaq üçün imkanlar yaradılır. Mikroelementlər orqanizmdə ya zülallarla bağlı şəkildə, yaxud da qeyri-üzvi birləşmələrin tərkibində ion halında olur. Bu birləşmələrdə kimyəvi əlaqənin təbiəti üzvi toxumaların xüsusiyyətini, orqanizmdə mikroelementlərin xarakterini müəyyən edir. Belə ki, Zn, Cu, Mn qeyri-üzvi birləşmələr şəklində onurğa beyninin mayesinin tərkibinə daxil olur. Si, Ti, Al, Cu baş beyin toxumalarında zülallarla bağlı şəkildə olduğu halda, Mn ion şəklindədir. Mikroelementlər orqanizmdə əsasən zülallar və biopolimerlərlə kompleks birləşmələr şəklində mövcuddur. Bu komplekslər maddələr mübadiləsi proseslərinin aktiv iştirakçısı olduğundan, böyük bioloji əhəmiyyətə malikdir.

Orqanizmdə mikroelementlər bir-biri ilə daim qarşılıqlı əlaqədədir və bu əlaqə özünü maddələr mübadiləsində aydın göstərir. Məsələn, orqanizmə brom kimi mikroelementin daxil edilməsi, beyində Cu (II) ionlarının artmasına səbəb olur. Qidada maqneziumun və molibdenin artması, uyğun olaraq, plazmada və qaraciyərdə misin qatılığını artırır.

Maddələr mübadiləsi prosesində mikroelementlər arasında fizioloji sinergizm və antoqonizm müşahidə edilir. Belə ki, əgər fizioloji sinergizm zamanı elementlərdən biri digərinin aktivliyini artırarsa, funksional antoqonizm əks təsirin meydana çıxmasına səbəb olur. Məsələn, Cu və Zn, Fe və Co, Fe və Mn, Li və Na, Be və Mg və s. mikroelementləri arasında antoqonizm mövcuddur.

Ultramikroelementlərin miqdarı canlı orqanizmlərdə 0,00001 %-dən də azdır. Bu elementlər bir neçə qrup təşkil edir:

- yüksək toksikoloji xassələrə malik olan elementlər –

Hg, Se, Tc, Sb, Bi və s.;

- radioaktiv elementlər –

U, Ra, Th, Rn və s.;

- kimyəvi cəhətdən passiv elementlər –

Au, Ag və s.;

- təsirsiz qazlar –

He, Ne, Ar, Xe.

Beləliklə, orqanizmdə metalların çox az miqdarda olmalarına baxınaraq, onlar həyatı proseslərin mühüm icraçısı və tənzimləyicisi rolunu ifa edirlər. Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, bu metalların orqanizmdə çatışmamazlığı, yaxud normadan artıq olması müxtəlif potologiyalara səbəb olur. Potologiyalara səbəb, eyni zamanda başqa metalların olduqca küzi miqdarları da ola bilər. Belə metallar sırasına Hg, Cd, Bi, Pb, As və s. aid edilir. Qeyri-üzvi zəhərli maddələr sırasına aid olan, bu metallar əsasən qida vasitəsi ilə orqanizmə daxil olur. Yüksək mütəşəkkil sistem olan insan orqanizminin bu cür zəhərli maddələrdən müdafiəsi üçün təbii vasitələr mövcuddur. Belə ki, natrium, kalium, kalsium ionları müstəsna olmaqla, metal ionları həzm traktı ilə orqanizmə çox çətin daxil olur. Ona görə də qida vasitəsi ilə orqanizmə daxil olaraq, zəhərlənmə törətmək çətindir. Digər mühafizə sistemi böyrəklər tərəfindən qanın təmizlənməsinə əsaslanır. Böyrəklər orqanizmi təkcə zəhərli metal ionlarından deyil, eyni zamanda həyat üçün böyük əhəmiyyətə malik olan natrium, kalium və s. ionlarının da artıq miqdarından azad edir.

Orqanizmin metal ionları ilə zəhərlənməsinin iki növü məlumdur:

- Li^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{2+} ionlarının toksikoloji təsiri, elektrolit xassələrinin dəyişməsinə, onların ferment molekullarının mənfii yüklü hissəsi ilə qarşılıqlı təsirinə və osmotik tarazlığın pozulmasına əsaslanır;

- digər metal ionlarının arzuolunmaz komplekslər əmələ gətirməsinə əsaslanır.

Məsələn Hg^{2+} ionunun kükürdə qarşı olan yüksək hərisliyi onun zəhərləyici rolunda özünü göstərir. Belə ki, o, digər metalları **özlərinin** davamlı komplekslərindən sıxışdırıb çıxararaq, kükürlü və azotlu liqandlarla kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Orqanizmi zəhərli metal ionlarından təmizlədikdə elə reagentlərdən istifadə olunmalıdır ki, onlar seçici olaraq, yalnız zəhərli ionları kənar etsin, yəni orqanizm üçün vacib metallar toxunulmaz qalsın. Belə reagentlərin hazırlanması üçün aşağıdakı faktorlar əsas götürülməlidir:

- reagent kimi istifadə olunan liqandlar kifayət qədər kiçik ölçülü olmalıdır ki, fermentin daxilindəki metal ionuna uyğun gələ bilsin;

- yaranan komplekslər kifayət qədər davamlı olmalıdır;

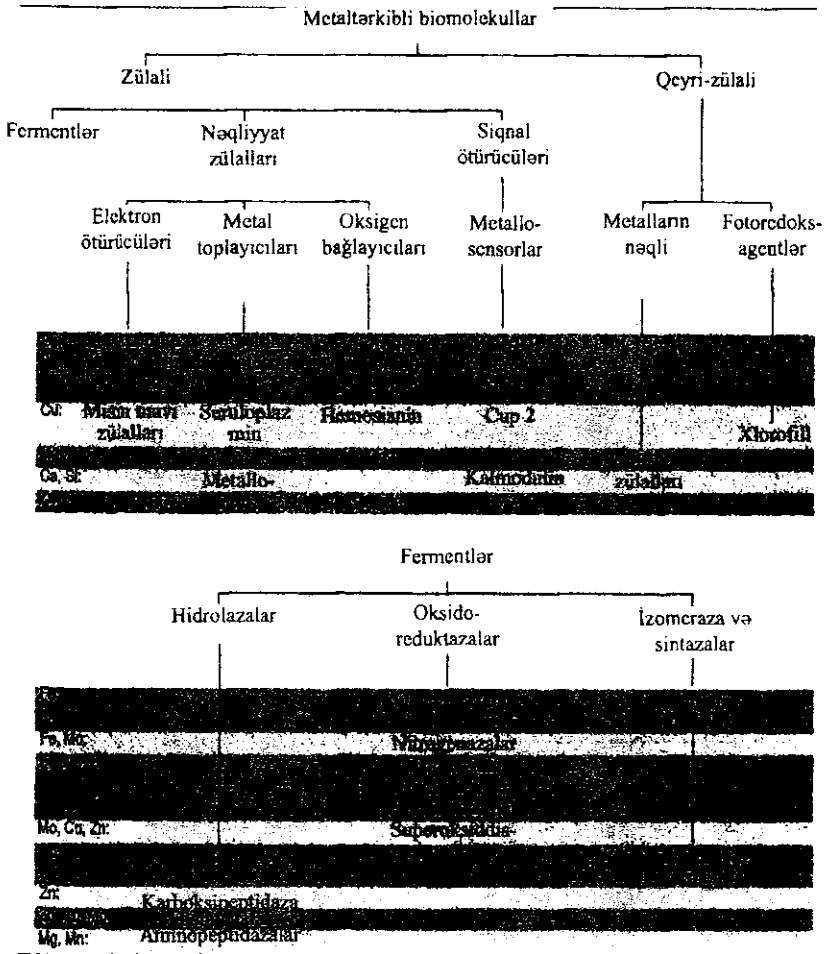
- həzm prosesində saxlanmamalıdır.

Metal ionlarının bioloji rolu

Aşağıda 7 sayılı cədvəldə əsasən zülallar sinfinə aid olan tərkibində metal ionları saxlayan bioloji molekulların əsas növləri verilmişdir.

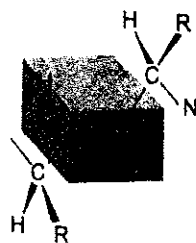
Cədvəl 7

Metal ionları saxlayan biomolekulların təsnifatı



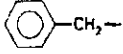
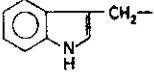
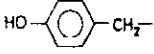

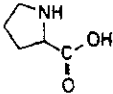
Fermentlərin təxminən 30 %-nin aktiv mərkəzlərinin tərkibinə metal ionları daxil olur. Metalloferment adlanan bu birləşmələr bioloji proseslərin çoxunda katalizator kimi çıxış edir. Belə proseslərə turşu təbii hidroliz (hidrolazalar), oksidləşmə reaksiyalarını (oksidazalar və oksigenazalar), eləcə də molekulların karbohidrogen quruluşunun yenidən qurulması ilə əlaqədar olan reaksiyaları (sintazalar və izomerazalar) aid etmək olar. Molekulların müəyyən quruluşunun qorunub saxlanması üçün metal ionlarının əhəmiyyəti çox böyükdür. Yuxarıda göstəilmiş 7 sayılı cədvəldən görüldüyü 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 iştirak 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 hissəsi metal ionu daxil etməyən molekullar da yerinə yetirə bilər. 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 zamanda müəyyən ölçü, stereokimyəvi xassələri, uyğun codluğu yaxud yumşaqlığı və həm də elektrod potensialları ilə təmin edilir.

Polipeptid adlanan makromolekullar peptid əlaqəsi ilə bağlanan α -aminturşulardan ibarətdir (1). Bir sıra hallarda «peptid qalığı» termini istifadə olunur. Bu termin altında peptid əlaqəsi yarandıqdan və su molekulu ayrıldıqdan sonra makromolekulada qalan, aminturşu hissəsi nəzərdə tutulur. Verilmiş 9 sayılı cədvəldə təbii zülalların tərkibinə daxil olan 20 aminturşu və onların qısaldılmış işarələri əks olunmuşdur. Görüldüyü kimi, bu aminturşuların yan zəncirləri müxtəlif funksional qruplardan – alkil, karboksil (- COOH), hidroksil (- OH), merkaptogrup (- SH), amin (- NH₂) təşkil olunub. Alkil qrupları hidrofob, nisbətən polyar qruplar isə hidrofily xarakterlidir. Polyar qrupların əksəriyyəti Brensted turşusu və ya əsası, yaxud Lyuis əsası rolunu oynayaraq, metal ionlarını koordinasiya edirlər.



1 peptid əlaqəsi

Amin turşuların təsnifatı $\text{NH}_2\text{CHR}\text{COOH}$

R qalığının növü	adı	işarəsi	R -	
Hidrofob	qlisin	gly	G	H-
	alanin	ala	A	CH_3-
	valin	val	V	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$
	leysin	leu	L	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$
	izoleysin	ile	I	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$
İnert heteroatomlu	fenilalanin	phe	F	
	triptofan	trp	W	
Hidroksil qruplu	serin	ser	S	HOCH_2-
	treonin	thr	T	$\text{HOCH}(\text{CH}_3)-$
	tirozin	tyr	Y	
Karboksil qruplu	asparagin turşusu	asp	D	HOOCCH_2-
	qlutamin turşusu	glu	E	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2-$
Amin qruplu	lizin	lys	K	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
	arginin	arg	R	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{NH}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
Amid qruplu	asparagin	asn	W	H_2NCCH_2- $ $ O
	qlutamin	gln	Q	$\text{H}_2\text{NCCH}_2\text{CH}_2-$ $ $ O
İmidazol qruplu	histidin	his	H	
Küküürlü	sistein	cys	C	HSCH_2-
	metionin	met	M	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2-$
Digərləri	prolin	pro	P	

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 (cədv. 9). Fosfor və kalsium daxil olan

Cədvəl 9

Bioloji quruluş materiallarında mövcud olan minerallar

Mineral	Formul	Orqanizmlər	Orqanlar
kalsit	CaCO_3	quşlar	yumurta qabığı
araqonit	CaCO_3	mollyusk	qılaf
hidroksiapatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	onurğaqlar məməlilər	sümüklər
silisium dioksid	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	diatomen bitkilər	hüceyrə divarları diş və yarpaq

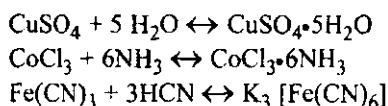
fosfatların əsas sənaye mənbəyi olan hidroksoapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$ mineralı, canlı təbiətdə sümük, diş və bir sıra canlıların qoruyucu bərk örtüklərinin (çanaqlar və s.) əsas tərkib hissəsidir. Mineral və üzvi maddələr adətən vəhdət təşkil edir. Məsələn, sümük və dişlərdə hidroksoapatit kollagen zülal ilə birləşdirilmiş və bu kollagen böyüyən mineral kristallarının forma və mexaniki xassələrini müəyyən edir. Silisiumun birləşmələri canlı təbiətdə xeyli az yayılmışdır. Bu mənada dəniz diatom yosunları müstəsna yer tutur. Dəniz və okean 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 mineral karkasının tərkib hissəsi kimi geniş tətbiq sahəsinə əhatə edir.

Kompleks birləşmələr

Təbiətdə rast gələn maddələri tərkibinə görə bəsit və mürəkkəb olmaqla iki qrupa bölmək olar.

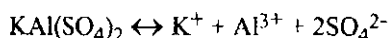
Elementin adi maksimal valentlik göstərdiyi H_2O , CO_2 , HCl , NH_3 , BF_3 və s. bu tipli birləşmələr valent doymuş birləşmələr və ya birinci tərtib birləşmələr adlanır. Bu birləşmələrin biri-biri ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində yüksək tərtibli birləşmələr yaranır. Yüksək tərtibli birləşmələr sırasına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



Yüksək tərtibli birləşmələri öz növbəsində iki qrupa bölürlər:

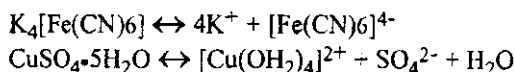
- yalnız bərk halda mövcud olan mürəkkəb birləşmələr
- həm bərk və həm də sulu məhlulda davamlı olan mürəkkəb birləşmələr.

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



Belə birləşmələr ikiqat duzlar adlanır.

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



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, hemoqlabin, xlorofil və digər birləşmələrin quruluş və bioloji xüsusiyyətlərinin tədqiqi göstərmişdir ki, bu birləşmələr həyat dinamikasının əsasında durur.

Kompleks birləşmələrin quruluşu haqda müasir təsəvvürlərin əsasını 1893-cü ildə 26 yaşlı İsveçrə kimyaçısı Alfred Verner qoymuşdur. Onun tədqiqatları əsasən üzvi stereokimya ilə bağlı idi. Verner, nəzəriyyəsi:ni 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);

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

1. Elementlərin əksəriyyəti kompleksəmələgətirici rolunda çıxış edə bilər. 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 doyurmağa çalışır. Bu halda əsas valentlik yalnız anionlarla, əlavə valentlik isə həm anionlarla və həm də neytral molekullar ilə doyar.

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. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ionu mərkəzi Co^{3+} ionundan 6 liqand (NH_3) molekulundan təşkil olunub. Əlaqələr istiqamətlənmiş koordinasiya 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 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ duzunun müasir formulu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 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 koordinasiya 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.

Koordinasiya birləşmələrinin rəng çalarlarını Verner heç cür izah edə bilmirdi. Yalnız 1930-1950-ci illər ərzində komplekslərin elektron quruluşu MO üsulu ilə izah edildikdən sonra bu sirin 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. HMP 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 - koordinasiya birləşmələri ($[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]\text{SO}_4$ 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 xarakteristiktir.

Sferadaxili komplekslərdə liqandlar mərkəzi atom və ya ionla birbaşa birləşmiş olur. Mərkəzi atom və ya ionla birbaşa birləşmiş liqandlar kompleksin ilkin koordinasiya sferasını əmələ gətirir. Daxili sferada liqandların sayı kompleksin koordinasiya ədədini ifadə edir. Koordinasiya ədədləri geniş

diapozonda dəyişə (12-yə qədər) bilər. Buna görə də kompleks birləşmələr quruluş və xassələrinə görə müxtəlifdirlər.

Komplekslərin tərkibi və quruluşu

Komplekəmələgətiricinin koordinasiya ədədi üç faktorla bağlı olur:

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

Ünümüyyətlə, 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, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ d-blok elementlərinin sağ hissəsində yerləşmiş (dövrü sistemin yarımmuzun 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.

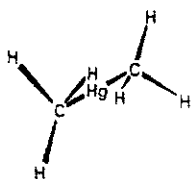
Kiçik koordinasiya ədədləri. Kiçik koordinasiya ədədli komplekslər arasında ən geniş yayılmış birləşmələr $k.\bar{\kappa} = 2$ olan, xətti quruluşa malik dövrü sistemin yarımmuzun variantının 11-ci və 12-ci (IB və IIB) qrup elementlərinin ionlarının əmələ gətirdiyi birləşmələrdir (ümumiləşdirici sxem 1).

Ümumiləşdirici sxem 1.

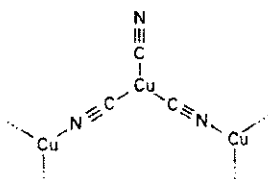
IB (11-ci) qrup	IIB (12-ci) qrup
$\text{Cu(I)} [\text{X-Cu-X}]$	
$\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$	
$\text{Ag(I)} [\text{H}_3\text{N-Ag-NH}_3]^+$	
$\text{Au(I)} [\text{R}_3\text{P-Au-PR}_3]^+$	$\text{H}_3\text{C-Hg-CH}_3 \text{ Hg(II)}$

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

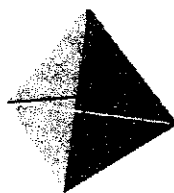
$[AgCl_2]^-$ kompleks ionu, məhlulda Cl^- ionlarının artıqlığı olduqda, bərk $AgCl$ - in həll olması ilə əlaqədar əmələ gəlir. Zəhərli kompleks birləşmə olan $[Hg(CH_3)_2]$, təbiətdə bakteriyaların (2) Hg^{2+} (məh) ionlarına təsiri zamanı meydana çıxır. Au(I) üçün ümumi formulu $LAuX$ olan, xətti quruluşlu bir sıra kompleks birləşmə məlumdur. Bu birləşmələrdə X- halogen, L-isə neytral Lyuis əsası olan R_3P - tipli fosfinlər, R_2S kimi tioefirlərdir. $[(R_2S)_2AuCl]$ kompleksində tioefir asanlıqla daha qüvvətli donor xassələrinə malik olan SR - əvəz olunur. Au (I) kompleks birləşmələri revmatoid mənşəli artritlərin müalicəsində tətbiq edilir. Müalicə üsulu Au(I) -in merkaptogruplar ilə qarşılıqlı təsir reaksiyalarına əsaslanır.



2 $[Hg(CH_3)_2]$



3 $[Cu(CN)_2]^-$



4 tetraedrik kompleks

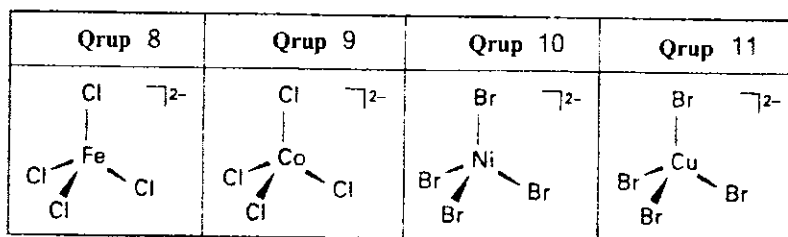
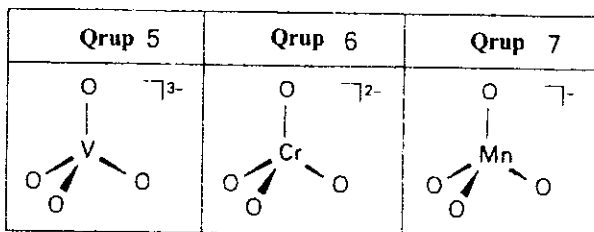
Koordinasiya ədədi 2-yə bərabər olan komplekslər özlərinə əlavə liqand birləşdirərək 3 və 4 koordinasiyalı komplekslərə çevrilirlər. Elə kompleks birləşmələr var ki, onlar ilk baxışdan koordinasiya ədədi 2-yə bərabər olan birləşmələrə bənzəyirlər. Lakin əslində belə komplekslər polimer quruluşludur. 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. $MHal_2$ 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 atomu sərbəst elektron cütü saxlamayan, koordinasiya ədədi 4-ə bərabər olan, s- və p- elementlərinin kompleksləri demək olar ki, həmişə tetraedrik quruluşa malik olur - $[\text{BeCl}_4]^{2-}$; $[\text{BF}_4]^-$; $[\text{SnCl}_4]$.

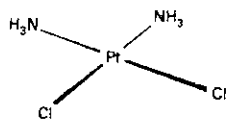
Quruluş və simmetriya



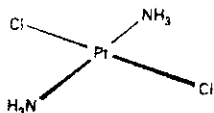
Ümumiləşdirici sxem 2. Tetraedrik komplekslər

d-Elementlər sırasının sol tərəfində yerləşən metalların yüksək oksidləşmə dərəcəli oksoanionları üçün tetraedrik komplekslər $[\text{CrCl}_4]^{2-}$ xarakterikdir. 3d-Metallar sırasının sağ tərəfində yerləşən M^{2+} tipli ionlarının halogenid kompleksləri məs., $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ də əsasən tetraedrik quruluşdur (ümumiləşdirici sxem 2).

Aşağıdakı sxemdə hər növ kompleks üçün misallar göstərilmişdir.



5 *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$



6 *trans*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$



7 müstəvi kvadrat

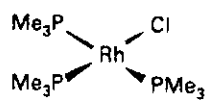
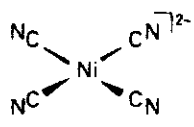
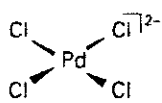
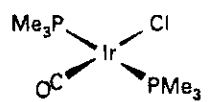
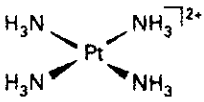
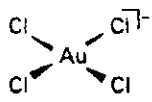
Verner Pt (II) -nin bir sıra dördkoordinasiyalı kompleks birləşmələrini tədqiq etmişdir. Bu birləşmələr PtCl_2 ilə NH_3 və HCl qarşılıqlı təsir reaksiyalarından alınmışdır. Ümumi formulu ML_2Hal_2 olan kompleks

birleşmə tetraedrik quruluşludursa, onun yalnız bir, kvadrat quruluşludursa, iki (5) və (6) izomeri mümkündür. Verner, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ tərkibli, iki qeyri-elektrolit xassəli maddə ayıra bildiyi üçün o, belə bir nəticəyə gəlmişdir ki, bu kompleks birleşmə 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 birleşmələrdə eyni liqandların fəzada müxtəlif yer tutması- həndəsi izomerlik adlanır.

Həndəsi izomerliyin öyrənilməsi təkcə elmi baxımdan deyil, eyni zamanda pratiki tətbiq nöqtəyi-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., $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$)

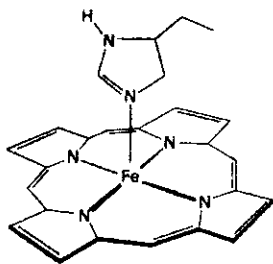
Quruluş və simmetriya

Qrup VIII B (9)	Qrup VIII B (10)	Qrup IB (11)
 <p style="text-align: center;">Rh(I)</p>	 <p style="text-align: center;">Ni(II)</p>	
	 <p style="text-align: center;">Pd(II)</p>	
 <p style="text-align: center;">Ir(I)</p>	 <p style="text-align: center;">Pt(II)</p>	 <p style="text-align: center;">Au(III)</p>

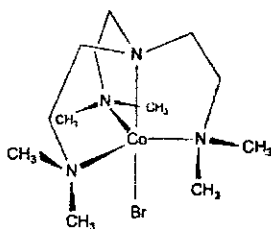
Ümumiləşdirici sxem 3.

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 quruluşlu 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 təkən 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

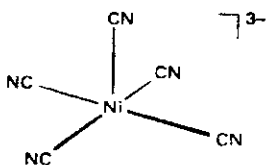


9

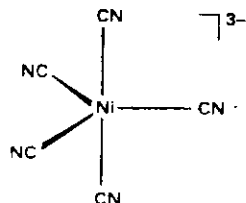
Göstərilmiş bu tipli quruluş oksigen daşıyıcısı olan mioqlobinin aktiv mərkəzinə xasdır. Burada Fe atomunun kvadrat piramidanın oturacağından yüksəkdə yerləşməsi bu mərkəzin fəaliyyəti üçün çox əhəmiyyətlidir. Bir sıra hallarda beş koordinasiyalı əhatə tərkibində donör xassəli atom olan

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 $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, kompleksini nəzərdən keçirsek

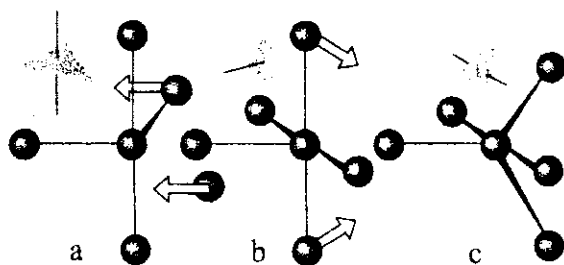


10 $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ kvadrat piramida



11 $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ triqonal bipiramida

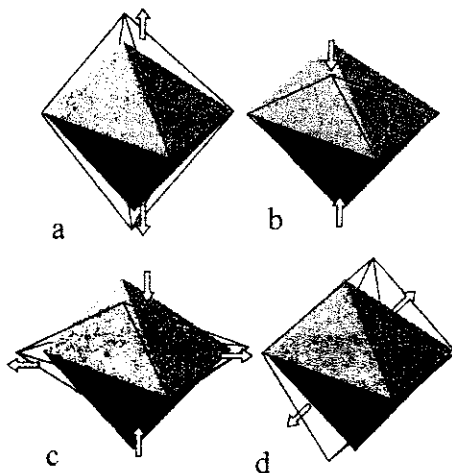
görürük ki, qeyd olunan kompleks eyni kristalda həm kvadrat piramida (10) və həm də triqonal quruluşda (11) mövcud olduğundan onlar arasındakı enerji balansı dayanıqsız olur. Monodentat liqandlı triqonal-bipiramidal komplekslərin məhlulunda liqandlar çox mütbəhərlik olduğundan, aksial vəziyyətdə olan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



Şək.2. Berri psevdöçeyvilməsi. Triqonal bipiramida quruluşlu $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (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, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ göstərmək olar.

Məsələn, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ tərkibli dəmir pentakarbonil kompleksi kristal şəklində triqonal bipiramida quruluşludur. Məhlulda aksial və ekvatorial liqandlar arasında yerdəyişmə ani olaraq baş verdiyindən HMP (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 konfigurasiyasına malik olan elementlər üçün bu koordinasiya xarakterdir. Məsələn, 3d-sirasına aid olan M^{3+} ionlarının əmələ gətirdiyi $[Sc(OH)_6]^{3-}$ (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 halogenidlərlə də altkoordinasiyalı komplekslər əmələ gətirir. Altkoordinasiyalı komplekslərin demək olar ki, hamısı oktaedrik quruluşa çox yaxın olan strukturlar əmələ gətirirlər. Koordinasiya ədədi 6-ya bərabər



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

olan komplekslər üçün düzgün oktaedrik quruluşdan başqa, strukturda bəzi pozuntalar mövcud olan ümumi formulu ML_6 uyğun gələn daha aşağı simmetriyalı oktaedrik əhatələr də mümkündür (şək.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 liqandan fərqlənmiş olsun. d^9 – elektron konfigurasiyasına malik elementlər xüsusən də, Cu^{2+} ionunun 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.

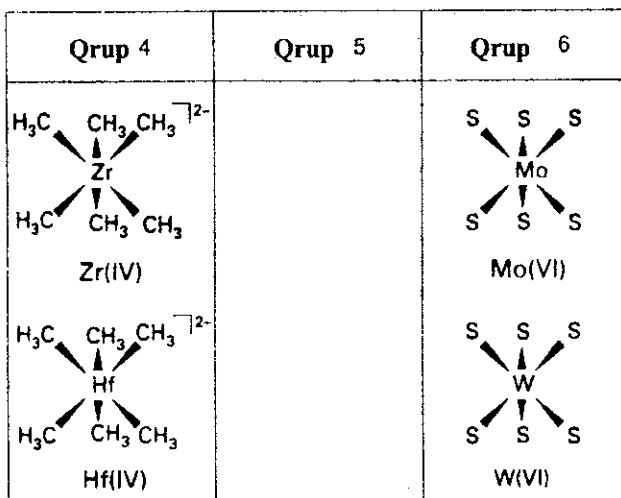
Triqonal prizma quruluşlu komplekslərə (11) nadir hallarda rast gəlinir. Bu birləşmələrə misal olaraq MoS_2 , WS_2 , $[\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_3]$ (12); $[\text{Zr}(\text{CH}_3)]^{2-}$ (d^0) birləşmələrini göstərmək olar. (ümumiləşdirici sxem 4).

Belə strukturların yaranması üçün ya - donor xassəli sadə liqandlar mövcud olmalı, ya da liqan-liqand qarşılıqlı təsiri ehtiva etməlidir ki, kompleks məcburiyyət qarşısında triqonal-prizmatik koordinasiya 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.



12

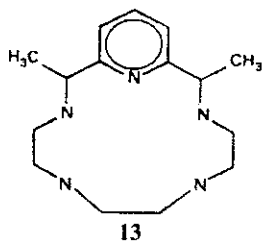
Triqonal prizmatik kompleks



Ümumiləşdirici sxem 4. Triqonal prizmatik komplekslər

Yüksək koordinasiya kompleks birləşmələri. 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.

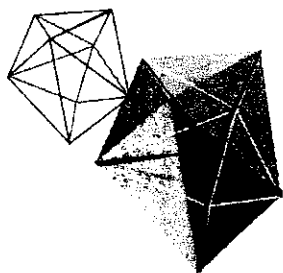
Pentaqonal piramida, bərabərtərəfli oktaedr, bərabərtərəfli triqonal prizma «ideal» formaya yaxınlaşan strukturlardır. Sonuncu iki quruluşda 7-ci



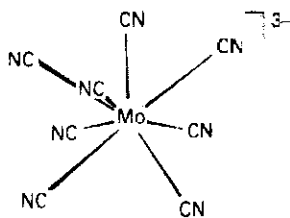
14

kvadrat antiprizma quruluşu

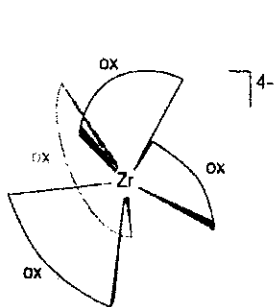
liqand tillərdən birinin üstündə yerləşir. Aydındır ki, bu quruluşlar arasında aralıq mövqe tutan bir çox birləşmələr də mövcuddur. Məsələn, $[\text{Mo}(\text{CNR})_7]^{2+}$; $[\text{ZrF}_7]^{3-}$; $[\text{Ta}(\text{PR}_3)_3\text{Cl}_4]$; $[\text{ReOCl}_6]^{2-}$; $[\text{UO}_2(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ və s. Yüngül elementlərin yeddi koordinasiyalı birləşmələrini almaq üçün donör xassəli beş atomdan ibarət, ekvatorial vəziyyətlə həlqə sintez etməli və



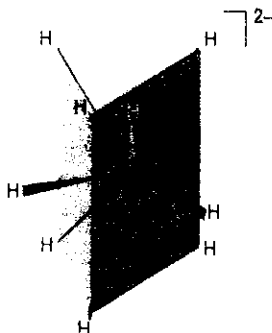
15 dodekaedrik kompleks



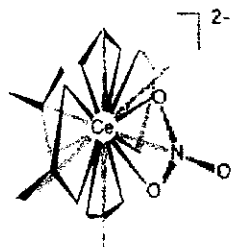
16 $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$



17 $[\text{Zr}(\text{OX})_4]^{4-}$



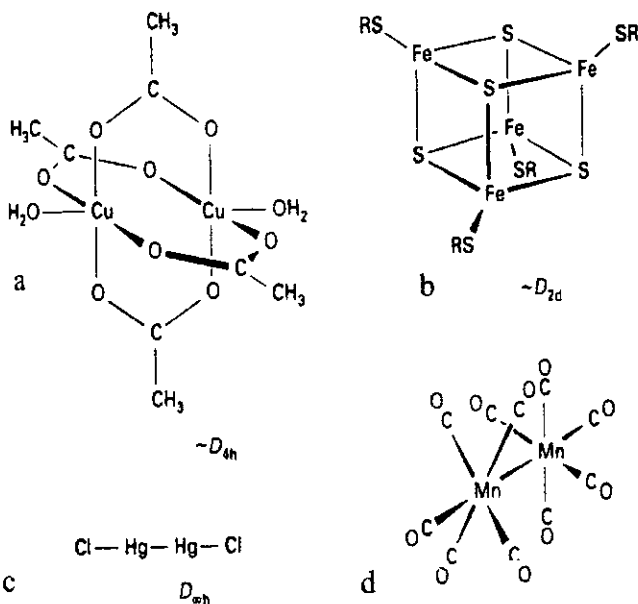
18 $[\text{ReH}_9]^{2-}$



19 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$

buraya 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 konfigurasiyaya malik olan iki kompleks birləşməyə misal (16) və (17) sxemlərində əks olunmuşdur. f-Elementləri nisbətən böyük ölçülü olduğundan, onların kompleks birləşmələri üçün koordinasiya ədədi 9, çox böyük əhəmiyyətə malikdir: $[\text{Nd}(\text{OH}_2)_9]^{3+}$. MCl_3 ($\text{M}=\text{La}:\text{Gd}$) tərkibli kristal quruluşlarında yüksək koordinasiya ədədləri körpücük xarakterli metal - halogen - metal əlaqələri hesabına meydana çıxır. d-Elementlərinin doqquz koordinasiyalı kompleks birləşmələrinə misal olaraq $[\text{ReH}_9]^{2-}$ (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 xarakterdir. Məsələn $\text{Ce}(\text{IV})$ duzlarının nitrat turşusu ilə



Şək.4. Çoxnövəli 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 $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ kompleksi.

qarşılıqlı təsiri zamanı 12 koordinasiya [Ce(NO₃)₆]²⁻ tərkibli kompleksi (19) əmələ gəlir. Burada hər bir NO₃⁻ liqandı mərkəzi atomla iki oksigen atomu vasitəsilə bağlanır. On koordinasiya birləşmələrə misal olaraq, [Th(OH₂)₂(OX)₄] kompleksini göstərmək olar. Burada hər oksalat ion (OX, C₂O₄²⁻) torium ionu ilə əlaqə yaratmaq üçün iki oksigen atomundan istifadə edir. d- Elementlərinin M³⁺ tipli ionları üçün yüksək koordinasiya komplekslər xarakter deyil.

Çoxnüvəli metal kompleksləri. Çoxnüvəli metal komplekslərinin sintezi son onilliklər ərzində tədqiqatçıların marağına səbəb olmuşdur. Çoxnüvəli komplekslərin tərkibinə bir neçə metal atomu daxil olur (şək.4). Bu birləşmələrdə metal atomlarının 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 əlaqəsi yoxdursa, onda çoxnüvəli komplekslər karkas kompleksləri və ya karkas birləşmələri adlanırlar. Karkas komplekslər həm monodentat, həm də polidentat liqandlardan əmələ gələ bilər. Məsələn şək.4.a göstərilən kompleksində iki Cu²⁺ ionu bitentat asetat körpücüyü vasitəsi ilə saxlanılır. Şək.4.b-də RS liqandları ilə bağlanan dörd Fe atomundan təşkil olunmuş kubik quruluş 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 diffraktometrləri, NMR-çoxnüvəli spektroskopiya) metal - metal əlaqəsi saxlayan çoxnüvəli klasterlər kəşf edilmişdir. Belə birləşmələrin ən sadə nümayəndəsi Hg₂²⁺ kationu əsasında əmələ gələn [Hg₂Cl₂] tərkibli kompleksdir (şək.4.đ). Karkas komplekslər həm monodentat və həm də polidentat liqandlardan əmələ gələ bilər.

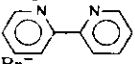
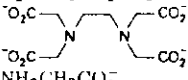
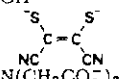
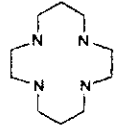
Tipik liqandlar və onların nomenklaturası

Bu bölmədə daha əhəmiyyətli bir sıra liqand və onların nomenklaturası açıqlanmışdır. İlk əvvəl monodentat liqandlı komplekslər nəzərdən keçiriləcək. Belə liqandlar mərkəzi atom və ya ionun əhatə sferasında yalnız bir yer tuta bilir. Polidentat liqandlar onlardan fərqli olaraq, koordinasiya əhatəsində bir neçə yer tutur

Nomenklatura. Tez-tez rast gəlinən sadə liqandların formul və adları 10 sayılı cədvəldə verilmişdir. Kompleksdə hər növ liqandın miqdarını müəyyən

Cədvəl 10

Tipik liqandlar və onların nomenklaturası

Nomenklatura	Formul	İşarəsi	Dentatlıq*
Asetilasetonato	$(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)^-$	acac	2(O)
Ammin	NH_3		1(N)
Akva	OH_2		1(O)
2,2-Bipiridin		bipy	2(N)
Bromo	Br^-		1(Br)
Karbonato	CO_3^{2-}		1(O) 2(O)
Karbonil	CO		1(C)
Xloro	Cl^-		1(Cl)
Siano	CN^-		1(C)
Dietilentriamin	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$	dien	3(N)
Etilendiamin	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	en	2(N)
Etilendiamintetraasetat		edta	6(N,O)
Qlisinato	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	gly	2(N,O)
Hidrido	H^-		1
Hidroksio	OH^-		1(O)
Maleonitrilditiolato		mnt	2(S)
Nitritotriasetato	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)_3$	nta	4(N,O)
Okso	O^{2-}		1
Oksolato	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	ox	2(O)
Nitrito	NO_2^-		1(O)
tetraazatsiklotetradekan		cyclam	4(N)
Tiosianato	SCN^-		1(S)
İzotiosianato	SCN^-		1(N)
2,2',2'' - Triaminotrietilamin	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3$	tren	4(N)

* Mötərizədə göstərilən hərfilər donor atomunu işarə edir.

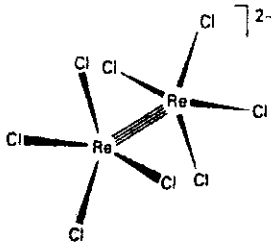
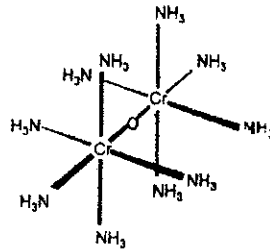
Prefekslər (önşəkilçilər) və onların mənası

prefeks	mənası	prefeks	mənası
mono-	1	hepta	7
di-, bis-	2	okta-	8
tri-, tris-	3	nona-	9
tetra-, tetrakis-	4	deka	10
penta-	5	undeka-	11
heksa-	6	dodeka-	12

etmək üçün istifadə olunan yunan önşəkilci 11 saylı cədvəldə əks olunmuşdur.

Kompleksin adında əvvəlcə liqandlar göstərilən sırada sadalanır: anionlar, neytral molekullar, kationlar. Bundan sonra metalın adı və mötərizədə onun oksidləşmə dərəcəsi göstərilir. Məsələn, $[\text{Co}(\text{NH}_6)]^{3+}$ heksaaminokobalt (III) və ya heksaaminokobalt (3+). Əgər anion kompleks şəkilidirsə, onda metalın adının sonuna – at şəkilçisi əlavə edilir: heksasianoferrat (II) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Kompleksdə eyni tipli liqandların sayı mono-, di-, tri-, tetra- önşəkilçiləri ilə göstərilir. Əgər kompleksin tərkibində metal atomlarının sayı birdən çoxdursa, onda yenə də həmin önşəkilçilərindən istifadə olunur. Məsələn, $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ oktaxloridodirenat (III) (20). Bəzən liqandların adlarında artıq bu önşəkilçilər istifadə edilmiş olur. Bu zaman alternativ bis-, tris-, tetrakis-prefeksləri tətbiq edilir. Məsələn, etilendiamin liqandı ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, en) üçün bis-, tris-, və s. prefekslər istifadə olunur $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ tris (etilendiamin) kobalt (II).

20 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 21 μ_2 -Okso-bis(pentaamminxrom(III))

İki mərkəzi atomu bağlayan, körpücük şəkilli liqandlar μ -prefeksi ilə işarə edilir və o, uyğun liqandın önündə qeyd olunur. Məsələn, μ_2 - oksobis (pentaamminoxrom (III) (21).

Kompleksin formulu kvadrat mötərizə içərisində yazılmalıdır. Lakin, neytral komplekslər və oksoanionlar adətən mötərizəsiz yazılır: $\text{Ni}(\text{CO})_4$ tetrakarbonilnikel (0), MnO_4^- tetraoksomanqanat (VII) (permanqanat).

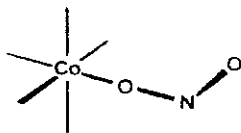
Formulun yazılışında əvvəlcə metalın simvolu, liqand kation, neytral-liqand və liqand anion qeyd edilir: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ dixlorotetraaminkobalt (III). Çoxatomlu liqandların formulu çox vaxt qeyri-adi qaydada yazılır. $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ heksaakvadəmir (II) kompleksində liqand OH_2 (H_2O) şəklində qeyd edilir. Bu onunla əlaqədardır ki, kompleksin quruluşunu əks etdirmək üçün, metal atomu ilə əlaqə yaradan liqandın donör atomu birinci yazılır.

İfrat kompleks birləşmələr. Bu birləşmələrdə liqandların sayı kompleksmələğətiricinin koordinasiya ədəmindən yüksək olur ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Göstərilən birləşmədə misin koordinasiya ədədi 4-ə bərabər olduğundan daxili sferanın əmələ gəlməsində dörd su molekulu iştirak edir. Beşinci su molekulu hidrogen əlaqəsilə birləşmiş olduğundan onun kompleks birləşmə ilə əlaqəsi zəifdir. Bu səbəbdən də beşinci su molekulu daxili və xarici sferadan sonra yazılır. $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_5]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

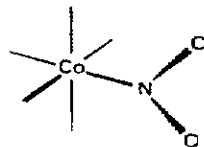
Körpücük oksigen atomlarına malik kompleks birləşmələr oksol adlanırlar. Politurşular onlara aid edilir. Belə turşularda kompleksin nüvələri eyni növ elementlərdən ibarətdirsə onlar izopoliturşulara: $[-\text{O}-\text{SiO}_2-\text{O}-\text{SiO}_2-\text{O}-]$ polisilikat turşusu, müxtəlif elementlərdən ibarətdirsə heteroliturşulara aid edilir: $\text{H}_3[\text{O}_3\text{P}-\text{O}-\text{MoO}_3]$ fosfor-molibdenat turşusu. Bu birləşmələr çoxnüvəli komplekslərdir.

Ambidentat liqandlar. Tərkibində donör xassəli bir neçə atom olan liqandlara - ambidentat liqandlar deyilir. Məsələn tiosianat ionu (NCS), metala həm N atomu (izotiosianat kompleksləri) və həm də S atomu (tiosianat kompleksləri) vasitəsi ilə birləşərək kompleks birləşmələr əmələ gətirir. NO_2^- ionu da ambidentat liqandlar sırasına aid edilir. Bu ion $\text{M}-\text{NO}_2$ tipli əlaqə yaratdıqda -nitro, $\text{M}-\text{O}-\text{NO}$ birləşmədə isə nitritokomplekslər əmələ gəlir.

Ambidentat liqandların mövcudluğu əlaqə izomerliyinin mümkünlüyünü təsdiq edir. Belə izomerlik zamanı eyni liqand müxtəlif atomlar hesabına əlaqə yarada bilər və bu tip izomeriya $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ tərkibli kompleksin qırmızı və sarı izomerlərinin mövcudluğunu izah edir.



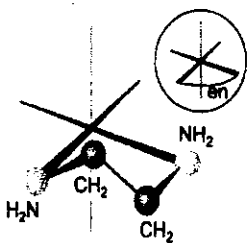
22 nitrito-liqand



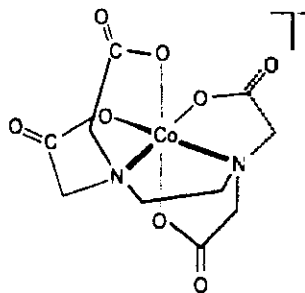
23 nitro-liqand

Qırmızı izomer Co-O nitrito (22) əlaqəsini saxlayır. Bu izomer davamsız olduğundan, müəyyən müddətdən sonra Co-N nitro - əlaqəsi (23) saxlayan sarı izomərə çevrilir.

Xelat liqandlar. Polidentat liqandlar xelatlar (yunanca qısqac) əmələ gətirə bilər. Belə komplekslərdə liqand metal atomunu daxil edən tsikl əmələ gətirir. Misal olaraq, bidentat xassəli etilendiamin liqandını göstərmək olar. Etilendiamin hər iki azot atomunu bir metal atomununa birləşdirərək beş



24 etilendiamin (en)-liqand

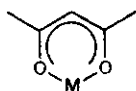


25 [Co(edta)]

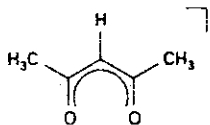
üzvlü tsikl (24) yaradır. Anion şəkilli etilendiamintetrasirkə (edta) turşusu heksadentat liqand olduğundan, mərkəzi atomun koordinasiya əhatəsində altı yer tutaraq, beş beşüzvlü tsikl (25) saxlayan mürəkkəb kompleks əmələ gətirir. Bu liqanddan cod suyun tərkibindəki metal ionlarını (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) bağlamaq üçün istifadə olunur. Tez-tez rast gəlin bir sıra xelat-qısqacəbənzer komplekslər əmələ gətirən liqandlar 8 sayılı cədvəldə verilmişdir.

Etilendiamin kimi doymuş üzvi liqandların əmələ gətirdiyi xelatlarda beşüzvlü tsikl elə konformasiya alır ki, liqand molekulunda tetraedrik bucaqlar dəyişməz qalır, L - M - L bucaqları isə oktaedrik komplekslər üçün xarakter olaraq 90° -yə bərabər olur.

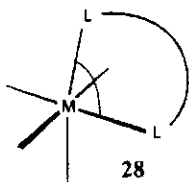
Altüzlü tsikllər sterik cəhətdən və ya π - orbitallarının iştirakı ilə meydana gələn elektronların delokallaşması hesabına davamlıdır.



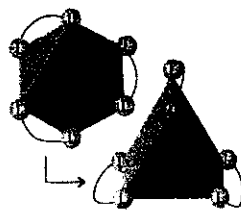
26



27



28



29

Bidentat liqand olan β -diketon mərkəzi atomla özünün enol formalı anionları ilə koordinasiya olunaraq, altüzlü tsikl (26) əmələ gətirir. Belə liqandlara misal olaraq, asetilasetonat $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3^-$ (asas 27) ionunun göstərmək olar. Biokimyəvi cəhətdən mühüm əhəmiyyət kəsb edən aminoturşular beş- və altüzlü tsikl yarada bildiyindən, onlar asanlıqla xelatlar əmələ gətirirlər.

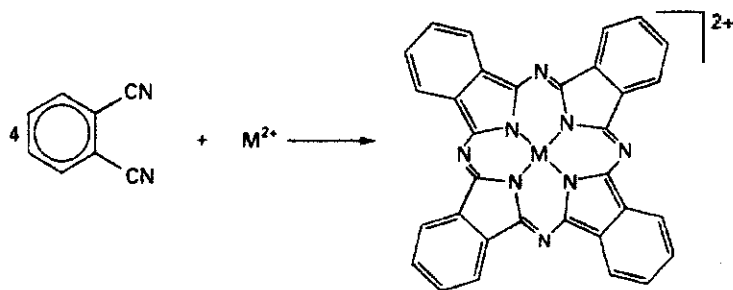
Xelat tipli liqandların gərginlik dərəcəsi xelat həlqəsinin L-M-L bucağı (28) ilə müəyyən edilir. L-M-L bucağının kiçikliyi altıkoordinasiyalı komplekslərin oktaedrik həndəsi quruluşunda pozuntu yaradaraq, triqonal-prizmatik (29) quruluşa qədər dəyişir.

Xelatlarda tsiklik qruplaşmaların olması onların davamlılığını oxşar tərkibli tsikl saxlamayan birləşmələrlə müqayisədə kəskin artırır. Davamlılığın belə yüksəlməsi xelat effekti adlanır. Hətta 500°C temperaturda davamlı olan xelatlar məlumdur. Belə ki, kobaltın (sulu məhlulda) liqandların bir-biri ilə azot vasitəsilə koordinasiya olduğu iki kompleks birləşməsinin davamlılıq sabiti bir-birindən 4 tərtib fərqlənir.

Xelatların xüsusi növü olan daxilikompleks birləşmələri fərqləndirmək vacibdir. Elə xelatlarla daxilikompleks birləşmələr deyilir ki, eyni bir liqand kompleksəmələgətirici ilə həm adi kovalent və həm də donör-akseptor əlaqəsi ilə birləşsin. Mis qlikolat, natrium etilendiamin tetraasetatokuprat natrium trioksalatoferrat (3+) və bis (etilendiamin) mis (2+) xlorid xelatları bunlara misal ola bilər.

Həyat üçün vacib olan xlorofil və hemoqlabin də xelatlara aiddir. Xlorofildə kompleksəmələgətirici Mg, hemoqlabində isə dəmirdir. Bu komplekslərdə metalla bir müstəvi üzərində üzü liqandların dörd azot atomu yerləşir. Bu müstəvinin bir tərəfindən dəmir zülal molekulu, digər tərəfindən isə oksigen molekulu birləşir. Belə molekullar hemoqlabin adlanır.

Templat effekti (matrisa effekti). Kimyəvi qarşılıqlı təsir nəticəsində iki molekul arasında əlaqə yaranarsa və kiçik molekul (əsasən H_2O) reaksiya mühitindən kənar olunarsa bu tip reaksiyalar – kondensasiya reaksiyaları adlanır. Bu tip reaksiyalara oxşar olaraq, göstərilən çevrilmələri nəzərdən keçirək. Metal ionunun köməyi ilə bir qrup liqand cəmləşdirilir, sonra onlar arasında kondensasiya prosesləri baş verərək, makrotsiklik liqandlar əmələ gəlir. Bu hadisəə templat effekti adlandırılır və müxtəlif makrotsiklik liqandların sintezində istifadə olunur. Yuxarıda göstərilən sxemdə templat sintezi əks olunmuşdur.

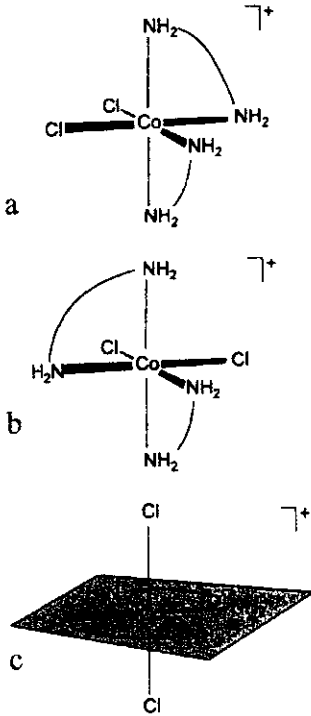


Burada templat effektinə uyğun olaraq, metal ionuna tərəf dörd 1,2-disianbenzol molekulları koordinasiya edir. Sonradan liqandlar öz aralarında qarşılıqlı təsirdə olaraq, müstəvi kvadrat kompleks əmələ gətirirlər. Bu effekt, prosesin kinetikası və ya termodinamikası ilə bağlı olaraq yarana bilər. Belə ki, kondensasiya, öz aralarında koordinasiya olunmuş liqand molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir sürətinin artması (elektron effektləri və ya fəzada bir-birinə yaxın yerləşməsi hesabına) yaxud da əmələ gələn xelat tsiklinin xüsusi davamlılığa malik olması ilə əlaqədardır.

İzomerlik və xiralıq

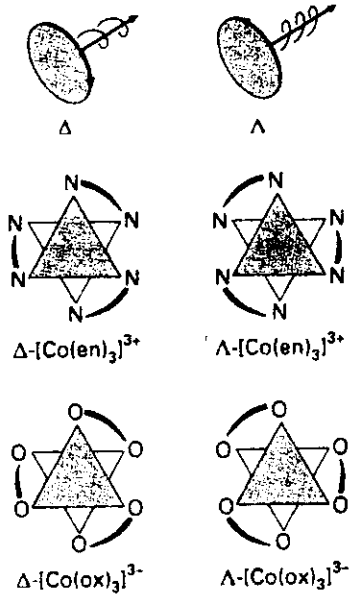
Üçölçülü oktaedrik komplekslər, ikiölçülü kvadrat komplekslərə nəzərən daha müxtəlif izomer növləri nümayiş etdirirlər. Belə ki, oktaedrik komplekslər həm həndəsi və həm də optiki izomerlər əmələ gətirirlər.

Xiral yunan sözü olub, mənası «əl» deməkdir. Xiral molekul, özünün güzgü əksi ilə üst-üstə düşməsi mümkün olmayan molekuldur. Əlin xirallığı



Şəkil 5. $\text{Sis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ (a) və (b) enantiomerləri və axiral trans izomer (c).

Qövsrlərlə en liqandının CH_2CH_2 körpücükələri işarə edilmişdir. Simetriya müstəvisi (S_1) göstərilmişdir.



Şəkil 6. $[\text{M}(\text{L-L})_3]$ komplekslərinin mütləq konfigurasiyaları; Δ - sağa, Λ - sola dönüşü ifadə edir. Şəkilin yuxarı hissəsində uyğun olaraq sağ və sol vintlər göstərilib.

onunla bağlıdır ki, sol əlin güzgü əksi həmişə sağ əl olmalıdır və buna görə də hər iki əl bir-birini tamalaya bilmir. Əgər xiral molekullar müşahidə aparmaq üçün mümkün qədər uzunömürlü olarlarsa, onda onlar optiki fəallıq göstərərək, işıqın polyarizasiyası müstəvisini müəyyən istiqamətdə, müəyyən qədər döndərir. Xiral molekul və onun güzgü əksi enantiomerlərdir (yunan sözü olub, ikisi bir yerdə deməkdir). Enantiomerlər işıqın polyarlaşma müstəvisini eyni qədər, lakin əks istiqamətdə döndərirlər.

Qrup nəzəriyyəsinə əsasən xirallığın əsas meyan güzgü əksli simmetriya oxlarının (S_n) olmamasıdır. Belə simmetriya oxlarına malik olan molekul xiral ola bilməz. Qrup nəzəriyyəsi simmetriyanın sistemik analizinə əsaslanır.

Optiki izomerlərə misal olaraq, Co(III)-un etilendiamin ilə əmələ gətirdiyi dioxloro kompleksləri göstərmək olar. Bu komplekslərdən biri bənövşəyi, digəri isə yaşıl rənglidir. Onlar $[Co(en)_2Cl_2]^+$ dioxloro-bis (etilendiamin) kobalt (III)-in cis və trans izomerləridir. Co(III) ilə etilendiaminin qarşıqlı reaksiyası nəticəsində sarı rəngli tris (etilendiamin) kobalt (III) $[Co(en)_3]^{3+}$ birləşməsi də əmələ gəlir. Şəkil 5-dən görüldüyü kimi cis-izomerinin özünün güzgü əksi ilə uyğunlaşdırmaq mümkün deyil. Deməli cis-izomer xiraldır. Bu komplekslər uzunömürlü olduğundan optiki aktivliyə malikdirlər. Trans-izomerin simmetriya müstəvisi var, ona görə də o, özünün güzgü əksi ilə uyğunlaşır. Deməli trans-izomer axiraldır və ona görə də optiki aktivliyə malik deyil.

Xiral kompleksin mütləq konfigurasiyasının təsvirini düzgün oktaedrin 3-cü tərtib ox boyunca proyeksiyasından istifadə edərək və liqandların əmələ gətirdiyi spiralin sağ və ya sol tərəfə yönəlməsini nəzərə alaraq (şək.6) vermək olar. Sağ spiral - Δ , sol spiral isə - Λ kimi qeyd edilir.

Müəyyən dalğa uzunluqlu şüanın polyarlaşma müstəvisinə (ışığa qarşı baxdıqda) sağa yönəldən izo mer d-izomer və ya (+) izomer, sola yönəldən isə l-izomer və ya (-) izomer kimi işarə edilir.

Biometallar ilə qarşılıqlı təsirdə olan ion və molekullar (bioliqandlar)

Orqanizmin tərkibinə daxil olan çoxsaylı molekullar və ionlar metal ionları ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Belə molekulların əksəriyyəti həyat molekulları adlandırılır.

Lakin orqanizmin biokimyəvi proseslərində iştirak edən sadə molekulların sayı xeyli azdır. Belə sadə molekullar bir-biriləri ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq, mürəkkəb quruluşlu makromolekullara çevrilərək - biopolimerlər əmələ gətirir. Belə makromolekulların xassələri sadə molekulların təbiətindən, tərkibindən, bir-biri ilə birləşmə ardıcılığundan, əmələ gəlmiş biopolimerin fəza quruluşundan asılı olur. Buna görə də biopolimerlər özünün çeşidliliyi ilə fərqlənir və müxtəlif funksiyaları yerinə yetirmək üçün yararlı olurlar.

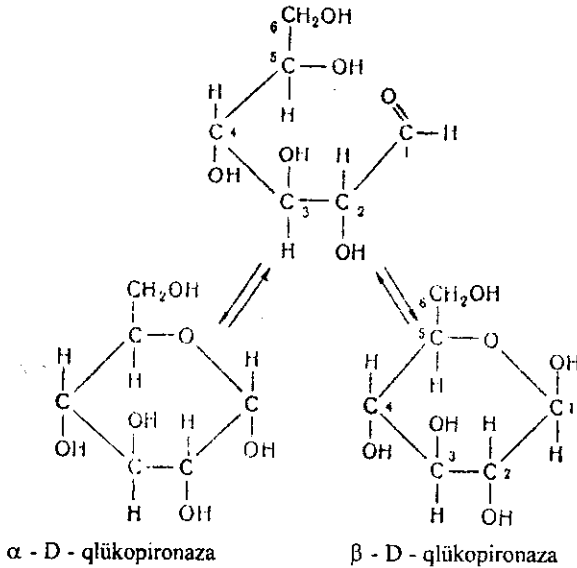
Biometallar ilə qarşılıqlı təsirdə ola bilən makromolekullar daxil olmaqla, bütün molekullar və ionlar bioliqandlar adlandırılır. Qeyd etmək lazımdır ki, bu tip qarşılıqlı təsir nəticəsində, bəzən sadə, yeni koordinasiya birləşmələri sırasına daxil olmayan maddələr də alınır.

Hüceyrə kütləsinin ~90%-i suyun üzərinə düşür. Su molekulu bucaq quruluşudur ($\angle \text{HOH} = 105^\circ$; dipol momenti $\mu = 1,81\text{D}$). H-O əlaqələri poliyardır və σ -əlaqəsinin elektron cütü oksigen atomuna tərəf yönəlmişdir. H-O əlaqəsinin polyarlığı və oksigen atomunun bölünməmiş elektron cütləri hesabına su molekulları arasında hidrogen əlaqələri meydana çıxır. Orqanizmdə gedən proseslər nəticəsində su molekulları metal ionları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq, akva- komplekslər əmələ gətirir və bu da müəyyən hidratlaşma enerjisi ilə müşayiət olunur. Hüceyrənin su fazasında həll olmuş halda sadə və mürəkkəb anionlar (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} və s.) və üzvi mənşəli nisbətən sadə molekullar (sadə karbohidratlar, karbon turşuları, oksoturşular və s.) mövcuddur və onlar biometal ionları ilə qarşılıqlı təsirdədirlər.

Məlum olduğu kimi, canlı sistemlərin xarakter xüsusiyyətlərindən biri makromolekullar - biopolimerlər əmələ gətirmə qabiliyyətidir. Biopolimerlərin üç əsas növü məlumdur: polisaxaridlər, zülallar və nuklein turşuları.

Polisaxarid makromolekulları çoxsaylı təkrar olunan, identik quruluş vahidlərindən təşkil olunur (qlükoza, fruktoza). Ən geniş yayılmış polisaxa-

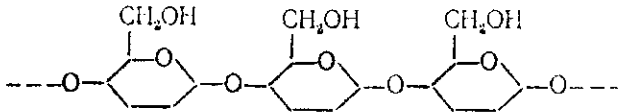
D- qlükoza (qeyri-tsiklik forma)



ridlər - kraxmal, qlükogen və sellülozadır. Onlar eyni növ struktur vahidi olan D-qlükoza qalıqlarından qurulmuşdur. Polimerlərdəki fərq bu struktur vahidlərinin birləşmə üsulu ilə izah edilir.

Qlükoza məhlulunda müvazinətdə olan iki α -D və β -D-qlükopirana formasında mövcud olur.

Polimerin yaranma prosesində C_1 və C_4 karbon atomları bir-biri ilə oksigen körpücüyü ilə bağlanır.



Əgər polimer zənciri α -formanın qalıqlarından əmələ gəlsə, onda kraxmal və qlükogen tipli polimerlər yaranır. β -formanın qalıqlarından yaranan polimer sellülozadır və o xassələrinə görə kraxmal və qlükogenden kəskin fərqlənir. β -Qalıqlarının polimerləşməsi zamanı şəxəli zəncirlər əmələ gəlmir və alınmış zəncirlər yapışmaya meyilli olurlar. α -Formanın

Bu qruplar həm eyni və həm də müxtəlif aminturşularından yarana bilər. Beləliklə, 23 aminturşudan çox böyük miqdarda müxtəlif zülal molekulları almaq olar.

Zülal molekulunun ilkin quruluşlu polipeptid zəncirində aminturşu qalıqlarının növbələnmə qaydası müəyyən edir. Polipeptid zəncirləri iki növ nizamlanmış konformasiya əmələ gətirir. Bunlardan daha çox yayılmışı -spiral adlanan konformasiyada bir aminturşu qalığının C=O qrupu (turşu) digər aminturşu qalığının HN qrupu ilə hidrogen əlaqəsi yaradır $>C=O \dots HN <$. Burada polipeptid zəncirinin spirali vint kəsiminə bənzəyir və hər bir spiral həlqəsində 3,7 aminturşu qalığı yerləşir. Tək-tək hallarda rast gəlinən β -quruluşlu konformasiya bir neçə qeyri-spiral quruluşlu uzanmış polipeptid zəncirlərindən təşkil olunur.

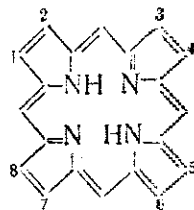
Polipeptid zəncirlərinin α - və β -konformasiyaları zülalın ikili quruluşunu - proteini əmələ gətirir. Protein molekulu qlobulyar quruluşlu olur. Zülalın α -spiralları müəyyən qanunauyğunluqla yumaq şəklində burularaq 3-lü quruluşu əmələ gətirirlər. Spiralların qlobulyar quruluşda burulması zəncirlərin bir-biri ilə kontaktda olan sahələri ilə müəyyən olunur. Belə kontakt aromatik əvəzedicilər arasında hidrofob qarşılıqlı təsir, disulfid körpücükləri, hidrogen əlaqələri və ya ion qarşılıqlı təsiri nəticəsində baş verir.

Proteinin dördlü quruluşu, bir neçə protein vahidinin qeyri-kovalent qarşılıqlı təsir nəticəsində birləşməsi hesabına əmələ gəlir.

Proteinin quruluşu rentgenstruktur analizinin köməyi ilə müəyyən edilir. Bütün aminturşular, peptid və proteinlər metal ionları ilə təmasda olaraq, koordinasiya birləşmələri əmələ gətirirlər.

Bir sıra proteinlər öz tərkibinə biri-biri ilə davamlı əlaqələr ilə birləşmiş dörd pirrol nüvəsi daxil edir. Bu nüvələr porfirin skeletini əmələ gətirir.

Burada 1-8 vəziyyətində müxtəlif əvəzedicilər ola bilər. Göstərilən 8 vəziyyətində mövcud ola bilən əvəzedicilərdən asılı olaraq, təbiətdə ən azı 8 tip porfirinə rast gəlinir. Bu porfirinlərin ən əhəmiyyətli protoporfirindir. Buradakı əvəzedicilər bunlardır: 1,3,5,8 metil qrupları (CH_3), 2,4-vinil qrupları ($CH=CH_2$), 6,7- CH_2-CH_2-COOH .



NH qruplarındakı iki hidrogen atomu metal ionları ilə əvəz oluna bilər (Fe^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , VO^{2+} və s.). Porfirinlər zülallar ilə müxtəlif funksional qrupların köməyi ilə bağlanır (məs. sitoxromda).

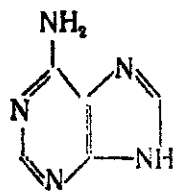
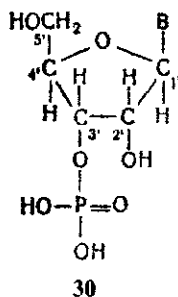
C - C, C - N məsafələri və «pəncərənin» ölçüləri çox böyük dəqiqliklə müəyyən edilmişdir. Metal-azot məsafələrinə misal olaraq Fe - N (0,210 nm), Ni - N (0,95 nm) göstərmək olar.

Porfirin komplekslərində koordinasiya ədədi 4-ə bərabərdir. Bu komplekslər kvadrat quruluşlu olmaqdır. Bəzi hallarda mərkəzi atom porfirin müstəvisi üzərində ~ 0,05nm hündürlüyə qalxmış olur.

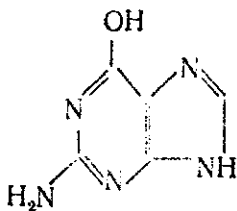
Kvadrat quruluşlu koordinasiyadan başqa porfirin kompleksləri üçün piramidal (k.ə.=5) və bipiramidal (k.ə.=6) quruluşlar da müşahidə olunmuşdur. Burada 5 və 6 vəziyyətlərində adətən su və imidazol molekulları koordinasiya olunur.

Dəmirtetrapirrol (hemoproteidlər) saxlayan zülallar həyati əhəmiyyət kəsb edən proseslərdə iştirak edirlər. Belə zülallara misal olaraq, hemoglobin, mioqlobin, katalaza, peroksidaza, sitoxromları göstərmək olar. Xlorofildə tetrapirrol həlqəsinin «pəncərəsinə» Mg ionu daxil olur. Tirasin zülalının tetrapirrol makrotsiklinə mis ionları daxil olur.

Nuklein turşuları biopolimerlər sinfinin mühüm nümayəndələrinə aiddir. Bu birləşmələr bioloji informasiyanın saxlanması və ötürülməsi ilə əlaqədar olan funksiyaların daşıyıcısıdır. Məhz bu makromolekullarda müəyyən orqanizm üçün mühüm olan müxtəlif çeşidli proteinlərin sintezi üçün vacib olan bütün məlumatlar kodlaşdırılmışdır. Nuklein turşuları nukleotidlərdən təşkil olunub. Nukleotid molekulu üç komponentdən heterotsiklik əsas (purin və ya piramidin tipli), karbohidrat komponenti (riboza və ya dezoksiriboza) və fosfat turşusunun qalığından ibarət olan turşudur (30).



31 adenin
purin sırası



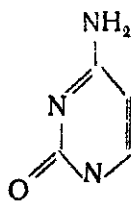
32 qvanin
əsasları

Azotlu əsaslara aşağıdakı birləşmələr aid edilə bilər (31, 32, 33, 34, 35).

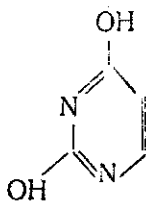
Riboza və dezoksiribozanın kimyəvi formulu aşağıdakı kimidir.

Dezoksiriboza, ribozanın reduksiya məhsuludur. Onda ikinci karbon atomundakı hidrosil qrupu hidrogen ilə əvəz olunub.

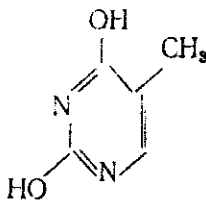
Nuklein turşuları iki qrupa bölünüb:



33 sitozin
pirimidin sırası

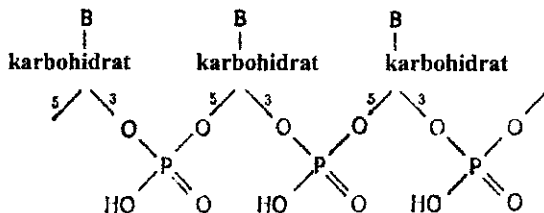


34 urasil



35 timin
əsasları

- riboza fraqmentli ribonuklein turşuları (RNT)

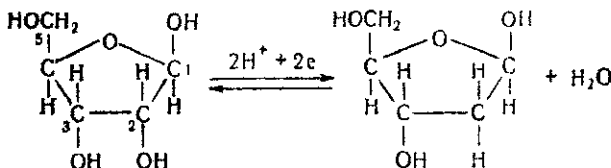


- dezoksiriboza fraqmenti dezoksiribonuklein turşuları (DNT).

RNT öz tərkibinə əsasən dörd müxtəlif əsas daxil edir: adenin, qvanin, sitozin və urasil. DNT molekulları isə adenin, qvanin, sitozin və timin saxlayır. Beləliklə əsaslardan üçü - adenin, qvanin və sitozin hər iki nuklein turşusu üçün eynidir.

Nuklein turşuları makromolekulları çox böyük miqdar təxminən 80 - 106 nukleotidin xətti birləşməsi nəticəsində əmələ gəlir.

Burada hər bir karbohidrat fosfat qrupu ilə, 3 və 5 vəziyyətindəki karbon atomlarının oksigeni vasitəsilə birləşir.



riboza dezoksiriboza

dezoksiriboza

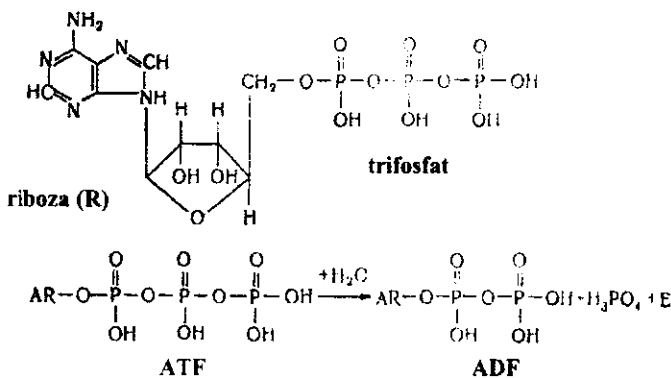
DNT molekulları məhlulda ikiqat spiral şəklində mövcud olur. Burada azotlu əsaslar daxilə yönələrək biri-biri ilə hidrogen əlaqələri vasitəsi ilə bağlanır. Fosfor qrupları isə xaricə yönələrək ionlaşmış yeni mənfi yüklənmiş şəkildə mövcud olur. DNT zəncirlərindəki mənfi yüklər onlar arasında dəf etmə qüvvələrinin yaranmasına səbəb olur. Buna görə də DNT zəncirləri qızdırıldıqda ayrılır, yəni DNT-nin «əriməsi» baş verir.

Biometalların bir çoxu nukleotidlər və nuklein turşuları ilə koordinasiya birləşmələri əmələ gətirir.

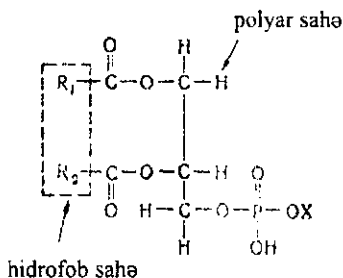
Nukleotidlər mühüm həyati proseslərin çoxu üçün böyük əhəmiyyətə malikdir. Belə ki, müxtəlif biokimyəvi proseslərin gedində enerjinin toplanması və sərf edilməsində xüsusi rol adenosin trifosfatına (ATF) malikdir. ATF adenosin diphosfatına (ADF) çevrilərək enerji ayırır.

Biokimyəvi proseslərdə mühüm rollardan birinin aşağıdakı sxem üzrə düzülmüş iri lipid molekulları daşıyır.

Lipidin tərkibinə hidrofob sahəni təşkil edən 15-17 karbon atomlu iki karbohidrogen radikalı doymuş üzvi turşularla mürəkkəb efir əlaqələri əmələ



gətirən qliserin və əsas və ya spirt (X) ilə bağlanmış fosfat qalığı əvəzinə sulfat və ya karbohidrat qrupu da ola bilər. Turşu qalığının təbiətindən asılı olaraq, lipidləri - fosfolipidlər, sulfolipidlər və qlikolipidlər kimi qruplara bölmək olar. Lipidlər membranın və bir sıra başqa mürəkkəb polimer



Biolıqandların "ıyerarxıyası"

Makromolekullar va onların analogları



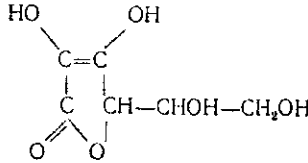
Orta molekul kütlöli molekulalar



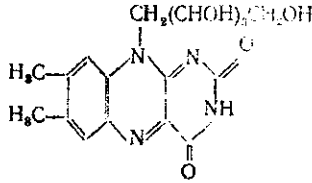
Kıçık molekul kütlöli molekulalar



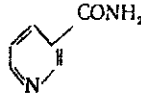
askorbin turşusu



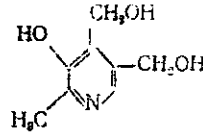
riboflavin



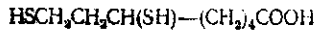
nikotinamid



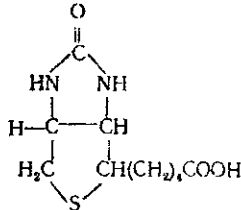
piridoksal



lipoy turşusu



biotin



strukturların tərkibinə daxil olur. Lipid molekulları birləşərək iri aqreqatlar - mitsellalar əmələ gətirirlər. Mitsellaların hidrofob sahələri öz aralarında hidrofob əlaqələrlə bağlanır. Polyar sahələr isə mitsellanın xaricinə tərəf yönələrək sulu məhlulun komponentləri ilə qarşılıqlı təsirdə olur.

Müxtəlif növ bioliqandlar arasındakı qarşılıqlı münasibətlər aşağıdakı sxemdə əks edilmişdir.

Müxtəlif kofermentlər, əsasən də vitaminlər və canlı orqanizmlərin həyat fəaliyyətində iştirak edən digər üzvi molekullarda bioliqand rolunu oynayır. Onlar yüksək həyati əhəmiyyətə malik olan bioliqandlar sırasına aid edilir.

Yuxarıda nəzərdən keçirilən bütün molekul və makromolekulların metal ionları ilə qarşılıqlı təsiri, canlı orqanizmlərdə baş verən bütün həyati proseslər üçün mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Biometalların çoxu su molekulları, digər liqandlar və bioliqandlar ilə kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Biometalların əmələ gətirdiyi kompleksin xarakter koordinasiya ədədləri və həndəsi quruluşu aşağıda verilmişdir (Cədvəl 12).

Verilmiş koordinasiya ədədləri və kompleks birləşmələrin həndəsi quruluşu müəyyən şəraitdə mümkün olur. Əksər hallarda daxili sferaya müxtəlif liqandlar daxil olaraq, qarışıq komplekslər əmələ gəlir. Bu tipli kompleks birləşmələr orqanizmdə metal ionlarının nəqli üçün mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Tərkibində bir neçə donor xassəli atom saxlayan liqandların əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin daxili sferası mürəkkəb quruluş və mərkəzi atomun yaxın əhatəsinin xüsusi həndəsi formaları ilə xarakterizə edilir. Sadə liqandlar olan H_2O , NH_3 , NR_3 və s. tərkibinə donor xassəli yalnız bir atom saxlayaraq monodentatdılar. Daha mürəkkəb liqandlar müxtəlif cür donor - akseptor rabitəsi yarada bilirlər. Belə ki, NO_3^- , CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$ kimi ionlar həm monodentat liqand kimi bir oksigen atomu vasitəsilə koordinasiya oluna bilər və həm də bidentat kimi iki atom vasitəsilə koordinasiya olunur.

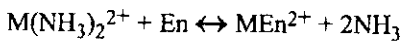
Bir neçə donor xassəli atom ilə koordinasiya olunan polidentat liqandlara misal olaraq etilendiamintetraasetat ionunun (6 atomla-4 oksigen və 2 azotla koordinasiya) misal göstərmək olar: $C_2H_4[N(CH_2COO)_2]^{4-}$.

Polidentat liqandların tsikl əmələ gətirmə qabiliyyəti (xelat effekti) əmələ gələn kompleks birləşmələri, belə effektdə malik olmayan komplekslərə nəzərən daha davamlıdır. Məsələn, poliamin komplekslərinin davamlılığını monoamin komplekslərinə nəzərən kəskin surətdə artırır.

**Biometalların bioliqandlar ilə əmələ gətirdiyi kompleks
birləşmələrin ümumi xarakteristikası**

Na ⁺	4-tetraedr 6-oktaedr	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ 4-	tetraedr 6-oktaedr 5,7- mürəkkəb həndəsi quruluş
K ⁺	6-oktaedr 8-təxminən kub	Co ²⁺	4-tetraedr, kvadrat 5-triqonal bipiramida 6-oktaedr, prizma
Mg ²⁺	6-oktaedr	Ni ²⁺	4-tetraedr, kvadrat 5-piramida, bipiramida 6-tetraqonal piramida
Ca ²⁺	6-oktaedr 8-təxminən kub	Cu ²⁺ 4-	kvadrat, pozulmuş tetraedr 5-piramida, bipiramida 6-tetraqonal piramida
Zn ²⁺	4-tetraedr 5-piramida bipiramida 6-oktaedr	Mo ⁵⁺	5- bipiramida 6-oktaedr 8-dodcaedr
Mn ²⁺	4-tetraedr kvadrat 6-oktaedr 5,7- mürəkkəb həndəsi quruluş		

Məsələn, H₂N-CH₂-CH₂-NH₂ (En) iki ammoniyak molekulunun bir etilendiamin molekulu ilə əvəz edilməsi termodinamiki cəhətdən çox sərfəlidir.



Əksər metallar üçün belə tarazlıq sabitinin qiyməti vahiddən çox böyükdür:

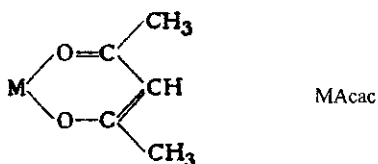
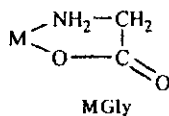
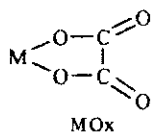
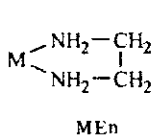
$$\lg K_{298}(Co)=2,4; \lg K_{298}(Ni)=3,0; \lg K_{298}(Cu)=3,2.$$

Yuxarıda göstərilən reaksiya hissəciklərinin ümumi sayının (yükələri dəyişmədən) artması ilə müşayiət olunur. Belə ki, M = Ni olduqda verilmiş

reaksiya üçün $T\Delta S_{298} = +6$ kC/mol. Əgər kompleksin iki yox, dörd ammoniyak molekulu iki En ilə əvəz olunursa, onda $T\Delta S_{298} = 16,6$ kC/mol olacaqdır.

Monodentat liqandların bidentat liqandlarla əvəz olunma ehtimalı daha çoxdur. Belə ki, xelat liqandın bir donör xassəli atomu mərkəzi ion ilə əlaqələndikdə, onun digər donör atomunun mərkəzi ion ilə birləşmə ehtimalı mühitdə mövcud olan başqa monodentat liqandlara nisbətən daha böyük olur. Bundan çıxış edərək, aydın olur ki, xelat tsiklinin ölçüləri tsiklin qapanma ehtimalına təsir edir, yəni qısa tsikl sterik cəhətdən gərgin olduğu halda, uzun isə lazımi sabitliyə malik olmayacaqdır. L.A.Çuqayevin ikiqat rabitəsi olmayan liqandlar üçün verdiyi tsikllər qaydasına əsasən, onlar üçün daha davamlı beşüzvlü, ikiqat rabitəli liqandlar üçün isə altıüzvlü tsikllərdir.

Çuqayevin tədqiqatlarına əsasən oksalat kompleksləri malonat komplekslərinə görə, α -aminturşuların əmələ gətirdiyi komplekslər isə β -aminturşularına nəzərən daha davamlıdır. Xelat effekti mühüm praktiki əhəmiyyətə malikdir. Analitik kimyada kompleksometrik titrləmədə istifadə olunan reagentlərin böyük hissəsi edta⁴⁻ tipli polidentat liqandlar



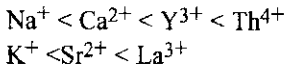
sırasına aiddirlər. Biokimyəvi liqandların əksəriyyəti xelatlardır. Kompleks əmələgətirmə sabitlərinin eksperimental üsul ilə müəyyən olunmuş qiymətlərinin 10^{12} – 10^{25} arasında olması xelat effektinin mövcudluğuna dəlalət edir. Xelat komplekslərinin əmələ gəlməsi hesabına entropiyada əldə edilən qazanc, təkcə bidentat liqandlara aid deyil. Tetridentat porfirin və heksadentat edta⁴⁻ kimi liqandlar saxlayan komplekslərin davamlılığı da qismən də olsa bu effektin təsiri ilə izah olunur. Qeyd etmək vacibdir ki, biokomplekslərin əksəriyyəti beşüzvlü tsikllər əsasında yaranır (α -aminturşular, vitaminlər, dikarbon turşuları və s. komplekslər).

Sulu məhlulda kompleksəmələgətirmənin
termodinamiki xarakteristikaları

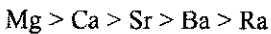
liqand	Mərkəzi ion	ΔG°_{298} , kC/mol	ΔH°_{298} , kC/mol	$T \Delta S^{\circ}_{298}$, kC/mol
F ⁻	Be ²⁺	-29	-2	+27
CN ⁻	Hg ²⁺	-6	+4	+10
	Zn ²⁺	-98	-104	-6
	Hg ²⁺	-230	-251	-21

Komplekslərin davamlılığına təkcə liqandaların təbiəti deyil, eyni zamanda kompleks əmələgətirici metalın təbiəti də əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir.

Dolmuş elektron örtüklü ionlar və xüsusi ilə də I-III A qrup elementləri üçün əsas cəhət ionun yüküdür. İonun yükü yüksək olduqca onların asidoliqandlar (OH⁻, F⁻) və polidentat liqandlar ilə əmələ gətirdiyi komplekslər daha davamlı olur. Təxminən eyni ölçülü kationlar üçün belə komplekslərin davamlılığı göstərilən sıralarda böyüyür:

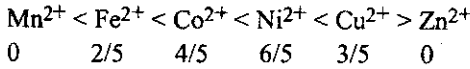


İzoyüklü kationlar üçün həmin xassə, metal ionlarının ölçüsü böyüdükcə kiçilir:

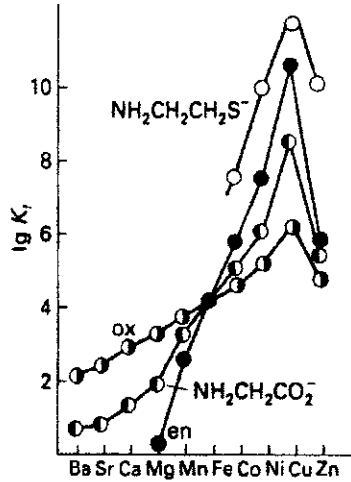


Bu qanunauyğunluqlar uyğun elektrostatik qarşılıqlı təsirlərdə olan dəyişikliklərlə əlaqədardır.

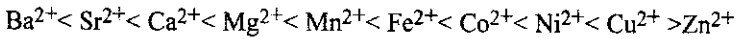
Əgər mərkəzi ion keçid elementlərindəndirsə, onda liqand sahəsinin stabiləşmə enerjisi mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, (+2) yüklü metal ionlarının əmələ gətirdiyi yüksək spinli kompleks birləşmələrinin davamlılığı (Mn-Zu) sırasında aşağıdakı ardıcılıq üzrə dəyişir:



Şəkil 7 d-metalların birinci sırasının M^{2+} tipli ionlarının əmələ gətirdiyi komplekslərin əmələ gəlmə sabitləri ($\lg K_f$) haqda məlumatlar əks olunmuşdur. Bu nəticələr komplekslərin əmələgəlmə sabitlərinin dəyişmə ardıcılığı- İrvinq-Vilyams sırasında ümumiləşdirilmişdir:



Şəkil 7. İrvinq - Vilyams sırası M^{2+} ionlarının komplekslərinin əmələgəlmə sabitlərinin dəyişməsi



Verilmiş ardıcılıq liqandların seçiminə qarşı praktiki olaraq həssas deyil. Ümumilikdə, böyük radiuslu metal ionlarından kiçik radiuslu ionlara keçid zamanı komplekslərin davamlılığı artır. Bu isə, İrvinq-Vilyams sırasının elektrostatik effektlərinin kompleks birləşmələrinin əmələgəlmə sabitlərinin qiymətlərinə olan təsirini əks etdirir. Mn^{2+} ionundan Fe(II) (d^6), Co(II) (d^7), Ni(II) (d^8) və Cu(II) (d^9) keçidi zamanı K_f sabitinin qiyməti kəskin artır. Bu ionlar üçün liqand sahəsinin stabilləşmə enerjisinə (LCCE) düz mütənasib olan əlavə stabilləşmə müşahidə edilir (cədv. 17).

Komplekslərin stabilliyinə təsir edən faktorlardan biri də xelat tsikllərinin miqdarıdır. Belə ki, xelat tsikllərinin miqdarının artması ilə komplekslərin davamlılığı kəskin sürətdə artır. Makromolekulyar liqandların, məsələn, protein, nuklein turşularının iştirakı xelat tsikllərinin əmələ gəlmə imkanlarını yüksəldir.

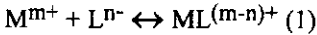
Metal ionlarının makrotsiklin tərkibinə daxil olma reaksiyasının sürəti, adi liqandlar ilə qarşılıqlı təsir sürətindən az fərqlənir. Lakin metal ionunun makrotsiklin tərkibindən xaric olma sürəti çox kiçikdir. Elə buna görə də düz və əks proseslər arasındakı nisbətlərin fərqlənməsi, makrotsiklik komplekslərin davamlılıq sabitinin adi liqandlı komplekslərə nisbətən yüksək olmasına səbəb olur.

Makrotsiklik liqandlı komplekslər üçün xüsusi həndəsi xarakteristika - «boşluq» və ya «pəncərə» anlayışı daxil edilməlidir. Bu boşluqları xarakterizə etmək üçün təkcə həndəsi xarakteristikalar, yəni boşluğu yaradan donor atomların koordinatları deyil. Eyni zamanda həmin atomların elektron quruluşunun xüsusiyyətləri də («sərt» oksigen atomları, «yumşaq» kükürd atomları və aralıq mövqe tutan azot atomları) çox önəmlidir. Makrotsiklin tərkibinə daxil olan atomlar, onların fəzada mövqeyinə və elektron orbitallarının xüsusiyyətlərindən asılı olaraq, boşluqda yerləşən atom və ya ionla müxtəlif cür qarşılıqlı təsirdə olur. Məhz buna görə də makrotsiklik liqandlar müəyyən ionlara qarşı yüksək seçicilik göstərir.

Biokomplekslərin əksəriyyəti biometal ionunun protein, nukleotid, nuklein turşusu və başqalarının boşluğunda yerləşməsi hesabına yarandığı üçün qeyri-üzvi biokimya üçün «boşluq» anlayışı mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Kompleks birləşmələrin davamlılığı

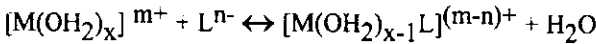
Kompleks birləşmələrin mühüm termodinamik xarakteristikalarından biri onların davamlılıq sabiti, yəni verilmiş reaksiyanın tarzlıq sabitidir:



Adətən M^{m+} ionunda $m = +1; +2$ və ya $+3$ olduqda bir qayda olaraq, liqandların yükü 0, -1 və ya -2 – yə bərabər olur.

Kompleks birləşmələrin öyrənilməsi ilə əlaqədar olaraq aparılan tədqiqat işləri əsasən sulu məhlullarda aparıldığından, qeyd etmək lazımdır ki, M^{m+} məhlulda akva-kompleks şəklində mövcud olur.

Birinci sıra keçid elementləri $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$, $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$, $[Co(OH_2)_5]^{2+}$, $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ və $[Zn(OH_2)_6]^{2+}$ kompleks ionlar əmələ gətirir. Lantanoidlərin akva-komplekslərində mərkəzi atomun koordinasiya ədədi əsasən 9 və 10 bərabər olur: $[La(OH_2)_9]^{3+}$, $[Pr(OH_2)_9]^{3+}$, $[Er(OH_2)_9]^{3+}$ və s. Ona görə də (1) reaksiyasını daha dolğun şəkildə əvəzetmə reaksiyası kimi ifadə etmək olar:

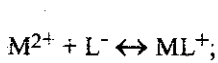


$$k = \frac{[ML^{(m-n)+}]}{[M^{m+}][L^{n-}]}$$

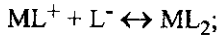
Əgər L bidentat və ya polidentat liqandırsa, onda kompleksin koordinasiya sferasından iki və ya üç H_2O molekulu ayrılır.

Kompleks ionun məhlulda davamlılıq ölçüsü kimi onun əmələ gəlməsinin tarzlıq sabiti qəbul olunmuşdur:

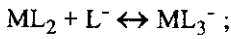
Bir sıra hallarda bu davamlılığın qatılıq sabiti adlandırılır. Ümumi davamlılıq sabiti ilə yanaşı mərhələli davamlılıq sabitləri də müəyyən edilir. Bu onunla əlaqədardır ki, adətən metal ionları dörd və daha çox koordinasiya imkanlarına malik olaraq, bir sıra hallarda birdən artıq liqand koordinasiya edirlər. Metal ionları tərəfindən liqandlar ardıcıl olaraq mərhələlərlə koordinasiya olunduğundan mərhələnin davamlılıq sabitləri də ardıcıl olaraq müəyyən edilə bilər:



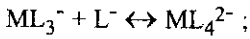
$$k_1 = \frac{[ML^+]}{[M^{2+}][L^-]}$$



$$k_2 = \frac{[ML_2]}{[ML^+][L^-]}$$



$$k_3 = \frac{[ML_3^-]}{[ML_2][L^-]}$$



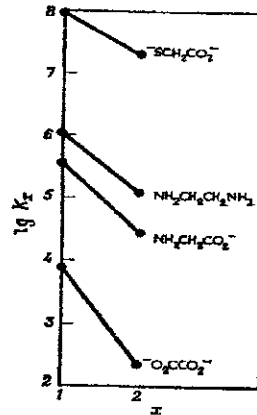
$$k_4 = \frac{[ML_4^{2-}]}{[ML_3^-][L^-]}$$

Verilmiş ardıcıl tarazlıqların ifadəsi üçün ümumi davamlılıq sabitlərindən (β) istifadə olunur. Onlar mərhələlərin davamlılıq sabitlərinin hasilinə bərabər olur, yəni

$$\beta_1 = k_1; \quad \beta_2 = k_1 \cdot k_2; \quad \beta_3 = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3; \quad \beta_4 = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4;$$

Statistik, sterik və elektrostatik səbəblərə görə M^{2+} kationuna mənfii yüklənmiş liqandalım ardıcıl olaraq birləşməsinin effektivliyi getdikcə azalmalıdır. Ümumi halda bu özünü doğruldur. Belə ki, Cu^{2+} kationun və monodentat asetat liqandının iştirakı ilə yaranan tarazlıq üçün aşağıda göstərilən sıra müşahidə olunur:

$$\lg k_1(1,67) > \lg k_2(0,98) > \lg k_3(0,42) > \lg k_4(-0,19)$$



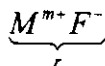
Şəkil 8. Zn^{2+} ionunu bir sıra bidentat liqand ilə əmələ gətirdiyi komplekslərin $\lg K_1$ və $\lg K_2$ davamlılıq sabitləri.

8 sayılı şəkildə əlavə misallar göstərilmişdir.

Kompleks birləşmələrin davamlılığı haqda məlumatın əksəriyyəti liqandlarla çox tez, yəni ani olaraq reaksiyaya daxil olan metal ionlarına aiddir. İnert metalların komplekslərinin davamlılığı haqda məlumat azdır.

Metal ionları ilə liqandlar arasında qarşılıqlı təsiri müəyyən etmək üçün ən sadə fərziyyələrdən biri metal-liqand əlaqəsinin təbiətinə əsaslanır. Belə ki, flüor ionlarının metal ionu ətrafında koordinasiyası qarşılıqlı təsirdə olan ionların yükündən və onların nüvələri arasındakı məsafədən (r) asılı olmalıdır.

Belə fərz olunur ki, ionlar, onların nüvələrinin yükü ilə sərt sfera əmələ gətirir:



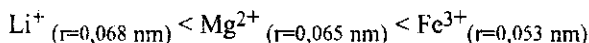
Bu tip əlaqənin hesablanmış elektrostatik enerjisi bərabərdir:

$$E = e^2 Z_M^{m+} Z_F^{-} / r$$

Burada e - elektronun yükü, Z_M^{m+} və Z_F^{-} isə ionların tam yükünü əks etdirir.

Verilmiş ifadəyə əsasən belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, M^{m+} ionunun yüksək oksidləşmə dərəcəsi və kiçik radiusu (yəni nüvələr arası məsafənin kiçikliyi) davamlı komplekslərin əmələ gəlməsi üçün əlverişli şərait yaradır. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, bu sadə model entropiyanı, solvatlaşma effektini və hər hansı bir kovalent qarşılıqlı təsiri nəzərə almır. Yüksək elektromüsbətliyi ilə fərqlənən metal ionlarının (Li^+ , Mg^{2+} , La^{3+} ...), yüksək elektromənfiyyətə malik liqandlarla (F^- ; O^{2-}) əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrdə kovalent qarşılıqlı təsir zəifdir və əlaqə enerjisinin əsas hissəsi metal ionu ilə liqand arasındakı elektrostatik qarşılıqlı təsir hesabındadır. Belə metal ionları və liqandlar uyğun olaraq sərt («a» sinfinə aid edilir) turşu və əsaslar adlandırılır.

Əgər yalnız sərt metal ionlarını və liqandları nəzərdən keçirsək aydın olur ki, ion radiusları yaxın olan metal ionları arasında davamlı kompleks əmələ gətirən yüksək oksidləşmə dərəcəsinə malik olanlardır. Müəyyən edilmişdir ki, $M^{m+} + L^n \leftrightarrow ML^{(m-n)+}$ tarazlığı üçün, metal ionunun müsbət yükü artdıqca, davamlılıq sabiti $\lg K$ verilmiş sırada böyüyür:



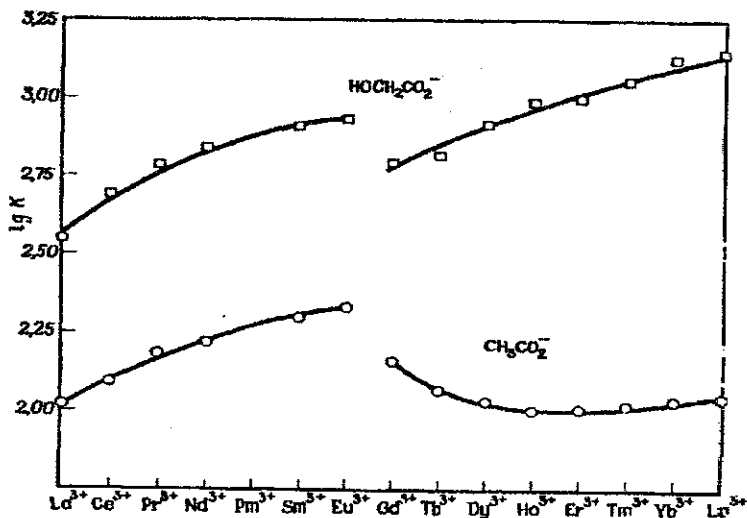
Liqandlar üçün bu tipli asılılıq müəyyən edilməyib. Bu onunla izah edilir ki, məsələn, SO_4^{2-} ionu həm monodentat və həm də bidentat olduğu halda, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ yalnız bidentat liqand kimi komplekslərin əmələ gəlməsində iştirak edir. K sabitinin qiyməti metal ionunun radiusu kiçildikcə, artır. Belə ki, qələvi-torpaq metallarının $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ionu ilə kompleksməhləgətirmədə K-nın qiyməti qrup boyu yuxarıdan aşağıya tərəf kiçilmiş olur (cədvəl 14).

Cədvəl 14

Metal ionunun radiusu ilə davamlılıq sabiti arasındakı asılılıq

İon	radius (r, nm)	lgK
Mg^{2+}	0,065	7,2
Ca^{2+}	0,097	6,8
Sr^{2+}	0,110	5,4
Ba^{2+}	0,129	4,6

Belə asılılıq 9 sayılı şəkildə lantanoid ionları (Ln^{3+}) üçün verilmişdir. Şəkildə Ln^{3+} ionlarının bidentat liqand kimi qarşılıqlı təsirdə olan qlükol turşusu (karboksil və spirt qruplarının oksigeni hesabına) və asetat ionları ilə



Şək. 9. Lantanoid (+3) ionlarının qlükolyat () və asetat komplekslərinin lgK qiymətləri (20°C, 0,1 M NaClO_4)

əmələ gətirdiyi komplekslərin davamlılıq sabitini əks etdirən əyrilər göstərilmişdir. Adi elektrostatik modelə əsaslanaraq, onda belə fərz etmək olar ki, $La^{3+} \rightarrow Lu^{3+}$ sırasında lgK - nın müntəzəm olaraq artması müşahidə edilməlidir, yəni lgK - nın $1/r$ asılılıq düz xətt verməlidir. Əslində isə bu asılılıq düz xətt vermir və lgK sabitinin artmasının müntəzəmliyi müşahidə edilmir.

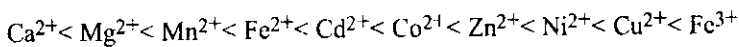
Əgər lantanoidlər $La^{3+} \leftrightarrow Eu^{3+}$ və $Gd^{3+} \leftrightarrow Lu^{3+}$ qruplarından ibarət olsa idi, bu fərziyyə özünü tamamilə doğruldardı. Gd^{3+} ionuna keçid zamanı xassələrin bu cür dəyişməsi kristal sahəsinin stabilizasiya enerjisi və ya sterik faktorla izah etmək cəhdləri özünü hələ ki, tam doğrultmamışdır.

Sərt metal ionları və donör atomları arasındakı asılılıq nəzərdən keçirildikdə müəyyən edilmişdir ki, lantanoidlər sırasında ion radiuslarındakı kiçik fərqlər hər zaman davamlılıq sabitinin artmasına səbəb olmur. Hər halda radiusların əhəmiyyətli dərəcədə kiçilməsi, adətən daha davamlı komplekslərin əmələ gəlməsi ilə nəticələnir. Sərt metal ionları və liqandların donör atomları arasında yaranan komplekslərin davamlılığı metal ionunun müsbət yükü artdıqda yüksəlir.

Biometalların aminurşularla əmələ gətirdiyi komplekslərin davamlılığına karbohidrogen radikalının dəyişməsi çox az təsir edir. Lakin aminurşu tərkibinə yeni funksional qrupların daxil edilməsi (sulfohidril, azotlu heterotsikllərin, karboksil qruplarının) komplekslərin davamlılığının dəyişməsinə əsaslı təsir edir. Bu effekt Co, Ni, Cu və Zn komplekslərində özünü xüsusilə göstərir. Co və Zn komplekslərinin davamlılığı çox yaxındır. Yəqin elə bu səbəbdən də Zn ionlarının Co ilə əvəz edilməsi onların katalitik aktivliyinə cüzi surətdə təsir edir.

Biometalların - aminurşular, peptidlər və qlisinoamidlə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin davamlılıq sabitləri 15 saylı cədvəldə verilmişdir. Cədvəldəki məlumatlara əsasən belə qənaətə gəlmək olar ki, peptidlərdə aminurşu qruplarının saxlanması baxmayaraq, aminurşulardan peptidlərə keçdikdə komplekslərin davamlılığı azalır.

Metalların təbiətindən asılı olaraq, komplekslərin davamlılıq sırası dəyişməz olaraq qalır:



Kalium və natrium ionları adi liqandlarla qismən davamlı komplekslər əmələ gətirmir. Orqanizmdə onlar ionofor adlanan birləşmələrin tərkibinə

Bioliqandlar ile komplekslerin davamlılıq sabitleri

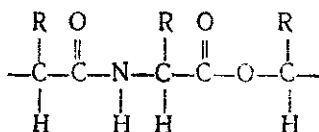
Cədvəl 15

R	H ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Fe ³⁺
Alanin	9,87	1,24	1,96	3,02	-	4,82	5,96	8,5	5,21	4,20	10,0
Leysin	9,77	-	-	2,78	-	4,80	5,58	7,89	4,92	3,99	9,9
Prolin	10,48	-	-	3,34	4,07	4,89	6,15	8,37	5,36	4,40	10,0
Serin	9,24	1,43	-	-	-	-	5,48	-	-	-	9,20
Treonin	9,00	-	-	-	3,30	-	-	-	-	6,30	8,6
Asparagin	8,85	-	-	-	-	4,55	5,58	7,78	-	-	8,6
Adenin	9,83	-	-	-	-	-	4,37	7,4	-	-	-
Adenozin	3,6	-	-	0,82	-	0,30	0,17	0,87	0,28	-	-
Sistein	10,51	-	4,0	4,1	6,2	9,3	10,48	-	9,86	-	-
Gistidin	9,16	-	-	3,58	5,85	6,65	8,69	10,56	6,63	5,75	4,0
Quanozin	9,24	1,23	3,0	-	4,3	3,2	3,8	6,0	4,6	4,0	-
Riboflavin	9,93	-	-	3,4	7,1	3,9	3,4	6,0	5,6	4,7	-
Nikotinamid	-	-	-	-	1,0	-	1,49	1,84	1,1	-	-
Gistamin	9,87	-	-	2,98	5,80	5,16	7,07	9,48	5,38	4,83	3,72
Imidazol	7,06	0,08	-	1,65	3,20	2,47	3,09	4,31	2,57	2,70	-

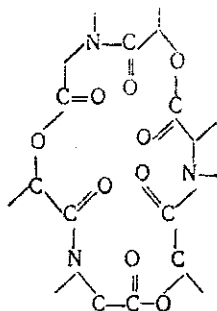
daxil olur. İonoforlar membranlarla lipid baryerləri daxil olmaqla orqanizmdə ion keçiricisi rolunu aparan birləşmələrdir. Təbiətdə rast gəlinən ionoforlar molekul kütləsi 200-2000 civarında dəyişən və oliqomer və ya polimer əmələ gətirən ilkin monomerlərin tərkibi ilə fərqlənirlər.

İlk dəfə 1953-cü ildə Brokman tərəfindən ayrılmış ionofor - valinomisin antibiotikidir. Valinomisin kalium ionları ilə xüsusi sabitliyə malik, nəql olunan komplekslər əmələ gətirdiyi halda natrium ionları ilə davamlı komplekslər yaradır. Onların davamlılıq sabitləri arasındakı fərq təxminən 1000-ə bərabərdir.

Təbii ionoforlarda makrotsikllərin tərkibinə 18-dən (enniatin) 36-ya (valinomisin) qədər atom daxil olur. Onlar qələvi metal ionlarını karbonil qrupunun oksigeni hesabına koordinasiya edən, karbon turşuları qalıqlarından ibarət ola bilərlər. Belə ionoforlara nonaktin, monoaktin, dinaktin, trinaktin və s. aiddir. Digər tip ionoforlar biri-biri ilə növbələşən karbon- və amin turşu qalıqlarından təşkil olunur və depsi-peptidlər qrupuna aid edilir:



Densi-peptid zəncirləri makrotsikllərə qapana bilər. Aşağıdakı makrotsikllərin ən sadəsi olan, 18 üzvlü enniantin-B-nin formulu verilmişdir. Bu makrotsikl N - metilvalin və O - hidroksivərat qalıqlarından təşkil olunub.

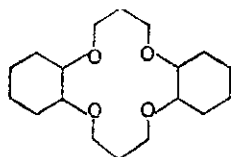


Göstərilmiş makrotsikldə mürəkkəb efir və peptid qruplarının karbonil atomları donor xassələrinin ifaçılarıdır. Daha mürəkkəb quruluşa malik, tərkibinə altı amin turşu və altı karbon turşusu qalıqlarını daxil edən -36 üzvlü valinomisin makrotsikllərində qələvi metal ionlarına qarşı yüksək hərisliyə malik olan amid qruplarının karbonil oksigeni donor kimi çıxış edir.

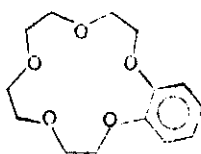
Nəhayət müəyyən qrup ionoforlar yalnız amin turşu qalıqlarından (polipeptidlərdən) təşkil olunur. Bəzi ionoforlar öz tərkibində makrotsikl saxlamır və sərbəst karboksil qrupuna malik olur.

Son zamanlar ionoforların sintetik analoqları böyük əhəmiyyət kəsb edir. Onlar makrotsiklik efir qruplarından təşkil olunurlar. Belə ki, tsiklik poliefir «tac»ları - kraun-efirlər (ikiözlü lıqandlar) və bitsiklik «kriptat»lar (üçözlü lıqandlar) bu tip ionoforlara aid edilir.

Kraun-efirlər makrotsiklik poliefirlərdir. «Kraun» sözünün qarşısında makrotsiklik əmələ gətirən atomların ümumi sayı, ondan sonra isə – poliefirdə olan oksigen heteroatomlarının sayı göstərilir:

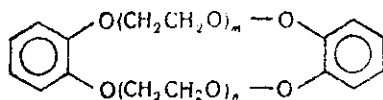


Ditsikloheksil-14-korona-4



Benzo-15-korona-5

Dibenzokoronalar geniş öyrənilmiş qrupa aiddirlər.



$m=n=2$ dibenzo-18-kraun-6

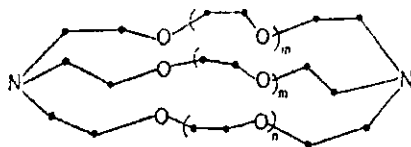
$m=2$ $n=3$ dibenzo-21-kraun-7

$m=n=3$ dibenzo-24-kraun-8

$m=n=4$ dibenzo-30-kraun-10

Onların bir sıra xassəsi 15 saylı cədvəldə verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi qələvi metal ionlarının əmələ gətirdiyi komplekslərin davamlılığı boşluğun ölçülərindən asılıdır.

Li^+ / Na^+ / K^+ ion cütlüklərinə qarşı seçici olan reagentləri müəyyən etmək mümkündür. Lakin K^+ / Rb^+ və K^+ / Cs^+ ion cütlüklərinə qarşı seçici olan reagentlərin müəyyən edilməsi çox çətindir. Qələvi və qələvi-metalları ionlarına qarşı daha böyük seçiciliyə «kriptat»lar malikdirlər. «Kriptat»lar uclarda üçlüaminlərin azot atomu yerləşən bitsiklik efirlərdir:



Ədəbiyyatda aşağıdakı «kriptat»lar təsvir edilmişdir:

$m = n = 0$ (1,1,1),

$m = 0, n = 1$ (2,1,1), $m = 1, n = 0$ (2,2,1)

$m = n = 1$ (2,2,2), $m = 1, n = 2$ (3,2,2)

$m = 2, n = 1$ (3,3,2), $m = n = 2$ (3,3,3)

Kraun efirlərin bəzi xassələri

"facın " adı	boşluğun diametri, nm	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
ditsikloheksil-14-kraun-4	0,12-0,15	2,2	1,3	-
Benzo-15-kraun-5	0,17-0,22	3,7	3,6	2,8
Dibenzo-18-kraun-6	0,26-0,32	4,4	5,0	3,6
Dibenzo-21-kraun-7	0,34-0,43	2,4	4,3	4,2
Dibenzo-24-kraun-8	-	-	3,5	3,8
Dibenzo-30-kraun-10	-	2,0	4,6	-

Kriptatlar üçün kompleks əmələgətirmədə həlledici rola boşluğun ölçüləri malikdir. Belə ki, boşluğun diametri 0,16 nm olan kriptat (2,1,1) litium ionlarına, kriptat (2,2,1) Na⁺, kriptat (2,2,2) K⁺ ionuna qarşı maksimal hərislik ilə xarakterizə olunur. Təbii ionofor olan- valinomisin- yalnız kalium ionlarına qarşı seçicilik göstərir.

Cədvəl 17

Biometalların akvokomplekslərinin dissosiasiyasının sürət sabitləri

ionlar	san ⁻¹	ionlar	san ⁻¹
Na ⁺	8,8•107	Mn ²⁺	3•107
K ⁺	1,5•108	Fe ²⁺	3•106
Mg ²⁺	1•105	Co ²⁺	2•106
Ca ²⁺	1•108	Ni ²⁺	2•104
Zn ²⁺	3•107	Cu ²⁺	2•108
Cd ²⁺	5•109		

Kompleksəmələgətirmə reaksiyasının termodinamikası, davamlılıq sabiti kompleks əmələgətirmənin istilik effekti ilə birgə xarakterizə edilir.

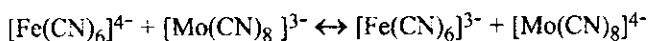
Biometallar ilə bioliqandlar arasında kompleks əmələgətirmə reaksiyalarının kinetikası az öyrənilmişdir. Canlı orqanizmlərdə kompleks birləşmələrin əmələgəlmə və dissosiasiya reaksiyaları çox böyük sürətlə gedir. Belə fərz olunur ki, liqand dəyişmə reaksiyalarının əksəriyyəti üçün birinci mərhələ suyun ayrılması prosesidir. Buna görə də müxtəlif bioliqandlı biometallar üçün kompleks əmələgətirmə reaksiyaları təxminən eyni sürətlə gedir.

Biometalların akva-komplekslərində su molekullarının dissosiasiyasının sürət sabiti K , 17 sayılı cədvəldə göstərilmişdir.

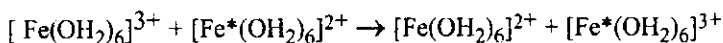
Qeyd etmək lazımdır ki, makrotsiklik və xüsusilə makrobətsiklik liqandların komplekslərinin dissosiasiyasının sürət sabitləri uyğun atsiklik liqandlı komplekslərə nisbətən bir neçə tərtib kiçikdir.

Oksidləşmə - reduksiya reaksiyaları

İlk baxışda oksidləşmə - reduksiya reaksiyalarını nəzərdən keçirdikdə elə gəlir ki, bu qarşılıqlı təsir sadəcə oksidləşdirici ilə reduksiyaediciyin toqquşması və nəticədə elektronun reduksiyaediciyən 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:

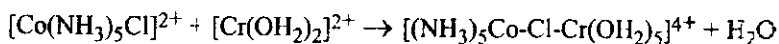


Bu reaksiyanın mexanizmi, sadə model olan birbaşa qarşılıqlı toqquşmaya və nəticədə bir davamlı kompleksdən digərinə elektron keçidi ilə xarakterizə edilir. Aşağıdakı reaksiyanı yuxarıda göstərilən reaksiya ilə müqayisə edək:

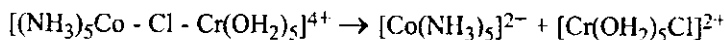


Bu reaksiyaya ionların sadə toqquşması kimi baxmaq olmaz, çünki aktivləşmənin Hibbs enerjisi $\Delta G^0 = 33 \text{ kC/mol}$. Burada belə bir sual meydana çıxır: nə üçün verilmiş reaksiyada ΔG^0 qiyməti sıfır bərabər deyil. Qeyd edək ki, Fe (II) və Fe (III) komplekslərində Fe-O əlaqələrinin uzunluğu eyni deyildir. Əgər xarici energetik təsir olmadan elektron keçdi baş versə idi, 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 təmamilə əksinə olardı, elektron keçidi sistem üzərində iş görülməsini tələb edir. Görünür ki, faktiki olaraq, elektron keçidi prosesi zamanı Fe (II) kompleksində əlaqənin qısalması və Fe (III) kompleksində isə əlaqənin uzanması baş verir.

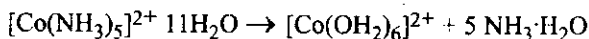
Sferadaxili mexanizmi üzrə gedən reaksiyalarda bir mərkəzi atomdan digər mərkəzi atoma elektron keçidinə liqandlar da cəlb olunur. Bu tipli mexanizm üzrə gedən reaksiyalar içərisində ilk öyrəniləni $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ tərkibli kompleksinin $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, kompleksinin köməyi ilə reduksiyası idi. Qeyd edək ki, Co^{III} və Cr^{III} kompleksləri inert, Co^{II} və Cr^{II} kompleksləri isə mütəhərrikdirlər. İntert 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:



Bu reaksiyada elektron keçidi ikinüvəli kompleks daxilindəki atomlar arasında baş verir ($\text{Co}^{\text{III}} - \text{Co}^{\text{II}}$ -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 göstəriləni kimi dissosiasiya edir:



Beşkoordinasiyalı $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ kompleksi, heksaamminokobalt (II) kationu kimi sulu məhlulda olduqca mütəhərrik olur və buna görə də sürətlə akvatasiyaya məruz qalır:



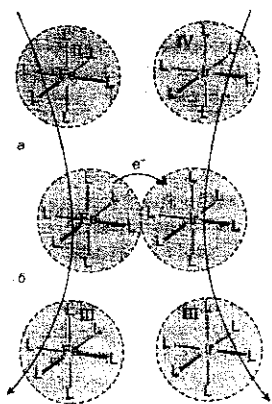
Formal olaraq sferadaxili reaksiya Cl^- liqandının kobalt (III) kompleksindən xrom (II) kompleksinə keçidi ilə xarakterizə edilir. Bu zaman reaksiya məhsullarında kobaltın oksidləşmə dərəcəsinin kiçilməsi, xromun isə oksidləşmə dərəcəsinin artması baş verir. Reaksiya mexanizminin düzgünlüyünü əlavə olaraq, məhlulda sərbəst nişanlanmış xlor ionlarının iştirakı ilə prosesin gedişini izləməklə sübut etmişlər. Belə ki, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_5\text{Cl}]^{2+}$ kompleksində nişanlanmış xlor ionu təyin edilməmişdir. Bu isə Cl^- ionunun, körpücük liqandlı aralıq kompleks mərhələsindən keçərək, $\text{Co}-\text{Cl}$ əlaqəsinin qırılması hesabına sferadaxili çevrilmələrin baş verməsini sübut edir. Göründüyü kimi burada sərbəst xlorid ionlarının keçidi baş vermir.

Bu tipli sferadaxilimexanizm bir sıra nəticələrə gətirib çıxara bilər:

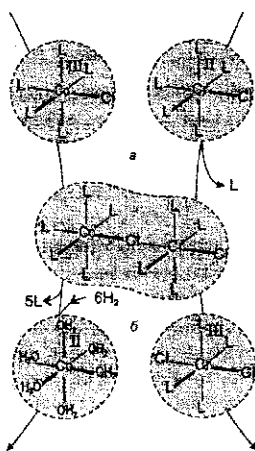
- liqand mütləq bir koordinasiya əhatəsindən digərinə keçir;

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

- reagentlərdən birinin iştirakı ilə gedən reaksiyanın tərtibi sifra 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 birə bərabər olacaqdır. Bu halda göstərilən mərhələdə iştirak etməyən ikinci kompleksə nəzərən reaksiyanın tərtibi sifra bərabərdir. Əgər reaksiyanın sürətini ikinci kompleksin reaksiyada iştirakı müəyyən edirsə, onda reaksiyanın tərtibi ikinci komponentə nəzərən 1-ə, birinci kompleksə görə isə sifra bərabərdir (şək.10., şək.11.)

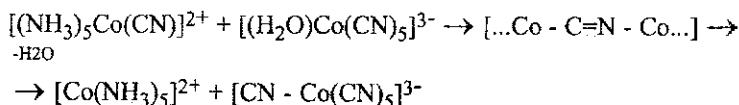


Şək.10. Sferaxarici oksidləşmə-reduksiya reaksiyasının sxematik ifadəsi: **a** - qarşılıqlı təsirdə olan ionlar məhlulda birbirinə qarşı diffuziya edir və kontaktda olduqları andabir iondan digərinə elektron keçidi baş verir; **b** - reaksiya məhsulları sonra biri-birindən uzaqlaşır. Reaksiya nəticəsində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



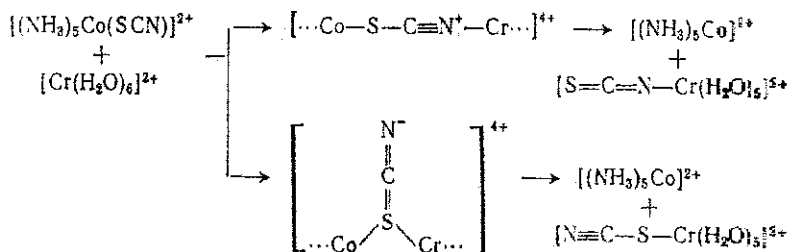
Şək.11. Sferadaxili oksidləşmə-reduksiya reaksiyasının sxematik ifadəsi: **a** - qarşılıqlı təsirdə olan ionlar biri birinə diffuziya edirlər və kontaktda olduqları anda liqandların mübadilə reaksiyası baş verərək bu zaman körpücük liqandlı hissəcik əmələ gəlir; **b** - sonradan körpücük xassəli liqand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

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

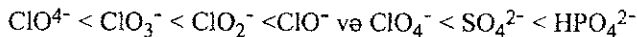


Bu reaksiyada Co^{11} -ün siankompleksi əmələ gəlir. Bu kompleksdə beş liqand donor C atomları ilə, altıncı liqand isə aralıq reaksiya məhsulunda əlaqənin qırılması nəticəsində donor N atomu vasitəsi ilə bağlanır.

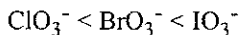
Aşağıda körpücük liqandının eyni və müxtəlif koordinasiyalı iki əlaqə izomerinin əmələ gəlməsinə misal göstərilmişdir:



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 reduksiya olunma qabiliyyəti zəifləyir. Aşağıda reaksiyaların sürəti ilə bağlı bu qanunauyğunluqlar üçün iki misal göstərilmişdir:



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



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

Üçüncü çox faydalı empirik qanunun məgzi 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 çoxmərhləli mürəkkəb mexanizmlər üzrə və 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.

Biokomplekslərdə kimyəvi əlaqənin təbiəti

Keçid metallarının komplekslərinin elektron quruluşunun xüsusiyyətləri Kossel və Maqнусun (1916-22) təklif etdiyi sadə elektrostatik modelə əsasən, kompleksmələğtirci 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 mənfı yük və ya polyar molekul dipolları ilə kompensasiya olunur. Lakin kompleks birləşmələrdə cazibə qüvvələrindən başqa, liqandlar arasında qarşılıqlı dəfətmə qüvvələri də mövcuddur və bu baxımdan davamlı komplekslər o zaman yaranır ki, hər iki qüvvə tarazlaşsın. Kulon qanuna görə kompleks birləşmənin davamlılığı kompleksmələğtirci 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:

- kompleksmələğtircinin oksidləşmə dərəcəsinin sıfıra bərabər və qeyri-polyar liqandlı komplekslərin mövcudluğunu ($\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$)

- 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 kompleksmələğtirci ilə liqandlar arasındakı kimyəvi əlaqə donor-akseptor təbiətlidir. Burada liqandlar donor, kompleksmələğtirci 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 yaranıqda elektron sıxlığının yer-dəyişməsi kompleksmələğtirciyə, π -əlaqəsi yaranıqda isə liqandlara doğru olur. Kompleksin maqnit xassələri orbitaların elektronlarla dolması ilə izah edilir.

Belə ki, paramaqnit xassəli komplekslər qoşalaşmamış, diamaqnit komplekslər isə yalnız qoşalaşmamış elektronların mövcudluğu ilə karakterizə edilir.

Cədvəl 18

VƏN əsasən bəzi metal kompleksləri

Kompleks	Kompleksmələğətiricinin orbitallarının dolma dərəcəsi				Kompleks nüvəsinin orbitallarının hibrid hali	Kompleksin quruluşu
	3d	4s	4p	4d		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$		sp^3	Xətti
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$		sp^3	Tetraedrik
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$		dsp^2	Kvadratik
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$		sp^3	Tetraedrik
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$		d^2sp^3	Oktaedrik
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	sp^3d^2	Oktaedrik

18 sayılı cədvəldə kompleksmələğətiricinin özünün elektron cütləri bütöv oxlarla, liqandların donör-akseptor mexanizmi - əlaqəsini əks etdirən elektronlar isə punktirli oxlarla göstərilmişdir.

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 -

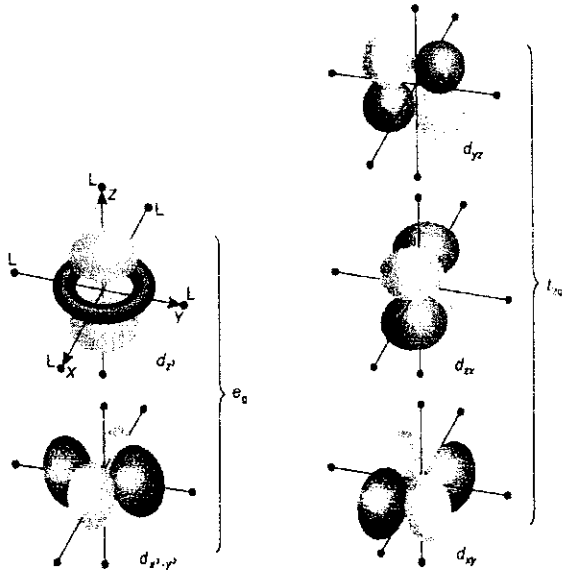
mənfi yükü və ya elektrik dipolunun qismən mənfi yükü kimi qiymətləndirilir. Belə yanaşma d- orbitallarını enerjisinə görə fərqlənən qruplara bölmək prinsipinə əsaslanır. Belə bölünmə ionun qoşalaşmamış elektronlarının miqdarının, eləcə də spektrlərin şərhı, komplekslərin davamlılığı və maqnit xassələrinin 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 keyfiyyətə metal atomu orbitallarının energetik səviyyələrinin bölünməsinə əsaslanmasına baxmayaraq, liqand sahəsi nəzəriyyəsi bu bölünmənin mənşəyini daha aydın izah etməyə imkan yaradır.

Kristallik sahə nəzəriyyəsi

Kristallik sahə nəzəriyyəsinin oktaedrin kompleks modelinə tətbiqi zamanı altı liqand dekart koordinat sisteminə 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 yeni məhz d_{z^2} və $d_{x^2-y^2}$ (e_g) elektronları, liqandlar arasından keçən üç d-orbitallarının yeni d_{xy} , d_{zx} , d_{yz} (t_{2g}) elektronlarına nisbətən liqandların mənfəi yükü hesabına daha qüvvətlə dəf olunur (şək.12).



Şək.12. Oktaedrik kompleksinliqandlarına nəzərən beş d-orbitalinin orientasiyası.

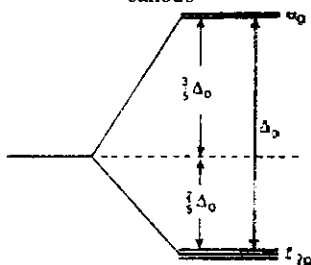
Qrup nəzəriyyəsinə əsasən e_g orbitalları iki qat, t_{2g} orbitalları isə 3 qat cırlaşmışlar.

Bu sadə model əsasən energetik səviyyə diaqramlarında t_{2g} -orbitalları enerjisinə görə e_g - orbitallarına nəzərən aşağıda yerləşmişdir (şək.13). Orbitalların enerjiləri arasındakı fərq liqand sahələrinin təsiri ilə energetik parçalanma kəmiyyəti və ya parçalanma enerjisi Δ_{okt} adlandırılır. (okt. indeksi oktaedrik kristal qəfəsini ifadə edir).

Liqandın tipi dəyişdikcə qanuna uyğun olaraq, Δ_{okt} dəyişir. Yaponiya kimyaçısı R.Tsutida liqandların təbiətindən asılı olaraq komplekslərin udulma spektrlərini tədqiq edərək, eksperimental dəlillər əsasında müəyyən qanunauyğunluq aşkar etmişdir. Belə ki, $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$ komplekslərinin rəngi ($\text{X}=\text{I}^-$, Br^- , Cl^- , H_2O , NH_3) sırasında al qırınızıdan ($\text{X}=\text{I}^-$) çəhrayıya ($\text{X}=\text{Cl}^-$) və sarıya ($\text{X}=\text{NH}_3$) qədər dəyişmişdir. Bu müşahidələr göstərir ki, bir liqandan digərinə keçdikdə, ən kiçik

sferik simmetrik əhatə

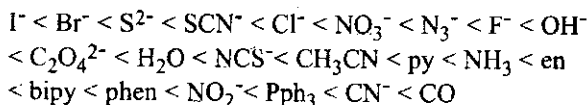
oktaedrik kristallik sahədə



Şək.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)

enerjiyə malik olan elektron keçidinin enerjisi artır. Bu dəyişiklik demək olar ki, ümumi xarakter daşıyır. Belə ki, eyni liqand sırası üçün metal ionunun təbiətindən asılı olmayaraq, qeyd olunan qanunauyğunluq dəyişməz olaraq qalır.

Bu müşahidələr əsasında Tsutida liqandları spektrokimyəvi sıradə düzmüşdür:



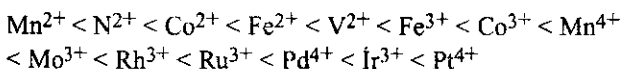
Ambidentat liqandlarda donör xassəli atomun altından xətt çəkilmişdir. Əlbəttə ki, Δ_{okt} qiymətləri metal ionunun təbiətindən də qanunauyğun olaraq asılıdır. Metal ionunun təbiəti nəzərə alınmadan hər hansı bir konkret

liqandın zəif yaxud qüvvətli sahəyə malik olması haqda 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 artması 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 təsirinə yüksəlməsini ifadə edir.

Metal ionları üçün spektrokimyəvi sıra təxminən aşağıda göstəriləyi kimidir:



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

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

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 $4/9 \Delta_{\text{okt}}$ bərabərdir).

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

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

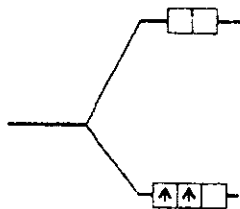
Cədvəl 19

Liqand sahəsi ilə stabilizasiya enerjisi (LSSE)

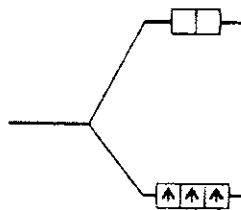
d ⁿ	misal	oktaedrik				tetraedrik			
				N	LSSE			N	LSSE
d ⁰	Ca ²⁺ , Sc ³⁺			0	0			0	0
d ¹	Ti ³⁺			1	0,4			1	0,6
d ²	V ³⁺			2	0,8			2	1,2
d ³	Cr ³⁺ , V ²⁺			3	1,2			3	0,8
		qüvvətli sahə				zəif sahə			
d ⁴	Cr ²⁺ , Mn ³⁺	2	1,6			4	0,6	4	0,4
d ⁵	Mn ²⁺ , Fe ³⁺	1	2,0			5	0	5	0
d ⁶	Fe ²⁺ , Co ³⁺	0	2,4			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

Bununla əlaqədar olaraq d- elementlərinin əmələ gətirdiyi kompleksləri nəzərdən keçirək. $3d^n$ - kompleksinin birinci 3 d-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, $2 \cdot 0,4 \Delta_{okt} = 0,8 \Delta_{okt}$ (Ti^{2+}) və $3 \cdot 0,4 \Delta_{okt} = 1,2 \Delta_{okt}$ (V^{2+}) bərabərdir.

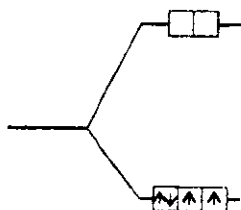
$Cr^{2+} 3d^4$ - ionu üçün lazım olan digər elektron t_{2g} orbitallarından birini tutaraq bu orbitalda yerləşən elektron ilə qoşalaşa bilər (38). Lakin belə yerləşmə baş verdikdə elektron qoşalaşma enerjisi (P) adlanan, qüvvətli elektrostatik dəfətmə qüvvələrinə məruz qalır. Digər halda elektron boş e_g



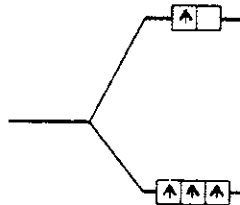
36 d^2



37 d^3



38 d^4 qüvvətli sahədə



39 d^4 zəif sahədə

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 $(1,6\Delta_{okt} - P)$ -yə bərabər olur. İkinci halda LSSE = $3 \cdot 0,4\Delta_{okt} - 0,6\Delta_{okt} = 0,6\Delta_{okt}$, qoşalaşma enerjisi isə yoxdur ($P=0$). Beləliklə bu iki variantdan hansının həyata keçməsi $(1,6\Delta_{okt} - P)$ ilə $0,6\Delta_{okt}$ kəmiyyətlərinin nisbətindən asılıdır.

Əgər $\Delta_{\text{okt}} < P$ (zəif sahə) olarsa, ən kiçik enerji yalnız energetik cəhətdən yüksək olan orbitalda elektron yerləşdikdə mümkün olur (elektron konfigurasiyası $t_{2g}^3 e_g^1$). $\Delta_{\text{okt}} > P$ (qüvvətli sahə) olduqda isə ən kiçik enerji t_{2g}^4 elektron quruluşuna uyğun gəlir. Məsələn, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ kompleks ionunun əsas halına $t_{2g}^3 e_g^1$ elektron quruluşu, $[\text{Cr}(\text{CN})_5]^{4-}$ stexiokimyəvi sərəya 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}^2 və t_{2g}^3 elektron konfigurasiyaları uyğun gəlir.

Konfigurasiyalar arası rəqabət $3d^n$ ($n = 4, 5$) halında meydana çıxır. Bu isə onunla əlaqədardır ki, qüvvətli sahə t_{2g}^4 elektron konfigurasiyasının. zəif sahə isə $t_{2g}^3 e_g^1$ və $t_{2g}^3 e_g^2$ elektron konfigurasiyalarının meydana çıxmasına şərait yaradır. Sonuncu konfigurasiyalarda elektronların hamısı müxtəlif orbitallarda yerləşdiyindən paralel spinlidir. 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 əid 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 konfigurasiyaların 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 aşağıspinlidir.

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 cırılmış elektron halı qeyri-stabildir. Məhz buna görə də belə

sistem onun simmetriyasını pozan və cırışmanı aradan qaldıran dəyişikliklərə məruz qalır».

Oktaedrik d^9 - kompleksı cırışmışdır. Bu onunla izah edilir ki, $e_g(d_{x^2-y^2})$ və $e_g(d_{z^2})$ 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 - oktaedrik kompleksı də cırışmışdır. Çünki qoşalaşmış spinli elektronlar $e_g(d_{x^2-y^2})$ və $e_g(d_{z^2})$ orbitallarında müxtəlif cür yerləşə bilərlər.

Tetraqonal pozulma cırışmanı aradan qaldırır və bu zaman d_{z^2} orbitalının enerjisi $d_{x^2-y^2}$ orbitalına nəzərən kiçik olur və d_{z^2} konfigurasiyası ən aşağı enerjilidir.

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

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

Liqand sahə nəzəriyyəsi

Liqand sahə nəzəriyyəsinin əsasını MO üsulunun kompleks birləşmələrə tətbiqi təşkil edir. Bu nəzəriyyənin diqqət mərkəzində - mərkəzi atomun d-orbitalları durur. Liqand sahə nəzəriyyəsi kompleksmələğatiricinin xüsusiyyətləri ilə bərabər, liqandların elektron quruluşunu da tam dərəcə ilə nəzərə alır.

Bu üsul ilə təsvir olunan kompleks birləşmələrdə onların tərkibinə daxil olan ayrı-ayrı atom və molekulların fərdi xüsusiyyətləri öz əhəmiyyətini itirir və vahid kvant-mexaniki sistem meydana çıxır. Bu zaman metal və liqandların valent orbitalları hesabına orbitalların simmetrikləşdirilmiş xətti kombinasiyası yaranır. Bu zaman sistemin valent elektronları hem kompleksmələğatiricinin nüvəsini və hem də kompleksin tərkibinə daxil olan bütün liqandları əhatə edən çoxmərkəzli molekulyar orbitalda yerləşir. Hər bir elektronun hərəkəti nüvələrin vəziyyəti və bütün elektronların hərəkət xarakteri ilə müəyyən edilir.

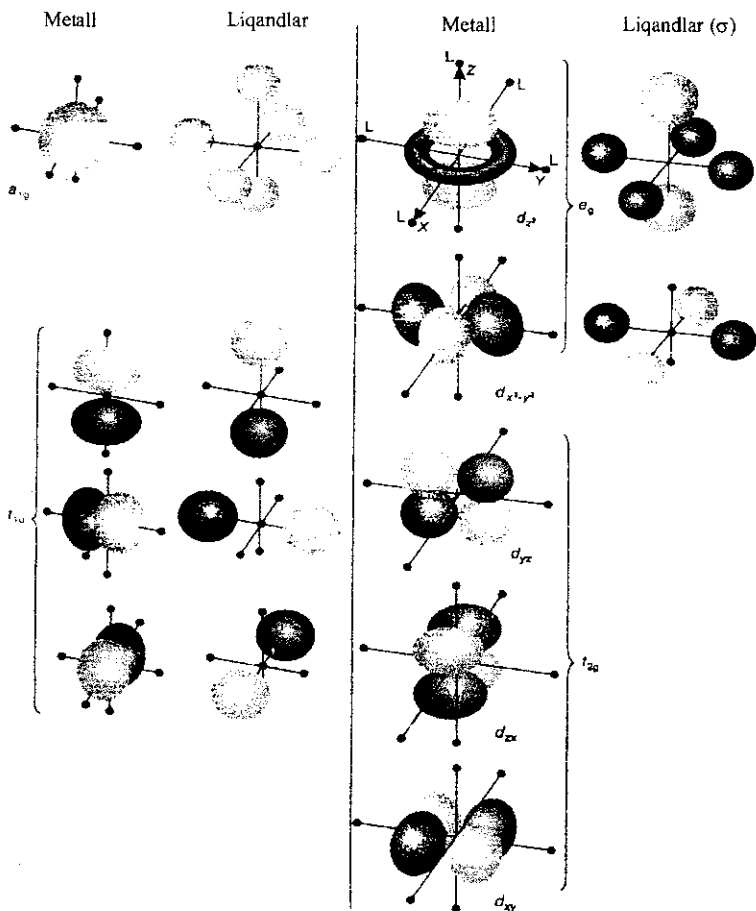
σ -Əlaqə. İlk növbədə keçid elementlərin əmələ gətirdiyi oktaedrik kompleksləri nəzərdən keçirək. Bu komplekslərdə hər bir liqand mərkəzi atoma tərəf yönəlmiş bir valent orbitalına malik olaraq, M - L əlaqəsinin mərkəzi oxuna nəzərən -simmetriyalıdır. Misal kimi NH_3 və F^- liqandlı kompleksləri göstərmək olar.

Simmetrik oktaedrik əhatədə metalın orbitalları simmetriyasına görə dörd qrupa bölünür (şək.14)

Altı liqandın σ - orbitalları, altı simmetrikləşdirilmiş xətti kombinasiya qurmağa imkan verir. Belə σ -simmetriyalı kombinasiyalarının yaranmasında mərkəzi metal atomunun s (a_{1g}), p_x , p_y , p_z (t_{1u}) və $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} (e_g) orbitalları iştirak edir. Yalnız liqandların σ orbitallarının metalın t_{2g} simmetriyalı

Metalın orbitalları	Simmetriya növü	cırılaşma
s	a_{1g}	1
p_x, p_y, p_z	t_{1u}	3
d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}	t_{2g}	3
$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	e_g	2

orbitalları ilə σ -simmetriyası mümkün deyil. Yeni onlar σ -əlaqələrinin yaranmasında iştirak etmir. MO o zaman əmələ gəlir ki, liqandların orbitalları ilə metal orbitalları eyni simmetriya qrupuna aid edilsin. Belə ki, metalın a_{1g} orbitali ilə liqandın orbitalının örtülməsi zamanı iki molekulyar orbital (bir bağlayıcı və bir boşaldıcı), 2 tərtibdən cırılmış metalın orbitali ilə liqand orbitallarının örtülməsi ilə liqand orbitallarının örtülməsi zamanı dörd MO (2 dəfə cırılmış bağlayıcı BMO və 2 tərtibdən cırılmış dağıdıcı DMO), üç dəfə cırılmış metalın t_{2g} orbitalları ilə liqand orbitallarının örtülməsi zamanı isə altı MO (üç tərtibdən cırılmış bağlayıcı BMO və üç



Şək.14. Oktaedrik komplekslərdə liqandların σ -orbitallarının simmetrikləşdirilmiş kombinasiyası

dəfə cırılmış dağıdıcı DMO) əmələ gəlir. Beləliklə, altı bağlayıcı və altı dağıdıcı MO meydana çıxır. Üç tərtibdən cırılmış metalın t_{2g} - orbitaları metal atomu üzərində lokallaşaraq, kimyəvi əlaqənin yaranmasında iştirak etmir. 15 sayılı şəkildə MO-ın energetik səviyyələrinin diaqramı verilmişdir.

Bildiyimiz kimi, ən aşağı enerjili atom orbitalları, aşağı enerjili MO yaranmasında apancı rolun daşıyıcısıdır. NH_3 , F^- və digər liqandların əksəriyyətinin σ -orbitallarını əmələ gətirən AO metalın d-orbitallarına nisbətən aşağı enerjilidirlər.

Nəticədə kompleksin altı bağlayıcı MO əsasən liqandların orbitallarına xas olan xüsusiyyətlərə malik olur. Bu altı bağlayıcı MO, liqandların altı sərbəst elektron cütü hesabına 12 elektron qəbul edə bilər. Beləliklə KSN-ə uyğun olaraq, liqandlar tərəfindən əlaqənin yaranması üçün verilmiş elektronlar, kompleksin tərkibində əsasən liqanda məxsusdur. Lakin d-orbitallarının BMO yaratmaqda rolu heç də sıfır bərabər deyil və buna görə də «liqandın elektronları» mərkəzi atoma tərəf nüfuz edir.

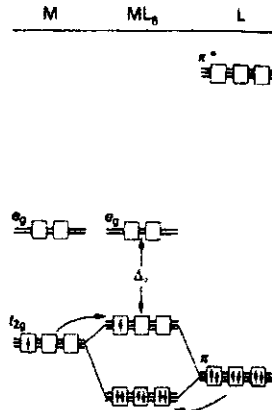
Kompleks birləşmənin əmələ gəlməsi zamanı liqandlar tərəfindən təqdim olunmuş elektronlardan başqa müəyyən miqdar elektron əlavə olaraq yerləşdirilməlidir. Bu isə metal atomunun və ya ionunun d- elektronlarının sayından asılıdır. Əlavə elektronlar əlaqə yaratmayan d- orbitallarında (t_{2g} - orbitaları) və metalın d-orbitalı ilə liqandın qarşılıqlı təsiri nəticəsində yaranan dağıdıcı molekulyar orbitalında (DMO) yer tutur. t_{2g} və e_g - orbitaları əsasən metal ionuna malikdirlər, ona görə də mərkəzi ionun n sayılı elektronu əsasən metal ionu üzərində qalır. Beləliklə, kompleksin sərhəd orbitalları olan metalın t_{2g} əlaqə əmələ gətirməyən orbitalları və dağıdıcı e_g orbitalları əsasən metala aiddir. Buna görə də Δ_{okt} ən yüksək tutulmuş və ən kiçik boş MO enerjisi arasındakı fərq bərabərdir. LSN görə bu MO-lar tam olmasa da metal ionuna aiddir. KSN-ə əsasən isə d- elektronları tamamilə metala aiddir, bu isə problemin bəsitləşməsinə gətirib çıxarır.

MO-nun energetik səviyyələrinin diaqramları müəyyən edildiyindən, kompleksin əsas elektron quruluşu üçün elektron təbəqələrinin dolma prinsipindən istifadə etmək olar. Beləliklə, kompleksin altı BMO-da liqandın 12 elektronu yerləşir. d^n -Kompleksinin qalan n elektronu isə əlaqə yaratmayan t_{2g} və dağıdıcı eg orbitallarında paylanır. Bunları nəzərə alsaq, onda yaranan kompleksin növü (KSN-da olduğu kimi aşağı və ya yüksək spinli) parçalanma enerjisi Δ_{okt} ilə P - qoşalaşma enerjisinin nisbətindən asılıdır. Yeganə fərq ondadır ki, MON kvadratın daxilində yerləşən orbitalların təbiətinin daha yüksək səviyyədə izahı üçün imkan vardır.

π - Əlaqə. MON mühüm xüsusiyyətlərindən biri də π -əlaqələrinin mümkünlüyü və onun kompleks birləşmənin davamlılığına olan təsiridir. Liqantların σ -əlaqələrin yaranmasında iştirak etməyən π -orbitalları ilə kompleksəmələgətiricinin əlaqə yaratmayan t_{2g} orbitallarının qarşılıqlı təsiri parçalanma parametrlərinin artmasına səbəb olur. Bəzi hallarda π -əlaqələnmə parçalanma parametrlərini o qədər artırır ki, aşağı spinli komplekslər əmələ gəlir. MON-a əsasən parçalanma enerjisinin artması kristallik sahənin gücünün artması ilə deyil, əlavə π -bağlanması hesabına kovalent əlaqənin güclənməsi ilə də əlaqədardır.

Kompleks birləşmələrdə π -bağlanmada iştirak edən liqantlar təbiətinə görə donör və akseptor xüsusiyyətli olur. π -Donör təbiətli liqantlar M - L əlaqəsinə nəzərən π - simmetriyalı dolmuş orbitallara malikdir. Dolmuş - orbitallarının enerjisi metalın d-orbitallarının enerjisindən cüzi miqdarda azdır. Bu tip liqantlara misal olaraq Cl^- , Br^- , H_2O göstərmək olar. π -Donör təbiətli liqantların enerjisi π -orbitallarının metal atomunun qismən dolmuş d-orbitallarının enerjisinə nəzərən aşağı olduğundan, metalın t_{2g} -orbitalları ilə yaranmış BMO liqantların orbitallarından aşağıda, DMO isə sərbəst metal ionunun d - orbitallarının enerjisindən yuxarıda yerləşir (şək.15).

Bu zaman liqantların sərbəst elektron cütləri BMO-ları mərkəzi atomun d-orbitallarında öncədən yerləşən elektronlar isə dağıdıcı t_{2g} orbitallarında yerləşir. Nəticədə metal ionun əlaqə yaratmayan t_{2g} orbitalları DMO çevrilir və buna görə də onların enerjisi artaraq, əsasən metala aid olan dağıdıcı eg

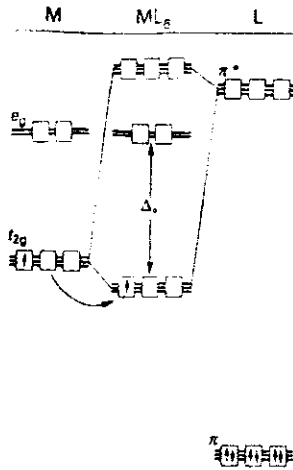


Şək.15. π - bağlanmanın liqand sahəsinin parçalanma parametrlərinə təsiri. π -donör təbiətli liqantlar Δ_{0kt} kiçildir.

orbitalının enerjisinə yaxınlaşır. Beləliklə, qüvvətli π -donor xassəli liqandlar Δ_{okt} qiymətini kiçildir.

π -Akseptor xassəli liqandlar adətən enerjisi t_{2g} orbitallarına nisbətən kiçik olan dolmuş π -orbitallarına malik liqandlardır. Bu liqandlar eyni zamanda boş π -orbitallara da malik olur. π - Akseptor orbitaları bir qayda olaraq liqandın boş dağıdıcı molekulyar orbitalarıdır (CO, N₂). Bu orbitalar enerjilərinə görə metalın d-orbitallarından yüksəkdə yerləşir. CO liqandının π -donor xarakteri azdır və d-metalların əksər karboqnil komplekslərində CO π - akseptor xassələri göstərir.

Əksər liqantların π -akseptor orbitaları enerjisinə görə metalların d-orbitallarına nisbətən yüksəkdə yerləşdiyindən, onların əmələ gətirdiyi BMO metalın d-orbitalına daha uyğun olur. (şək. 16). Belə BMO-lar d-orbitalının enerjisinə nəzərən aşağıda yerləşir və buna görə də π - akseptor ilə qarşılıqlı təsir nəticəsində Δ_{okt} böyüyür. Bütün bunları nəzərə alaraq komplekslərdə π -əlaqələrin əmələgəlmə xarakterini qiymətləndirmək olar.



Şək. 16. π - akseptor kimi təsir edən liqandlar Δ_{okt} böyüdür

Spektrokimyəvi sırada liqandların yerləşmə ardıcılığı onların M - L σ - əlaqələrinin yaranmasında iştirakını qismən də olsa əks etdirir. Məsələn, CH₃⁻ və H⁻ spektrokimyəvi sırada sağ tərəfdən sonda yerləşir. Bu isə onların qüvvətli σ - donör xassələrinə dəlalət edir. Əgər π -bağlanma əhəmiyyəti xarakter daşıyarsa onda bu Δ_{okt} böyük təsir göstərir. π -Donör xassəli

liqandlar Δ_{okt} kiçilməsinə səbəb olursa pi- akseptor xassəli liqandlar Δ_{okt} yüksəldir. Bu effekt qüvvətli π -akseptor olan CO-nun spektrokimyəvi sıranın sonunda, qüvvətli π -donor olan OH^- isə həmin sıranın sonunda yerləşməsinə izah edir.

Liqandların spektrokimyəvi sırada yerləşmə ardıcılığının ümumi qanunauyğunluğunu -bağlanmanın təsiri ilə izah etmək olar.

Aşağıda parçalanma enerjisinin Δ_{okt} qiymətlərinin artma ardıcılığı:

π - donor < zəif π - donor < π -effekt yoxdur < π -akseptor

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{PR}_3 < \text{CO}$

π - donor < zəif π - donor < π -effekt yoxdur < π -akseptor

σ - bağlama qismən üstünlük təşkil edən liqantlara nə π -donor və nə də ki, π -akseptor xassəsi göstərməyən CH_3^- və H^- aid edilir.

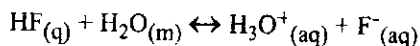
Turşu və əsaslar

Hələ qədim zamanlardan insanlar turşuları dadlarının turş olması, əsasları isə sabuna bənzər sürüşkənliyi ilə ayırd edirdilər. Bu maddələrin xassələrinin daha dərinədən öyrənilməsi Arreniusun irəli sürdüyü elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi əsasında genişlənmişdir. Bu nəzəriyyəyə əsasən, turşular sulu məhlullarda hidrogen ionunun mənbəyi olan birləşmələrdir. Turşu və əsaslar ilə əlaqədar olan müasir təsəvvürlər geniş miqyasda, müxtəlif kimyəvi reaksiyaları əhatə edir. Belə ki, Brensted-Louri nəzəriyyəsi proton keçidi prosesinə əsaslandığı halda, Lyuis nəzəriyyəsi elektron cütünü aksentoru ilə donör təbiətli hissəciklərin qarşılıqlı təsirinə əsaslanır.

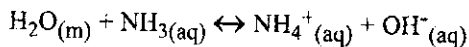
1923-cü ildə bir-birindən asılı olmayaraq danimarkalı alim Yoxan Brensted və ingilis kimyaçısı Tomas Louri belə bir fərziyyə irəli sürdülər: bir hissəcikdən digərinə proton keçidi turşu-əsas xarakterli reaksiyaların əsasını təşkil edir.

Brensted və Lourinin fikrinə görə, proton –hidrogen ionudur H^+ . Proton donoru rolunda çıxış edən maddə turşu, protonu özünə birləşdirən maddə isə əsasdır. Özlərini göstərilən tərzdə aparan birləşmələr uyğun olaraq, Brenstedin turşu və əsasları adlanır. Qeyd etmək lazımdır ki, Brensted və Louri öz nəzəriyyələrində mühit haqda heç bir anlayış verməmişlər. Buna görə də proton ötürülmə prosesi həm həlledicilərə, həm də həlledicisiz mühitə tətbiq edilə bilər.

Hidrogen flüoridi Brensted turşularına tipik misal kimi göstərmək olar. Buna görə də HF suda həll edildikdə, o protonu digər molekula - yəni suya verir:

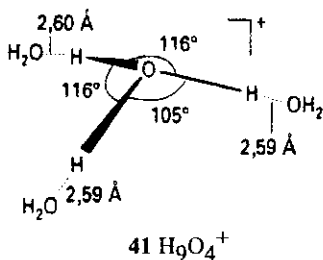
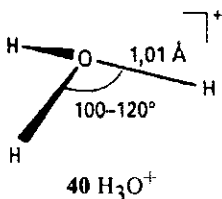


Əsaslara misal olaraq ammonyakı misal göstərmək olar. NH_3 proton donoru olan birləşmədən H^+ qəbul edir, yəni hidrogen ionunun akseptoru rolunda çıxış edir:



Turşu və əsaslar arasında baş verən protonun ötürülməsi prosesi hər iki istiqamətdə çox tez baş verir və beləliklə də dinamik tarazlıq yaranır.

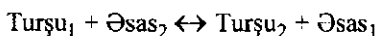
Reaksiya tənliklərindən görüldüyü kimi su tipik amfolytdir, yəni o həm Brensted turşusu və həm də Brensted əsası rolunda çıxış edə bilər. Məlum olduğu kimi turşu protonunu suya ötürdükdə sonuncu hidroksonium ionuna H_3O^+ çevrilir (40). Lakin bu quruluş H_3O^+ hidrogen ionunun suda özünü



aparmasının sadələşdirilmiş təsviridir. Əslində hidroksonium ionun özü də ən azı üç su molekulu ilə əhatə olunaraq $H_9O_4^+$ (41) şəklində mövcud olur.

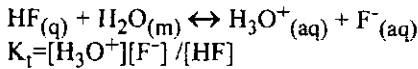
Bernsted turşu və əsasların sulu məhlullarının kimyasının əsas xüsusiyyəti, proton keçidi reaksiyasının tarazlıq vəziyyətinin çox tez yaranmasıdır.

Yuxarıda verilmiş reaksiyaları ümumi halda Brensted tarazlığı ilə ifadə etmək olar:

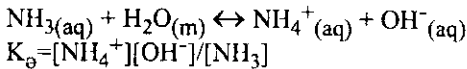


Əsas_1 , Turşu_1 ilə qoşulmuş əsas, Turşu_2 isə Əsas_2 ilə qoşulmuş turşu adlandırılır. Turşu ilə qoşulmuş Əsas, protonunu itirmiş turşunun qalığıdır. Əsas ilə qoşulmuş Turşu isə - əsasa protonun birləşməsindən sonra yaranan hissəcikdir. Məsələn, F^- ionu HF ilə qoşulmuş əsasdır, H_3O^+ ionu isə H_2O -ya qoşulmuş turşudur. Turşu ilə qoşulmuş turşu və ya əsas ilə qoşulmuş əsas arasında heç bir prinsipial fərq yoxdur. Beləliklə, hissəcik proton verdikdə qoşulmuş əsasa, proton birləşdirdikdə isə qoşulmuş turşuya çevrilir. Məhlulda qoşulmuş turşular və əsaslar tarazlıq halında mövcud olurlar.

Sulu məhlulda Bernsted turşusunun gücü turşuluq sabiti və ya turşunun ionlaşma sabiti K ilə ifadə edilir:

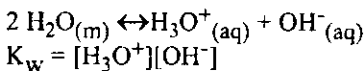


Bu formulda [X], X hissəciklərinin molyar qatılığını ifadə edir. Əgər $K_1 \ll 1$ olarsa, onda proton turşu ilə çox davamlı əlaqədədir. HF sulu məhlulu üçün $K_1 = 3,5 \cdot 10^{-4}$. Bu o deməkdir ki, normal şəraitdə suda HF molekullarının çox az hissəsi deprotonlaşmışdır. Analoji olaraq NH_3 suda məhlulu üçün əsasilik sabitini K_9 müəyyən etmək olar:



Əgər $K_9 \ll 1$ olarsa, onda əsas protona qarşı zəif akseptor xassələri göstərir və onunla qoşulmuş turşunun məhluldakı qatılığı çox kiçikdir. Ammoniyakın suda məhlulu üçün $K_9 = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Bu o deməkdir ki, normal şəraitdə ammoniyak molekullarının kiçik bir qismi suda protonlaşmış şəkildədir.

Su amfolit olduğundan, proton köçürmə reaksiyasının tarazlığı hətta kənar turşu və əsas olmadıqda belə yaranır. Bir su molekulundan digər su molekuluna protonun keçməsi avtoprotoliz və ya avtoionlaşma adlanır və avtoprotoliz sabiti (suyun ion hasili) ilə xarakterizə edilir - K_w



25°C temperaturda $K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$. Bu o deməkdir ki, təmiz suda su molekullarının cüzi hissəsi ion şəklində mövcud olur.

Suda hidratlaşmış ionların qatılığı (mol/l) eyni olduğundan:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

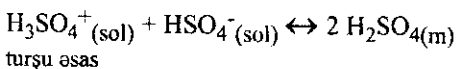
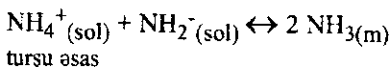
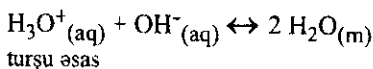
Mühitə turşu əlavə etdikdə hidrogen ionlarının qatılığı artır və uyğun olaraq hidroksil ionlarının qatılığı azalır və əksinə.

Beləliklə məhlulda hidrogen ionlarının qatılığı mühitin turşu və ya əsasiyyətini müəyyən etmək üçün meyar ola bilər. Turş məhlullarda $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$, qələvi məhlullarda isə $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$ bərabərdir. Bununla əlaqədar olaraq, hidrogen ionlarının qatılığının ifadəsi üçün mənfi onluq loqarifmin qiymətləri tətbiq edilir və hidrogen göstəricisi pH adlandırılır: $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Neytral mühitdə $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$, turş məhlullar üçün $\text{pH} < 7$, qələvi məhlullar üçün isə $\text{pH} > 7$. Analoji olaraq reaksiya mühiti hidroksil göstəricisi ilə xarakterizə oluna bilər:

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\lg[\text{OH}^-] & \text{pH} &= \text{pOH} = 7 \\ \lg[\text{H}_3\text{O}^+] + \lg[\text{OH}^-] &= -14 & \text{pH} + \text{pOH} &= 14 \end{aligned} \quad \text{Onda}$$

Məhlullarda pH göstəricisi qiymətlərini geniş miqyasda dəyişə bilər. Brensted-Louri nəzəriyyəsinin üstünlüyü ondadır ki, o, müxtəlif proton tipli həlledicilərdə gedən neytrallaşdırma reaksiyalarına tətbiq oluna bilər:



Belə həlledicilərdə baş verən neytrallaşdırma reaksiyalarını nəzərdən keçirdikdə, turşu həlledici kationlarının (H_3O^+ , NH_4^+ , H_3SO_4^+) qatılığını yüksəldən, əsas isə həlledici kationlarının (OH^- , NH_2^- , HSO_4^- və s.) qatılığını artıran maddələrdir.

Belə yanaşmanın yəni solvo-sistem nəzəriyyəsinin üstünlüyü ondadır ki, bütün bu proseslər su ilə analoji olaraq ümumi tarazlıq tənliyi ilə ifadə oluna bilər:

$$\begin{aligned} \text{S} + \text{S} \text{A}^+(\text{sol}) + \text{B}^-(\text{sol}) & \quad (\text{T}=\text{const}) \\ \text{K}(\text{sol}) &= [\text{A}^+][\text{B}^-] \end{aligned}$$

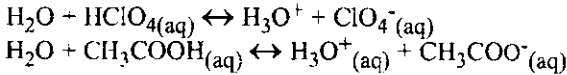
S – həlledici molekulu (H_2O , NH_3 , H_2SO_4 və s.) A^+ və B^- həlledicinin kation və anionu, və su və hər hansı başqa həlledicinin ion hasilidir.

Sulu məhlulların pH göstəricisi ilə analoji olaraq, hər hansı bir həlledici üçün neytral nöqtə olmaqla, göstərici qurmaq mümkündür. Bir sıra proton tipli həlledicilər üçün bu tipli göstəricilər cədvəldə verilmişdir (cədvəl 20).

Proton tipli həlledicinin ion hasilı (K), pH-göstəricisi, neytral nöqtə (T=const)

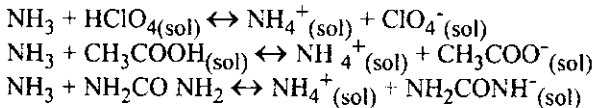
həlledici	K	pH	-0.5lgK
H ₂ SO ₄	1 10 ⁻⁴	0 - 4	2
CH ₃ COOH	1 10 ⁻¹³	0 - 13	6,5
H ₂ O	1 10 ⁻¹⁴	0 - 14	7
C ₂ H ₅ OH	1 10 ⁻²⁰	0 - 20	10
NH ₃	1 10 ⁻²⁹	0 - 29	14,5

Verilmiş həlledicidə həmin həlledicinin kation və anionlarına nisbətən daha qüvvətli olan turşu və əsaslar qüvvələrinə görə birincilərə bərabər sayılır. Məsələn:



Perxlorat turşusu ilə suyun qarşılıqlı təsiri zamanı proton H⁺ uğrunda rəqabət olmur, yəni protoliz reaksiyası dönməzdir. Burada HClO₄ turşusu öz qüvvəsinə görə H₃O⁺ ilə uyğunlaşır. CH₃COOH ilə H₂O – nun qarşılıqlı təsiri zamanı H⁺ protonun iştirakı ilə mübadilə reaksiyası dönərdir və CH₃COOH turşusu H₃O⁺ görə zəif turşudur.

Ammoniyak mühitində analogi reaksiyaları aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

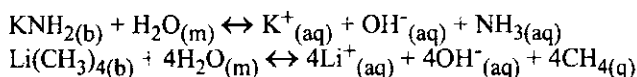


Həlledici kimi NH₃ HClO₄ və CH₃COOH turşularının qüvvəsi NH₄⁺ ionunun qüvvəsi ilə uyğunlaşır.

Karbomidin NH₂CO NH₂ turşu xassələri isə NH₄⁺ nisbətən zəif olur.

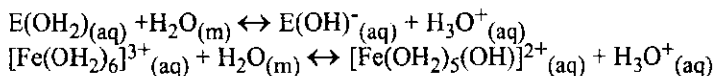
Analogi hal əsasların suda məhlullarında da müşahidə olunur. Su molekulundan proton çıxarmaq gücündə olan hər hansı bir əsas. hər əsas

molekuluna uyğun OH^- ionu əmələ gətirir və məhlulda özünü OH^- ionlarının daşıyıcısı kimi aparır. OH^- ionları suda mövcud ola bilən ən qüvvətli əsasdır. Bu onunla izah edilir ki, qüvvətli proton akseptoru xassələrinə malik olan hər bir hissəcik su molekulundan dərhal protonu ayıraraq, OH^- ionlarını əmələ gətirir. Buna görə də qələvi metalların amid və metanidlərinin suda məhlullarında NH_2^- və CH_3^- ionlarının xassələrini öyrənmək mümkün olmur. Hər iki anion NH_3 və CH_4 qədər protonlaşaraq, OH^- ionlarını əmələ gətirir:



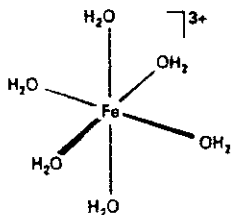
Turşular sinfinə daxil olan birləşmələrin əksəriyyəti suda, molekulunda mərkəzi atomla birləşmiş OH^- qrupundan proton ayırır. Belə proton, molekulda mövcud olan digər protonlardan (məs. CH_3COOH molekulunun metil qrupunun protonları) fərqli olaraq, turş proton adlandırılır. Belə turşuları üç qrupa bölmək olar:

1. Akvaturşular. Belə turşularda, mərkəzi metal ionuna koordinasiya olunmuş su molekulunun protonu turş protodur:

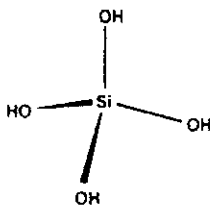


Akvaturşulara aid edilən heksaakvadəmir (III) ionunun quruluşu (42) verilmişdir.

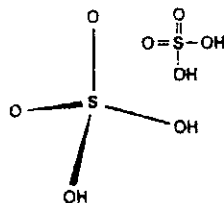
2. Hidroksoturşular. Bu turşularda proton hidroksil qrupuna aiddir. Eyni zamanda bu turşularda hidroksil qrupu ilə birləşmiş atomda oksəqrup $=\text{O}$ olmur. Belə turşulara mineralların yaranmasında xüsusi rolu olan ortosilikat turşusu H_4SiO_4 misal ola bilər (43).



42 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$



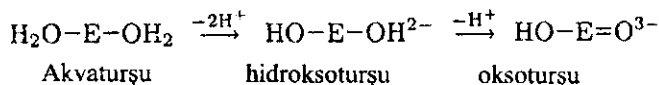
43 $\text{Si}(\text{OH})_4$



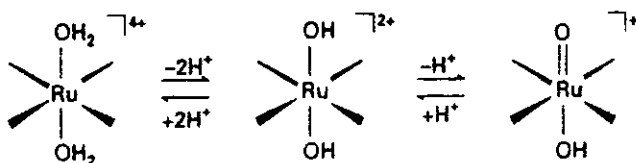
44 H_2SO_4

3. Oksoturşular. Bu turşularda turşu proton OH qrupuna aid olmaqla bərabər mərkəzi atomla birləşmiş oksoqruplar da mövcuddur. Məsələn, sulfat turşusu H_2SO_4 ($O_2S(OH)_2$) (44).

Bu üç sinif turşuya akva-turşuların deprotonlaşdırma mərhələləri kimi baxmaq olar:



d- Metallarının aralıq oksidləşmə dərəcəli akva kationlarının bu tipli ardıcıl çevrilmə prosesləri buna misal ola bilər:



Akva-turşular əsasən s- və d- elementlərinin aşağı oksidləşmə dərəcələri və dövrü sistemin p-blokunun sol tərəfində yerləşən elementləri üçün xarakterikdir.

Elementlərin ali oksidləşmə dərəcəli birləşmələri arasında oksoturşular çox rast gəlinir. Dövrü sistemin p-blokunun sağ tərəfində yerləşən elementlər aralıq oksidləşmə dərəcələrində də oksoturşular əmələ gətirirlər ($HClO_2$, H_2SO_3 və s.).

Akva-turşuların gücü mərkəzi atomun müsbət yükü artdıqca və ion radiusu azaldıqca yüksəlir. Müəyyən mənada bu dəyişiklikləri ion modeli çərçivəsində izah etmək mümkündür. Burada metal kationu Z müsbət yükünü daşıyan sfera kimi qəbul edilir. Yüksək yük daşıyan və kiçik ion radiusuna malik kationlarla yanaşı yerləşən protonları ayırmaq daha asan olduğundan, bu modelə əsasən Z artması və ion radiusunun r+ kiçilməsi turşuluğun yüksəlməsinə səbəb olur. Bu modelin qaz fazası üçün nəzərdə tutduğu qanunauyğunluqlar solvatlaşmanın təsiri eyni olarsa, məhlullar üçün də tətbiq edilə bilər. İon tipli birləşmələr əmələ gətirən elementlərin (əsasən s-elementləri) akva-ionlarını bu model yaxşı izah edir. Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{2+} və s. kimi d-elementlərin ionlarının izahı da, bu modelə çox uyğundur.

Lakin ionların böyük hissəsini ion modeli əsasında izahı xeyli çətinləşir. Bu onunla əlaqədardır ki, metal ionu protonu ion modelində nəzərdə tutulduğundan daha böyük qüvvə ilə dəf edir.

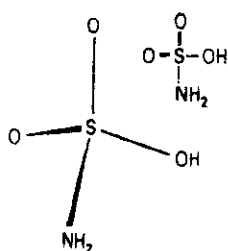
Belə ehtimal olunur ki, kationun müsbət yükü mərkəzi ion üzərində tam lokallaşmamışdır. Yük qismən liqandlar üzərində delokallaşaraq, turş protona daha yaxın olur. Delokallaşma dərəcəsi, M - O əlaqəsində kovalentliyin miqdarına ekvivalent olur.

Belə ki, d-elementləri sıralarının son metalları (Cu^{2+}) və p- metallarının (Sn^{2+}) akva turşularının gücü, ion modelinə görə nəzərdə tutulana nisbətən daha yüksəkdir. Bu onunla izah edilir ki, verilmiş ionlar üçün kovalent tipli əlaqə ion əlaqəsinə nisbətən üstündür, ona görə də ion modeli özünü doğrultmur. Dövr boyu soldan sağa və qrup boyu yuxarıdan aşağıya getdikcə metal və oksigen orbitallarının örtülməsi artır. Ona görə də ağır d-elementlərinin ionlarının əmələ gətirdiyi akva-turşuların gücü də yüksəlir.

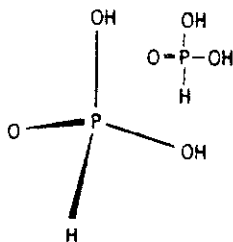
Sadə oksoturşular. Ən sadə oksoturşular, bir mərkəzi atomlu - mononüvəli turşulardır: H_2SO_3 , H_3PO_4 , HNO_3 , H_2CO_3 . Belə turşular dövr sistemin yuxarı sağ tərəfində yerləşən yüksək elektromənfiyyətə malik və eyni zamanda yüksək oksidləşmə dərəcəli digər elementlərdən təşkil olunub (ümumiləşdirici sxem 5).

Cxemdən görüldüyü kimi, $\text{B}(\text{OH})_3$, HNO_3 və H_2CO_3 analogi turşulardan fərqli olaraq, müstəvi quruluşludurlar. II dövr elementləri üçün - əlaqə yaratmaq qabiliyyəti xarakter xüsusiyyət olduğundan, bu element atomları əsasən müstəvi quruluşlu molekullar əmələ gətirir.

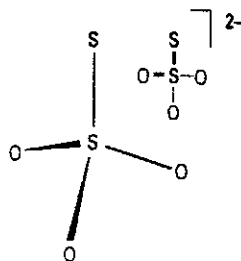
Okso-turşuların bir və ya bir neçə OH^- qrupunu başqa qruplarla əvəz etmək olar. bu zaman bir sıra əvəz olunmuş okso-turşular flüorsulfon $\text{O}_2\text{SF}(\text{OH})$, xlorosulfon $\text{O}_2\text{SCl}(\text{OH})$, dioxlorosulfon O_2SCl_2 , aminosulfon $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)\text{OH}$ (45) və s. almaq mümkündür.



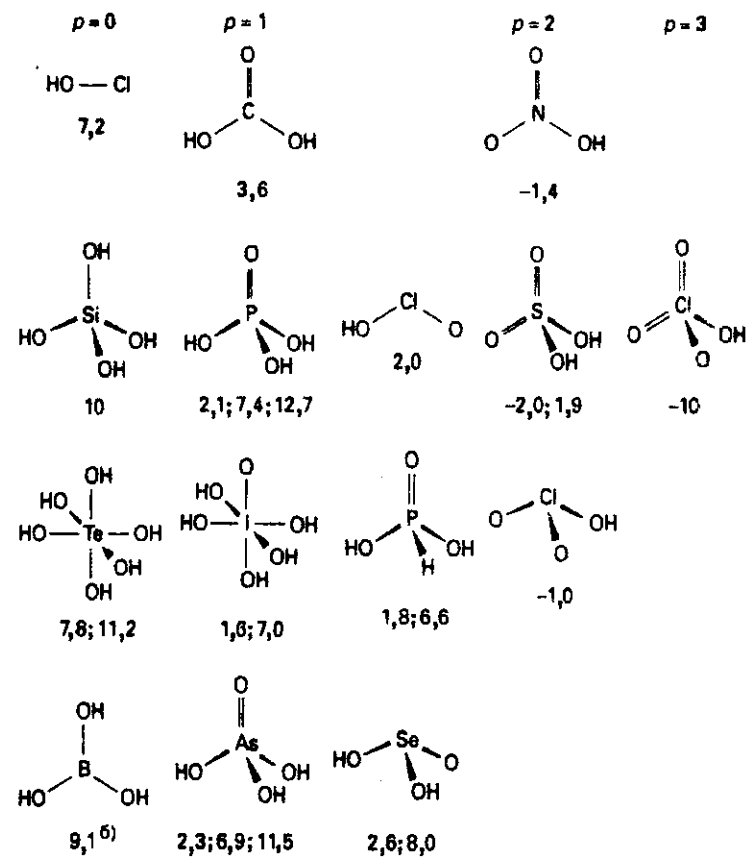
45 $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)\text{OH}$



46 H_3PO_3



47 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



Ümumiləşdirici sxem 5.

p - hidrogen atomu ilə bağlanmayan oksigen atomlarının sayı

Flüor ən yüksək elektromənfiyyə malik element olduğundan o, mərkəzi kükürd atomundan elektronları özünə tərəf çəkərək, S atomu üzərində effektiv müsbət yükü yüksəltmiş olur. Buna görə də flüorsulfon turşusu sulfat turşusundan daha qüvvətlidir. Triflüormetan sulfon $\text{O}_2\text{S}(\text{CF}_3)(\text{OH})$ turşusunda elektroakseptor rolunu CF_3 qrupu görür.

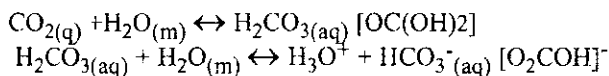
Aminsulfon turşusunda oks effekt özünü göstərir. Belə ki, sərbəst elektron cütünə malik olan $-\text{NH}_2$ qrupu elektron sıxlığını S atomuna tərəf yönəldir və bu zaman mərkəzi atomun effektiv müsbət yükü kiçilir və turşunun gücü azalır. Bəzi oksoturşularda mərkəzi atom yalnız O və OH

qrupları ilə əhatə olunmayıb. Bir sıra hallarda, fosfit turşusunda H_3PO_3 olduğu kimi, hidrogen atomu mərkəzi atomla birbaşa birləşmiş olur. Bu halda H_3PO_3 ikiasanlı turşudur və P – H (46) əlaqəsində iştirak edən proton turşu xassələrinə malik deyil $OPH(OH)_2$. Oksoturşularda bezi hallarda oksoqrupun əvəz olunması baş verir.

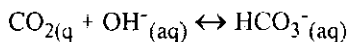
Tipik misal olaraq, tiosulfat ionunun $S_2O_3^{2-}$ (47) göstərmək olar. burada sulfat ionunun O atomu kükürd atomu ilə əvəz olunub.

Susuz oksidlər. Akva- və okso-turşulara uyğun oksidlərin hidratlaşma məhsulu kimi də baxmaq olar. Bu baxımdan oksidlərin turşu və əsasi xassələri, bu xassələrlə elementin dövrü sistemindeki yeri arasındakı asılılıq çox maraqlıdır.

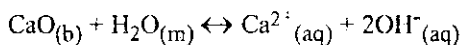
Suda həll edildikdə özünə su molekulu birləşdirərək həllediciyə proton verən oksidlər turşu oksidləridir.



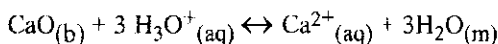
Eyni zamanda turşu oksidi əsas (qələvi) məhlulları ilə reaksiyaya daxil olan oksidlərdir:



Suda həll edildikdə özünə proton birləşdirən oksidlər, əsasi oksidlərdir.

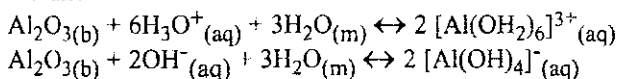


Turşu ilə qarşılıqlı təsirdə olan oksid, əsasi oksiddir.



Qeyd etmək lazımdır ki, əsasi oksidlər əsasən ion təbiətli, turşu oksidləri isə kovalent təbiətli birləşmələrdir. Metallar adətən əsasi oksidlər, qeyri-metallar isə turşu oksidləri əmələ gətirir.

Həm turşu və həm də qələvilərlə qarşılıqlı təsirdə olan oksidlər amfoter oksidlərdir.



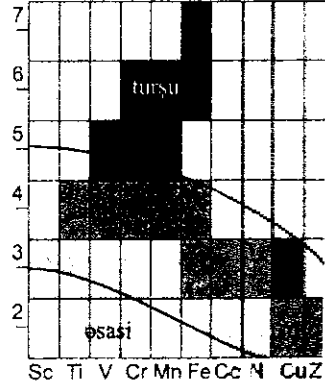
17 sayılı şəkildə qrup üçün xarakter olan oksidləşmə dərəcəsində amfoter oksidlər əmələ gətirən elementlərin dövri sistemdə yeri göstərilmişdir. Bu oksidlər turşu və əsasi oksidlərinin sərhəddində yerləşdiyindən elementin metal və qeyri-metal xarakterliliyinin müəyyənləşdirilməsində müətim rol oynayır. Amfoterlik elementin əmələ gətirdiyi kimyəvi rabitənin təbiətində əsasi olur. d-Elementlərinin müəyyən oksidləşmə dərəcələrində əmələ gətirdikləri oksidlərin amfoter xassəli olması onların xarakter əlamətidir.

turşu oksidləri

1	2	13	14	15	16	17
	Be					
		Al				
		Ga	Ge	As		
		In	Sn	Sb		
			Pb	Bi		

əsasi oksidlər

Şək.17. Dairəyə alınmış elementlər hətta yüksək oksidləşmə dərəcələrində amfoter oksidlər əmələ gətirir.

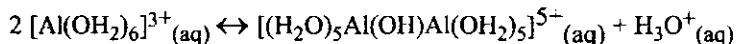


Şək.18. Oksidləşmə dərəcələrinin 3d-keçid elementlərinin oksidlərinin turşu-əsasi xassələrinə təsiri. Tünd rənglə turşu oksidləri, açıq-boz rənglə əsasi oksidlər xarakter olan oksidləşmə dərəcələri göstərilmişdir. İki əyri arasında yerləşən oksidləşmə dərəcələri amfoter xassəli oksidlərə uyğun gəlir.

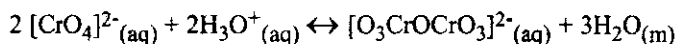
18 sayılı şəkildə birinci sıra keçid elementlərinin hansı oksidləşmə dərəcələrində amfoter xassələr göstərdikləri əks olunmuşdur. Şəkildən görüldüyü kimi sıranın sol tərəfində yerləşən metalların oksidləri (Ti-dən Mn-a qədər, bəzi hallarda Fe) metalın (+4) oksidləşmə dərəcəsində amfoter xassəlidir. Bu elementlər daha yüksək oksidləşmə dərəcələrində turşu, nisbətən kiçik oksidləşmə dərəcələrində isə əsasi xassələr göstərirlər. d-Blokunun sağ tərəfində yerləşən elementlər kiçik oksidləşmə dərəcələrində də amfoter xassəlidirlər. Amfoter hala keçidi tam izah edən nəzəriyyə hələ ki, mövcud deyil. Lakin, görünür ki, amfoterlik metal kationunun onunla birləşmiş oksigen atomunun polyarlaşdırmaq qabiliyyətini əks etdirir. Yaxı

bu zaman metal – oksigen əlaqəsində kovalent əlaqənin payı artır və bu pay metalın oksidləşmə dərəcəsi yüksəldikcə artır.

Polioksobirləşmələr. O–H qrupu saxlayan turşuların əsas xassələrindən biri onların polikondensləşmə reaksiyalarına daxil olmalıdır. Adi hidratlaşmış kationdan polikationun əmələ gəlməsi H_3O^+ hidroksonium ionunun ayrılması ilə başa çatır:



Oksanionlardan kationun yaranması isə oksigen atomunun protonlaşdırılaraq, H_2O molekulu şəklində ayrılması ilə nəticələnir:

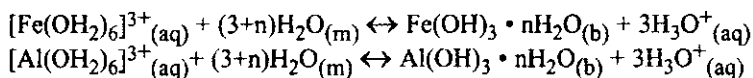


Polioksoionlar, demək olar ki, bütün silikat minerallarının tərkibinə daxil olduqlarından, yer qabığında oksigenin ümumi kütləsinin sabit saxlanılmasında mühüm rol oynayırlar. Bu birləşmələr öz tərkibinə canlı hüceyrələrin enerji mənbəyi olan fosfat polimerlərini (ATF) daxil edir.

Oksidləri əsasi və amfoter xassələr daşıyan metalların akvaionları məhlulun pH-ı artdıqda adətən polimerləşən çöküntü əmələ gətirir. Bu xassədən (hər metal üçün pH-ın xarakter qiyməti vardır), metal ionlarını bir-birindən ayırmaq üçün analitik kimyada geniş istifadə edilir.

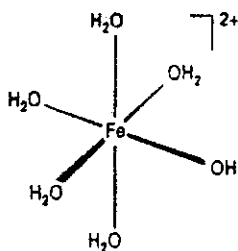
Be^{2+} (amfoter xassəli) müstəsna olmaqla IA və IIA qrup elementləri məhlulda yalnız hidratlaşmış kationlar şəklində mövcud olur: $Me^+_{(aq)}$ və $Me^{2+}_{(aq)}$.

Amfoter elementlərin suda məhlullarının tərkibi çox mürəkkəbdir. Xarakter misal kimi, yer qabığında geniş yayılmış $Fe(III)$ və $Al(III)$ əmələ gətirdiyi polimerləri göstərmək olar. Turş məhlullarda onların hər ikisi oktaedrik heksaakvaanionlar $[Al(OH_2)_6]^{3+}_{(aq)}$ və $[Fe(OH_2)_6]^{3+}_{(aq)}$ əmələ gətirirlər. $pH > 4$ olduqda onlar giləbənzər hidratlaşmış oksidlər şəklində çökür:

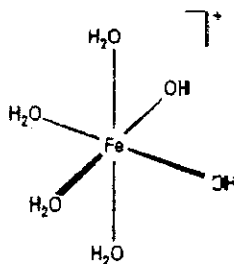


Bir qayda olaraq, bu polimerlər kolloid vəziyyətində çökür, sonra isə tədricən kristallaşaraq davamlı mineral formalar əmələ gətirir.

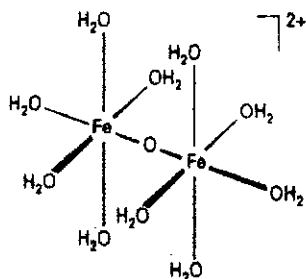
pH-in aralıq qiymətlərində yeni hidratlaşmış ionların mövcud olduğu və çökmə prosesi baş verdiyi intervalda Al və Fe özlərini müxtəlif cür aparırlar. Demir saxlayan bu tip hissəciklər nəzərdən keçirildikdə məlum olmuşdur ki, onlar iki monomer (48 və 49), dimir (50) və ~90 atom Fe saxlayan polimer əmələ gətirirlər.



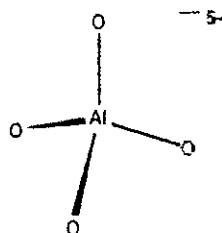
48 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})]^{2+}$



49 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_4(\text{OH})_2]^{+}$



50 $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH}_2)_{10}]^{2+}$



51 $[\text{AlO}_4]^{5-}$

Al(III) isə böyük miqdarda polimer kationları əmələ gətirir. Bu polimerlərin monomer vahidində Al^{3+} ionu oksigen atomlarının tetraedrik əhatəsində mövcud olur (51). Bu tip polimer kationlarının «sadə» nüsxə-yəndəsi kimi $[\text{AlO}_4(\text{Al}(\text{OH})_2)_{12}]^{7+}$ (aq) ionunu göstərmək olar.

Göstərilən kationun quruluşu 19 sayılı şəkildə verilmişdir. Burada AlO_4 quruluş vahidləri, mərkəzi tetraedrin ətrafında oktaedrlər şəklində yerləşmişdir. Daha iri ion olan Fe^{3+} , belə quruluşlar üçün yaramır. On üç alüminium atomu saxlayan bu polikationun qatılığı Al^{3+} (aq)-in ümumi qatılığının 0,1 hissəsi qədər olarsa, onda bitkilərin boy artması xeyli zəifləyir. Hal-hazırda belə bir fərziyyə mövcuddur ki, bu tipli polikationlar turş yığılmalara

vasitəsilə ilə göl sularına və torpağa keçirilən ən toksiki komponentlərdir. ^{27}Al nüvələri NMR üsulunun köməyi ilə aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, 13 atom Al saxlayan polikationlar, üzvi turş torpaqlarda alüminiumun mövcud olduğu ən geniş yayılmış formasıdır. Alüminiumun əmələ gətirdiyi polimerlər üçölçülü tor şəkilli strukturlardır. Onların demir ionlu analogları isə xətti kəzi AlO_4 qrupu ətrafında qruplaşmışlar. Alüminiumun polikationları və onlara oxşar digər ionlar, çirkab sularının, xüsusən də alüminium istehsalının tullantı sularının tənzimlənməsində geniş istifadə olunur (anionların çökdürülməsində).

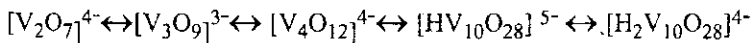


Şək.19. $[\text{AlO}_4(\text{Al}(\text{OH})_2)_{12}]^{7+}$ quruluşu.

AlO_6 qrupları oktaedrlər şəklində olub, mərkəzi AlO_4 qrupu ətrafında qruplaşmışlar.

Polioksoanionlar, keçid metal ionlarının və ya onların oksidlərinin (yüksək oksidləşmə dərəcələrində) suda məhlullarına turşularla təsir etdikdə əmələ gəlir. Bu tipli polimerləşmə V(V), Mo(VI), W(VI), Nb(V), Ta(V), Cr(VI) kimyası üçün çox əhəmiyyətlidir.

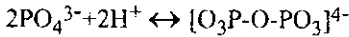
Amfoter təbiətli V_2O_5 , pH-ın yüksək qiymətlərində həll edildikdə, əsasən tetradrik $[\text{VO}_4]^{3-}$ ($[\text{PO}_4]^{3-}$ ilə analogi) ionları saxlayan rəngsiz məhlul əmələ gətirir. Məhlulə turşu əlavə etdikdə pH kiçildikcə, məhlul rəngini dəyişməyə başlayır. Rəng əvvəlcə açıq sarı, sonra narıncı və ən nəhayət tünd qırmızıya qədər dəyişir. Bu isə mərhələlərlə gedən kondensasiya və hidroliz reaksiyalarına dəlalət edir:



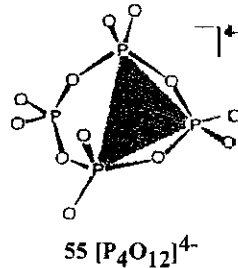
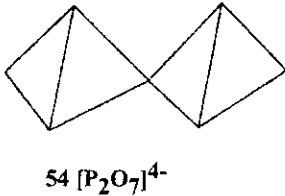
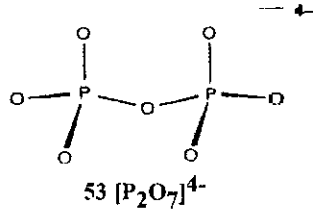
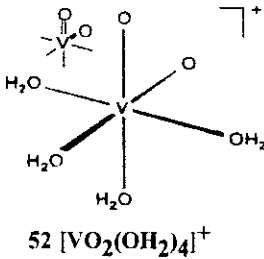
Açıq sarı rəngli turş məhlulda hidratlaşmış $[\text{VO}_2]^+$ (52) ionları mövcud olur.

Qeyri-metalların bir hissəsi də polioksoanionlar əmələ gətirir. Lakin onların quruluşu keçid metallarının əmələ gətirdiyi analogi strukturlardan fərqlənir. Bu halda məhlulda tsiklik və zəncirvari quruluşlar üstünlük təşkil edir. Qeyd edildiyi kimi polioksoanionların ən mühüm nümayəndələrindən biri silikatlardır. Belə ki, MgSiO_3 tərkibli mineral polisilikatlara aid olub, tərkibində sonsuz SiO_3^{2-} tərkibli zəncirlər saxlayır.

Polioksoanionların xüsusiyyətlərini fosfatların misalında nəzərdən keçirək. Ən sadə kondensləşmə reaksiyası ortofosfat ionundan başlayır:

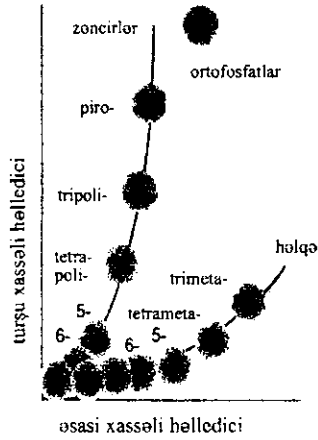


Pirofosfat ionunun quruluşunu $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ 48 sayılı sxemdə göstərildiyi kimi ifadə etmək olar. Əgər bu ionda hər fosfat qrupu təpələrində oksigen atomu yerləşən tetraedr kimi təsəvvür edilərsə pirofosfat ionun quruluşu 54 sayılı sxemə uyğun olar. Ortofosfat turşusu fosfor oksidinin (V) P_4O_{10} hidrolizi nəticəsində alınır. Az miqdar suyun iştirakı ilə ilk mərhələdə tetra-



metafosfat $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ ionu yaranır (55). Qeyd etmək lazımdır ki, bu reaksiya mühitdə baş verən çoxsaylı reaksiyaların ən sadəsidir. Xromotoqrafiya usulu ilə müəyyən edilmişdir ki, P_4O_{10} -nin hidrolizi mühitində birdən doqquza qədər fosfor atomu saxlayan müxtəlif zəncirvari molekullar mövcuddur. Burada daha çox fosfor atomu saxlayan polimerlər də yaranır, lakin onları xromotoqrafın kolonkalarından yalnız hidrolizlə kənar etmək mümkündür.

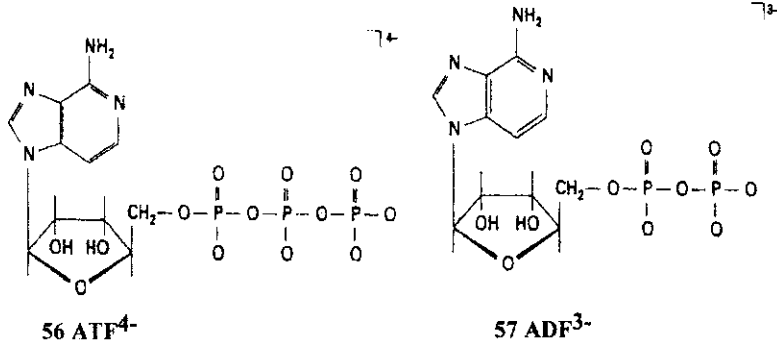
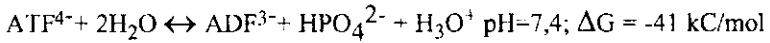
Şək. 20. Kondensasiya zamanı əmələ gələn mürekkəb fosfatlar qarışığının ikiölçülü kağız xromatoqramması. Nümunə aşağı sol küncə yerləşdirilmişdir. Öncə ayırma prosesi əsasi həlledicinin köməyi ilə aparılırdı. Sonradan perpendikulyar istiqamətdə turşu xassəli həlledicinin köməyi ilə ayırma prosesi aparılırdı, bu işə zəncirvari fosfatları tsiklik quruluşlu fosfatlardan ayırmağa imkan yaradırdı.



20 saylı şəkildə ikiölçülü kağız xromatoqramması diaqram şəklində verilmişdir. Diaqramın yuxarı hissəsində ləkələrin ardıcılığı xətti polimerlərə, aşağı hissəsində isə tsiklik polimerlərə uyğun gəlir. P_n ($n=10-50$) tərkibli xətti polimerləri yalnız qarışıq amorf şüşə şəklində ayırmaq mümkün olur. Onlar silikat və boratlarla analogi birləşmələrdir.

Polifosfatlar mühüm bioloji əhəmiyyətə malik olan birləşmələrdir. pH-nin fizioloji səviyyəsi $\sim 7,4$ bərabər olduqda, O - P - O əlaqəsinin əmələ gəlməsi isə orqanizmdə Hibbs enerjisinin toplanma imkanları kimi özünü göstərir.

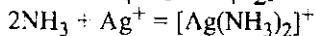
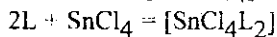
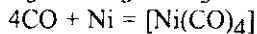
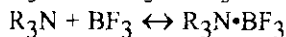
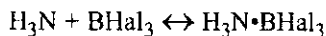
Metabolizm zamanı enerji mübadiləsinin əsas şərti adenzintrifosfatın (ATF) (56) adenzindifosfota (ADF) (57) qədər hidrolizidir.



Qeyd edək ki, metabolizm zamanı enerjinin toplanması ADF-in ATF çevrilməsinin hansı üsul ilə getməsindən asılıdır.

Digər turşu-əsas nəzəriyyələrindən fərqli olaraq, Lyuis nəzəriyyəsi daha geniş miqyasda, xüsusilə də üzvi kimyada istifadə edilə bilər.

Lyuis turşuları elektron cütünün akseptoru, əsasları isə elektron cütünün donoru kimi müəyyənləşdirilmişdir. Bu baxımdan aşağıdakı reaksiyalar turşu-əsas qarşılıqlı təsirinə misal ola bilər:



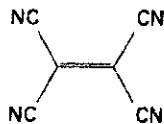
Burada L donör elektron cütünə malik olan liqanddır - aseton, müxtəlif aminlər halogenid ionları və s.

Lyuis turşularını nəzərdən keçirdikdə aşağıdakı hallara qarşı diqqətli olmaq lazımdır:

1. Metal kationu kompleks birləşmələrdə əsasi xassəli hissəciyin təqdim etdiyi elektron cütünü bağlaya bilər. Məsəl kimi hidratlaşmış Co^{2+} ionunu göstərmək olar. Burada Lyuis əsası rolunda çıxış edən su molekulu sərbəst elektron cütü mərkəzi kationla birləşərək $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ionunu əmələ gətirir. Deməli kation Lyuis turşusu kimi çıxış edir. Eyni zamanda kationun (turşu) əsasını - elektronları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq, komplekslər əmələ gətirməsinə də diqqət yetirmək vacibdir. Bu baxımdan Ag^+ ionunun benzol ilə əmələ gətirdiyi kompleks maraqlıdır (59) $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ag}]^+$.

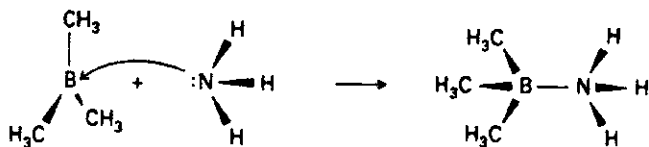


58 $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ag}]^+$

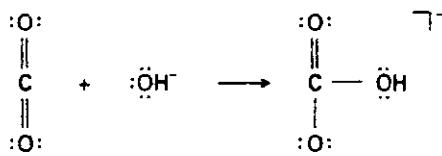


59 Tetrasianeten

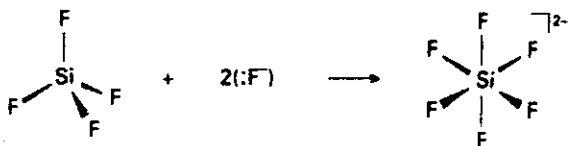
2. Natamam elektron oktetinə malik olan molekül elektron cütünü qəbul edərək, onu tamamlaya bilər. Məsəl kimi $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ -lə NH_3 qarşılıqlı təsir reaksiyalarını göstərmək olar: Burada $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ Lyuis turşusudur.



3. Tam elektron oktetinə malik olan molekul və ya ionda valent elektronlarının yenidən qruplaşması baş verir və nəticədə hissəcik əlavə elektron cütü qəbul edilə bilər. Məsələn HCO_3^- ionunun yaranması zamanı, CO_2 molekulu OH^- ionunun oksigen atomundan elektron cütünü qəbul edərək Lyuis turşusu kimi çıxış edir:



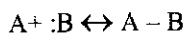
4. Molekul və ya ion valent imkanlarını genişləndirərək daha bir elektron cütünü qəbul edir. Misal olaraq SiF_4 (turşu) ilə F^- (lyuis əsası) arasındakı qarşılıqlı təsir nəticəsində $[\text{SiF}_6]^{2-}$ kompleks ionunun əmələ gəlməsini göstərmək olar.

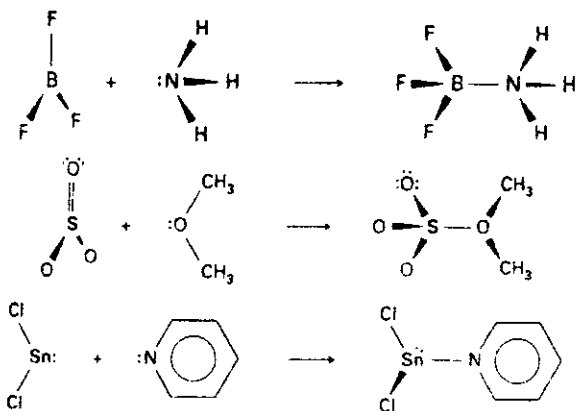


Bu tip qarşılıqlı təsir ağır p-elementlərinin halogenidləri üçün xarakterdir, məs., SiHal_4 , AsHal_3 , PHal_3 və s.

5. Dolmuş elektron örtüyünə malik olan molekul özünün boş dağıdıcı orbitallarından birindən istifadə edərək elektron cütünü qəbul edir. Misal olaraq tetrasianetenin (54) özünün dağıdıcı -orbitalına elektron cütünü qəbul edərək, turşu kimi çıxış etməsini göstərmək olar.

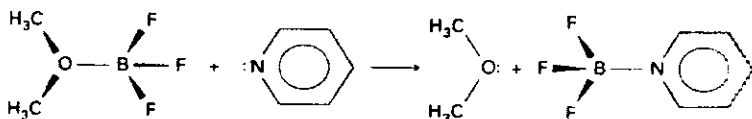
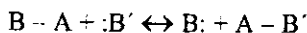
Lyuis turşuları ilə Lyuis əsasları arasında bir sıra xarakter reaksiyalar gedir. Qaz fazasında Lyuis turşusu ilə Lyuis əsası arasında gedən ən sadə reaksiya komplekslərin əmələ gəlməsidir:





Yuxarıda göstərilən hər üç reaksiyada iştirak edən Lyuis turşuları və Lyuis əsasları həm qaz fazasında, və həm də həlledicilərdə eyni dərəcədə davamlıdır. Buna görə də mühitdə mövcud olan ayrı-ayrı hissəciklər eksperimental üsullarla öyrənilə bilər.

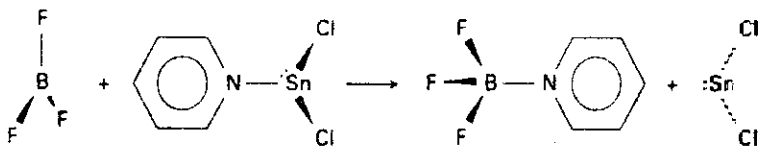
Lyuis əsaslarından birinin digəri ilə əvəz olunma reaksiyası bu maddələr üçün çox xarakterdir:



Brenstedə görə bütün proton köçürmə reaksiyaları bu tiyə aid edilir:



Bu reaksiyada Lyuis əsası olan H_2O , Lyuis əsası S^{2-} -ni H^+ ilə kompleksində əvəz edir. Bir turşunun digəri ilə əvəz edilməsi də bu növ reaksiyalara aid edilir:

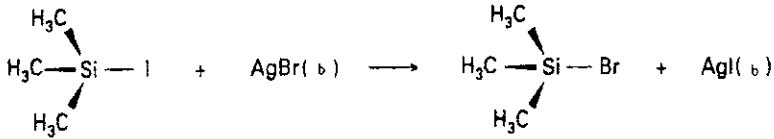


d-Elementlərinin kompleks birləşmələrinin daxil olduğu kimyəvi reaksiyaları nəzərdən keçirək, görürük ik, burada bir liqandın digəri ilə əvəz olunması prosesi baş verir.

Mübadilə reaksiyalarına ikiqat əvəzetmə kimi baxmaq olar. Bu zaman tərəfdaşların əvəzi baş verir:



Aşağıda göstərilən reaksiya buna misal ola bilər.



Turşu və əsas nəzəriyyəsinin müzakirəsi onların oxşar cəhətlərinin aşkar edilməsi üçün imkanlar yaradır. Bütün bu nəzəriyyələr turşunu, müsbət yüklənmiş hissəciyi verən (hidrogen kationu, həlledici kationu) və ya özünə mənfi yüklü hissəcik birləşdirən (oksid ionu, elektron cütü) maddələr kimi müəyyən edirlər. Həmin nəzəriyyələrə görə əsaslar, mənfi yüklü hissəciyi ayıran (elektron cütünü, oksid-ionu, həlledici anionu) və ya müsbət yüklü hissəciyi (hidrogen kationu) özünə birləşdirən maddələrdir.

Yuxarıda deyilənləri belə ümumiləşdirmək olar:

- turşul, müsbət xarakter daşıyan kimyəvi hissəciklər toplusu olub, əsaslarla qarşılıqlı təsiri boyunca qatılığı azalır;
- əsas, mənfi xarakterli kimyəvi hissəciklər olub, turşularla qarşılıqlı təsir zamanı qatılığı azalır.

Göründüyü kimi verilmiş ümumiləşdirmə əldə edilmiş məlumatları özündə cəmləyir. Eyni zamanda turşu və əsasların gücünün elektron sıxlığı və molekulların quruluşundan asılılığını müəyyən etmək üçün imkan yaradır.

Sərt və yumşaq turşu və əsaslar

Brensted turşu və əsaslarının müzakirəsi göstərdi ki, məhz proton (H^+) elektron cütünün akseptoru kimi aparıcı rol oynayır. Lyuis turşu və əsasları nəzərdən keçirildikdə isə görünür ki, akseptorların miqdarı olduqca çoxdur. Ona görə də, elektron cütünün donoru ilə akseptor arasındakı qarşılıqlı təsirə bir sıra faktorlar təsir edir.

Tərkibinə dövrü sistemin müxtəlif hissələrində yerləşən elementləri daxil edən, Lyuis turşu və əsasları arasındakı qarşılıqlı təsiri nəzərdən keçirdikdə məlum oldu ki, onları iki əsas sinfə bölmək məqsədə uyğundur.

İlk dəfə kompleks birləşmələrin davamlılıq sırasını İrvinq-Vilyams təklif etmişdir. Müəyyən liqand üçün (+2) yüklü metal ionlarının əmələ gətirdiyi komplekslərin davamlılığı aşağıdakı sıra üzrə dəyişir:

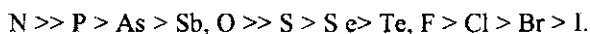


Bu tipli sıralanmanın əsasında ionların radiusunun kiçilməsi və liqand sahəsinin təsiri durur. Sonradan müəyyən edildi ki, bir sıra liqandlar Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} ionları, digər liqandlar isə Al^{3+} , Ti^{4+} , Co^{3+} ionları ilə davamlı komplekslər əmələ gətirir. Rabitənin təbiətinə görə mərkəzi atomlar Arland, Çat və Devis tərəfindən iki qrupa «a» və «b» sinfinə bölündü:

- «a» sinfinə qələvi, qələvi-torpaq, yüksək oksidləşmə dərəcəli yüngül keçid metalları (Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+}) və hidrogen kationu H^+ ;

- «b» sinfinə isə ağır keçid metalları və aşağı oksidləşmə dərəcəli metallar Cu^+ , Ag^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} və Pt^{2+} aid edilir.

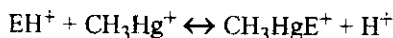
Liqandlar da (donor atomları) metallarla əmələ gətirdikləri komplekslərin davamlılığına görə iki qrupa «a» və «b» bölünür. Məsələn, VA-VIIA qrup elementlərinin «a» qrup metalları ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrinin davamlılığı aşağıdakı kimi sıralanır:



«b» Qrup metalların isə həmin elementlərlə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrinin davamlılığı əks istiqamətdə dəyişir. Belə ki, R_3P – fosfinlər, R_2S – tioefirlər Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} atomları ilə kompleks əmələ gətirməyə,

NH_3 , aminlər R_3N , su, F^- isə Be^{2+} , Ti^{4+} , Co^{3+} ilə kompleks əmələ gətirməyə daha meyllidirlər. Bu tipli təsnifat kompleks birləşmələrin davamlılığı haqda əvvəlcədən mülahizə yürütmək üçün çox əhəmiyyətli idi.

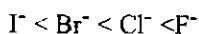
R.Q.Pirson tərəfindən turşu və əsaslar «sərt» və «yumşaq» olmaqla təsnif edildi. Sərt turşu –«a» sinif metal ionları, sərt əsas isə NH_3 və F^- ionları tipli liqandlardır. Əksinə olaraq, yumşaq turşu - «b» sinfinə aid olan metal ionları, yumşaq əsas isə fosfin və I^- ionları tipli liqandlardır. Qeyd etmək lazımdır ki, sərt reagentlər, yəni həm turşu və həm də əsaslar kiçik polyarlaşma qabiliyyətinə malik kiçik hissəciklərdir. Yumşaq reagentlər isə yüksək polyarlaşma qabiliyyətinə malik böyük ölçülü hissəciklərdir. Pirson prinsipi adlanan qaydaya əsasən sərt turşular sərt əsaslarla, yumşaq turşular isə yumşaq əsaslar ilə bağlanırlar. Bu qayda turşu və əsaslar arasında əmələ gələn kompleks birləşmələrin davamlılığı haqda mülahizə yürütmək üçün vacibdir. Hər hansı turşu və ya əsası, onların yumşaq və sərt reagentlərlə müqayisəli qarşılıqlı təsiri əsasında yumşaq və ya sərt turşu və əsaslara aid etmək olar. Məsələn, E əsasını aşağıdakı tarazlıqda özünü aparmasına əsasən, yumşaq və ya sərt reagent kimi təsnif etmək olar:



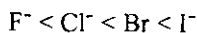
Sərt H^+ və yumşaq CH_3Hg^+ turşularının rəqabəti əsnasında sərt əsas reaksiyanı sola, yumşaq əsas isə sağa tərəf yönəldir.

Tərkibində halogen ionu saxlayan birləşmələr, bu və ya digər sinfə eksperimental üsulla, onların liqand kimi halogenid ionları ilə əmələ gətirdiyi komplekslərin tarazlıq sabitini (K) ölçərək aid edirlər:

- sərt turşular üçün komplekslərin davamlılığının dəyişmə sırası



- yumşaq turşular üçün komplekslərin davamlılığının dəyişmə sırası isə aşağıdakı kimidir:



Cədvəldən görüldüyü kimi yumşaq və sərt reagentlər arasında kəskin sərhəd yoxdur. Ona görə də üçüncü aralıq qrup mövcuddur. Lakin qrupların daxilində də bütün birləşmələr sərtliyinə və yumşaqlığına görə biri- birindən

Lyuis turşu və əsaslarının təsnifatı*

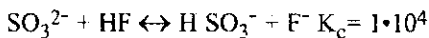
Sərt	Araıq	Yumşaq
Turşular		
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Cr ²⁺ , Cr ³⁺ , Al ³⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , SO ₃ , BF ₃ , RSO ₂ ⁺ , ROSO ₂ ⁺	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , NO ⁺ , Sb ³⁺ , SO ₂ , BBr ₃ , B(CH ₃) ₃ , GaH ₃	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺ , Hg ⁺ , Pd ²⁺ , Cd ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺ , BH ₃ , Ga(OH) ₃ , GaCl ₃ , GaBr ₃ , GaI ₃ , Tl(CH ₃) ₃
Əsaslar		
F ⁻ , OH ⁻ , H ₂ O, NH ₃ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , O ₂ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , ClO ₄ ⁻	NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , Br ⁻ , N ₃ ⁻ , N ₂ , C ₆ H ₅ N, SCN ⁻ , C ₆ H ₅ NH ₂	H ⁻ , R ⁻ , CN ⁻ , CO ₃ ²⁻ , SCN ⁻ , R ₃ P, C ₆ H ₆ , R ₂ S, RSH, RS ⁻ , SO ₃ S ²⁻

* Altından xətt çəkilmiş element turşu-əsas qarşılıqlı təsirində iştirak edir.

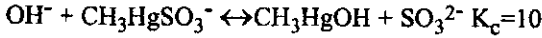
fərqlənir. Belə ki, sərt turşulara aid olan qələvi-metal ionlarından ən iri və yüksək polyarlaşma qabiliyyətinə malik olan sezium kationu litium kationuna nisbətən daha yumşaqdır. Eləcə də kiçik ölçülərinə görə adətən sərt reagent olan azot, polyarlaşdırıcı əvəzedicilərin iştirakı ilə xeyli yumşalır. Məsələn, piridin ammoniyaka nisbətən çox yumşaqdır, buna görə də o, araıq qrupa aid edilir.

Qeyd etmək lazımdır ki, turşu və əsasların sərt - yumşaq olması və onların qüvvəsi müxtəlif anlayışlardır. Məsələn OH⁻ və F⁻ ionlarının hər ikisi sərt əsaslara aid olmalarına baxmayaraq, OH⁻ ionunun əsaslılığı F⁻ ionuna nisbətən ~ 10¹³ dəfə çoxdur; SO₃²⁻ və Et₃P⁻ yumşaq əsaslardır, lakin Et₃P əsaslılığı 10⁷ dəfə yüksəkdir. Məlum olduğu kimi qüvvətli əsas və turşular, zəif turşu və əsasları Pirson prinsipinin əleyhinə olaraq, sıxışdırıb çıxarırlar.

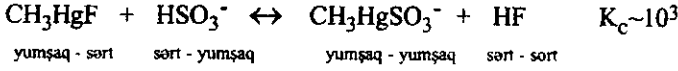
Məsələn, daha qüvvətli və eyni zamanda daha yumşaq əsas olan sulfid ionu SO₃²⁻, sərt turşu H⁺ ilə birləşmiş daha zəif və sərt əsas olan flüorid F⁻ ionunu əvəz edir:



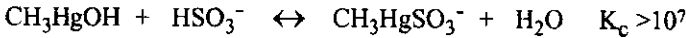
Qüvvətli və sərt əsas olan OH⁻ ionu, zəif və yumşaq əsas olan sulfid ionunu yumşaq turşular ilə əmələ gətirdiyi birləşmələrdən eyni tərzdə sıxışdırıb çıxarırlar:



Göstərilən misallarda əsasların gücü ($\text{SO}_3^{2-} > \text{F}^-$; $\text{OH}^- > \text{SO}_3^{2-}$) Pirson prinsipinə baxmayaraq, bu reaksiyalarda tarazlığı sağa yönəltmək üçün kifayət edir. Lakin Pirson prinsipi, turşu və əsasların gücü reaksiyaları eyni istiqamətə yönəldə bilər:



və ya



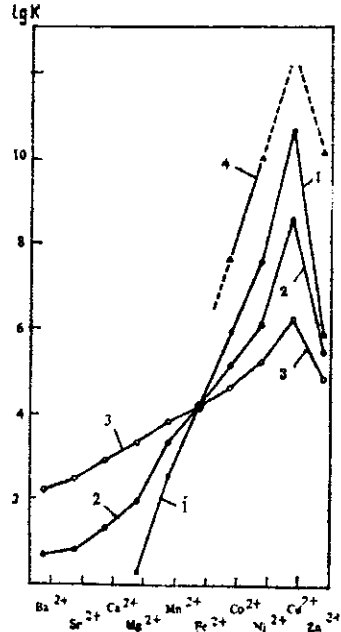
Turşu-əsas qarşılıqlı təsirini nəzərdən keçirdikdə həm Pirson prinsipi və həm də turşu və əsasların qüvvəsi nəzərə alınmalıdır.

21 sayılı cədvəldə müxtəlif əsasların H^+ protonuna və metilcivə CH_3Hg^+ kationuna nisbətən gücü göstərilmişdir. Sulfid ionunun S^{2-} və trietilfosfin Et_3P kimi əsaslar hər iki halda güclüdür. Lakin H^+ protonuna nisbətən gücü, onların CH_3Hg^+ görə gücünə nisbətən $\sim 10^6$ dəfə çoxdur. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, onlar yumşaq əsaslardır.

Hidroksil ionu hər iki turşuya qarşı qüvvətli əsasdır. H^+ protonuna qarşı qüvvəsi 10^6 dəfə daha yüksək olduğuna görə də o, sərt əsasdır.

Şəkil 21-də həm turşuluq və həm də sərtlik-yumşaq faktorlarının, İrvinq-Vilyams sırası metallarının bəzi liqandlarla əmələ gətirdiyi komplekslərin davamlılığına təsiri göstərilmişdir.

Turşu və əsasların sərtliyi və ya yumşaqlığı onlardakı hər hansı bir atoma xas olan əlamət deyil, lakin o, əvəzedicilərin xüsusiyyətlərindən asılı-



Şək.21. Ba^{2+} - Zn^{2+} müxtəlif liqandlarla komplekslərinin davamlılığı (lg K).

1. $-\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$; 2. $-\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$;

3. $-\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; 4. $-\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{S}^-$

Metil cıvə kationu və hidrogen kationuna nisbətən maddələrin əsaslığı

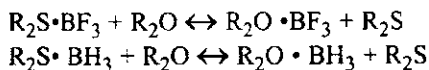
$$\lg K(\text{CH}_3\text{Hg}^+) = \lg \{ [\text{CH}_3\text{Hg}^+] / [\text{CH}_3\text{Hg}^+] [\text{E}] \};$$

$$\lg K(\text{H}^+) = \lg \{ [\text{HE}] / [\text{H}^+] [\text{E}] \};$$

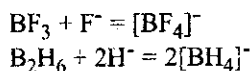
E əsası	Əsasın bağlayıcı atomu	$\lg K(\text{CH}_3\text{Hg}^+)$	$\lg K(\text{H}^+)$
F^-	F	1,50	2,85
Cl^-	Cl	5,25	-7,0
Br^-	Br	6,62	-9,0
I^-	I	8,60	-9,5
OH^-	O	9,37	15,7
HPO_4^{2-}	S	5,03	6,79
S^{2-}	S	21,2	14,2
$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{S}^-$	S	16,12	9,52
NCS^-	S	6,05	=4
SO_3^{2-}	S	8,11	6,79
SO_3S^{2-}	S	10,90	<0
NH_3	N	7,60	9,42
$\text{NH}_2(\text{n-C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-\text{N}$	N	2,60	3,06
$\text{Ph}_2\text{P C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	P	9,15	=0
$\text{Et}_2\text{P C}_6\text{H}_4\text{OH}$	P	14,6	8,1
Et_3P	P	15,0	8,8
CN^-	C	14,1	9,14

dır. Yumşaq polyarlaşmaya qabil əvəzedicilərin daxil edilməsi hər hansı bir sərt mərkəzi yumşaldır. Elektronları özünə tərəf çəkən əvəzedicilər isə reagentin yumşaqlığını azaldır. B(III) birləşmələrində bor atomu sərtliyinə görə aralıq mövqe tutur. Sərt və yüksək elektromənfiliyə malik flüor atomunun borla birləşməsi onu sərt Lyuis turşusuna çevirir (BF₃). Əksinə olaraq, üç yumşaq və nisbətən kiçik elektromənfiliyə malik hidrogen atomlarının əlavə edilməsi nəticəsində o, (BH₃) yumşaq turşu olur.

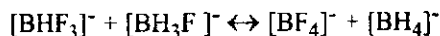
Bu iki bor turşusunun (BF₃ və BH₃) sərtliyindəki fərq aşağıdakı reaksiyaların müxtəlif istiqamətdə yönəlməsinə səbəb olur.



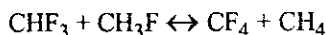
Analoji olaraq, sərt BF₃ özünə daha asanlıqla F⁻ ionunu, yumşaq B₂H₆ isə yumşaq H⁻ hidrid ionunu birləşdirir:



Beləliklə, aşağıda göstərilən reaksiyada tarazlıq sağa yönəlir:



Metalın flüorlu törəmələri də analoji qarşılıqlı təsirdə olur:



Verilmiş reaksiya termodinamiki nöqteyi-nəzərdən mümkün olmasına baxmayaraq çox ləng gedir. Qeyri-üzvi kimyada əvəzedicilərin bu tipli paylanması geniş yayılmışdır. Ona görə də eyni əvəzedicilərlə davamlı komplekslərin əmələ gəlməsi müxtəlif əvəzedicilərlə yaranan komplekslərə nisbətən üstündür.

Sərt reagentlərin sərt, yumşaq reagentlərin isə yumşaq reagentlərlə qarşılıqlı təsirinə ən sadə yanaşma, elektrostatik təsəvvürlərə əsaslanır. Əksər tipik sərt turşu və əsaslar öz aralarında ion əlaqəsi yaradır (Li⁺, Na⁺, K⁺ və F⁻, OH⁻). İon cütünün Modelunq enerjisi atomlar arası məsafə ilə tərs mütənəsbidir. Ona görə də ionların ölçüləri kiçildikcə onlar arasındakı

cəzibə qüvvələri güclənir. Lakin bu cür izahat yumşaq reagentlər üçün tətbiq oluna bilmir. Bu isə onunla əlaqədardır ki, iri ion cütlükləri üçün Modelunq enerjisinin qiymətləri nisbətən kiçik olmalıdır. Belə ehtimal olunur ki, bu halda rabitənin kovalent xarakterli olması, üstünlük təşkil edən faktordur. Keçid elementləri üçün (Ag, Hg və s) Ag-Cl tipli əlaqənin təbiətində kovalentlik daha yüksəkdir. Bu isə d- elektronlarının polyarlaşması və yüksək polyarlaşdırıcı qabiliyyəti ilə əlaqədardır.

Yuxarıda qeyd edildiyi kimi altı və daha çox d-elektronuna malik olan keçid metalları yumşaq turşulara aiddirlər. Elektron quruluşu d^{10} olan (Ag^+ , Hg^{2+}) metal ionları ən yumşaq turşulardır.

Belə fərz olunur ki, Pirson prinsipinə uyğun olaraq, turşu və əsasların qarşılıqlı təsirində π -bağlanma xüsusi əhəmiyyətə malikdir. Aşağı oksidləşmə dərəcəli və maksimal miqdarda d- elektronlarına malik olan metal ionları π - rabitələrini daha asan əmələ gətirir. Deyilənlərə uyğun gələn «b» sinif metal ionları yumşaq Lyuis turşularıdır. Karbon monooksid, fosfin, fosfitlər, ağır halogenlər π əlaqə yaradır və yumşaq əsaslara aid edilir. Liqandlarda d-orbitalının mövcudluğu π - bağlamamı gücləndirir.

Qeyd etmək lazımdır ki, reagentlərin ölçülərinin və polyarlaşma qabiliyyətinin böyüməsi ilə dispersion qarşılıqlı təsir qüvvələrinin enerjisi də artır. Bu isə iki iri, polyarlaşmış atomlar arasında (yəni yumşaq) yaranan əlaqəni stabilləşdirir.

Bir qayda olaraq, yüksək elektromənfiliyə malik olan reagentlər - sərt, aşağı elektromənfilikli reagentlər isə yumşaqdirlər. Belə ki, Li^+ ionu sərt turşudur və Li^0 müqayisədə yüksək elektromənfiliyə malikdir. Bu isə litium üçün ikinci ionlaşma potensialının çox yüksək qiymətə malik olması ilə əlaqədardır. Əksinə olaraq, yumşaq turşular yəni keçid elementlərinin aşağı oksidləşmə dərəcəli ionları (Cu^+ , Ag^+ və s) nisbətən kiçik ionlaşma enerjisinə və aşağı elektromənfiliyə malikdirlər. Eyni qanunauyğunluq sərt və yumşaq əsaslara da xasdır. Sərtlik və elektromənfilik arasındakı münasibətə əsasən triflüormetil qrupu və bortriflüorid, metil qrupu və borana nisbətən daha sərt turşulardır.

Belələiklə, sərt turşu və əsas arasında əmələ gələn əlaqəni ion və ya dipol-dipol qarşılıqlı təsiri əsasında izah etmək olar. Yumşaq turşu və əsaslar daha yüksək polyarlaşma qabiliyyətinə malik olduqlarından, onlar arasındakı turşu-əsas qarşılıqlı təsiri kovalent xarakter daşıyır. Turşu və əsasların xassələrindəki fərqi əsasən kimyəvi rabitənin təbiətindən asılı olmasına baxmayaraq, komplekslərin əmələ gəlməsinin Hibbs enerjisinə və tarazlıq

sabitinə digər faktorlar da təsir edir. Belə faktorlar sırasına aşağıdakılar daxildir:

1. Komplekslərin yaranması üçün vacib olan, turşu və əsasların tərkibindəki əvəzedicilərin yenidən qruplaşması

2. Turşu və əsasların tərkibindəki əvəzedicilər arasında sterik dəf etmə qüvvələri

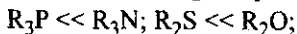
3. Məhlulda həlledici ilə rəqabət.

Bütün bunlar reaksiyanın nəticələrinə əsaslı təsir göstərə bilər.

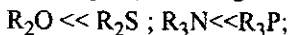
Bu tipli təsnifatı turşu və əsasların neytral molekulları üçün də tətbiq etmək olar. Lyuis turşusu olan fenolun dietil efiri - $(C_2H_5)_2O$ ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmə $(C_2H_5)_2S$ ilə əmələ gətirdiyi kompleksdən daha davamlıdır.

Al^{3+} ionlarının F^- ilə kompleksləri Cl^- ilə olan komplekslərdən davamlıdır. Lyuis turşusu olan I_2 isə $(C_2H_5)_2S$ ilə daha davamlı kompleks əmələ gətirir. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, fenol-sərt, I_2 isə yumşaq turşudur. Ümumi halda turşuların sərt və yumşaq olmaları, onların əmələ gətirdiyi komplekslərin termodinamiki davamlılığı ilə bağlıdır (halogenid komplekslərində olduğu kimi):

- sərt turşuların digər liqandlar ilə komplekslərinin davamlılığı



- yumşaq turşuların digər liqandlar ilə komplekslərinin davamlılığı:



Sərt və yumşaq turşu və əsas nəzəriyyəsi (CYTƏ) qeyri-üzvi kimyada bir çox məsələlərin izahı üçün tətbiq edilir (sintez şəraitinin, reaksiyanın hansı səmtə yönəlməsinin müəyyənləşdirilməsində və s). Ona əsaslanaraq mübadilə reaksiyalarının nəticələrini izah etmək mümkündür.

Molekul və ionların sərt və yumşaq turşu və əsaslara bölgüsü Yer üzərində elementlərin paylanma qanunauyğunluqlarını müəyyən etmək üçün imkanlar yaradır. Yumşaq turşuların yumşaq əsaslarla, sərt turşuların isə sərt əsaslarla əlaqə yaratmağa meylliliyi, elementlərin Qoldsmitə görə 4 növə bölgüsünün bəzi aspektlərini izah edir. Bu sxem geokimyada geniş istifadə olunur. Bu təsnifata əsasən elementlər litofil və xalkofil olmaqla iki sinfə bölünür.

Litofil elementlər sırasına yer qabığında (listosferdə) əsasən silikat mineralları (Li^+ , Mg^{2+} , Ti^{4+} , Al^{3+} , Cr^{3+}) şəklində cəmlənmiş elementlər aid

edilir. Bu kationlar sərt olduğundan, onlar sərt əsas olan O^{2-} ilə birləşmə şəklində rast gəlinir. Xalkofil elementlər sulfid, selenid və tellurid minerallarında rast gəlinir. Belə elementlər sırasına Cd, Pb, As, Bi aid edilir. Bu elementlərin kationları yumşaq olduqlarından yumşaq əsaslar S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} ilə birləşmələr əmələ gətirirlər. Al^{3+} və Cr^{3+} nisbətən yumşaq olan sink kationu sərt kationların sərhəddində yerləşir və buna görə də təbiətdə əsasən sulfidlər şəklində rast gəlinir.

Deyilənlər bərk fazada və duz ərintilərində gedən bir çox reaksiyaları izah etməyə kömək edir. Belə reaksiyalar öz tərkiblərinə bir kation mərkəzindən digərinə əsas anionunun keçidini (və əksinə bir turşudan digərinə) daxil edir. Məsələn, CaO ilə SiO_2 qarşılıqlı təsirini nəzərdən keçirək. Reaksiya zamanı O^{2-} ionu zəif turşu olan Ca^{2+} ionundan daha qüvvətli turşu « Si^{4+} » keçir və kalsiumun polianionlu $[SiO_3]^{2-}$ duzu əmələ gəlir. Verilən reaksiya dəmir filizlərinin domna sobalarında silikatlardan (şlak şəklində) azad olunması üçün tətbiq edilir. Dəmir ərintisi üzərində şlakın flotasiyası prosesini, Yer in miniatur şəklində nüvə və yer qabığına ayrılmasına bənzətmək olar. Şüşə və keramikanın alınması prosesində də oxşar bərk fazalı reaksiyalar gedir. Burada əsasi O^{2-} ionunun qələvi metalların oksid və hidrosidlərindən turşu xassəli silikat ionuna keçidi baş verir.

Çoxatomlu anionlar müxtəlif sərtlik dərəcəsinə malik olan donor xassəli atomlar saxlaya bilər. Məsələn əsasi, SCN^- ionu öz tərkibində sərt N və yumşaq S atomunu saxlayır. Bu ion sərt Si atomu ilə N vasitəsi ilə birləşir. Lakin yumşaq turşularla (aşağı oksidləşmə dərəcəli metal atomları ilə) əlaqə S atomu vasitəsilə yaranır. Belə ki, Pt(II)-nin $[Pt(SCN)_4]^{2-}$ kompleksində Pt - SCN əlaqəsi mövcud olur.

Turşu-əsas adduktlarında əlaqənin uzunluğu və enerjisi

X^+ - Y^- polyar əlaqəsinin yaranması prosesində qarşılıqlı təsir enerjisi üç amildən asılı olur:

1. E_{kov} - kovalent bağlanma enerjisi. E_{kov} homopolyar əlaqə yaranmışda maksimal qiymətlər alır. Rabitənin ionlaşma səviyyəsi artdıqca E_{kov} qiymətləri kiçilir.

2. E_m - Modelunq enerjisi. Bu enerji $X^{\delta+}$ - $Y^{\delta-}$ effektiv yükləri arasındakı Kulon cazibə qüvvələrini nəzərə alır:

$$E_m = \delta^+ \delta^- / (4\pi r)$$

Molekullar üçün $E_m = 1,0$. Təmiz ion rabitəsi formalaşmışda Modelunq enerjisi maksimal qiymətlər ($\delta^+ = Z^+$) alır. X və Y atomlarının effektiv yükü kiçildikcə E_m azalır.

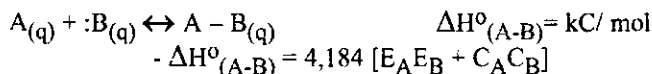
3. Elektromənfilik enerjisi E_χ , ionlaşma və elektrona hərislik enerjilərinin cəminə bərabərdir. Bu funksiya E_{kov} və E_m nisbətən daha mürəkkəbdir.

Ən sadə halda hər üç amil Born - Haber tsiklinin və Born - Lande tənliyinin köməyi ilə hesablanıla bilər (qaz fazada izolə edilmiş molekullar üçün).

Qaz fazada ion cütləri (ion molekulları) Modelunq enerjisi ilə stabilləşmiş və ionların əmələ gəlməsi zamanı sərf olunmuş E_χ enerjisi ilə destabilləşmişdir. Əgər iki ion turşu-əsas reaksiyası nəticəsində birləşmişsə, onda elektron sıxlığı aniondan (əsas) kationa (turşu) tərəf yerdəyişmiş olur. Bu zaman ionların yükünün kiçilməsi hesabına Modelunq enerjisi qismən azalır. Lakin bu halda E_χ enerjisi hesabına müəyyən qədər enerji uduşu olur.

SYTƏ nəzəriyyəsi ilə yanaşı turşuluğun termodinamik parametrləri də nəzərə alınmalıdır (elektron və struktur yenidən qruplaşması, sterik effektlər).

Turşu-əsas adduktlarının əmələ gəlmə entalpiyalarının hesablanması aşağıdakı kimi aparılır (Draço-Beylend)



E və C parametrləri uyğun olaraq elektrostatik (ion və ya dipol-dipol) qüvvələri və kovalent əlaqə əmələ gətirmə qabiliyyətini ifadə edir. E_A və C_A turşunu E_B və C_B əsası xarakterizə edir.

Elektrostatik bağlanma qabiliyyəti yüksək olan turşular (E_A böyükdür) elektrostatik bağlanma qabiliyyəti yüksək olan əsaslarla (E_B böyük) davamlı adduktlar əmələ gətirir. Bu zaman $E_A E_B$ hasil böyük qiymətlər alır. Əksinə kovalent bağlanmaya- meyilli olan turşular, eyni təbiətə malik olan əsaslar ilə davamlı adduktlar əmələ gətirir. Draqo-Veyland tənliyi turşu və əsaslar arasındakı qarşılıqlı təsir reaksiyalarının (xüsusən də neytral reagentlərin) entalpiyasını öncədən müəyyənləşdirməyə imkan verir. Bu baxımdan piritin ilə yodun qarşılıqlı təsir reaksiyasını nəzərdən keçirək.

$$I_2 E_A=1,00 \quad C_A=1,00$$

$$\text{Piridin } E_B=1,17 \quad C_B=6,40$$

$$-\Delta H=4,184 [E_A E_B + C_B C_A]=4,184 (1,17 \cdot 1,00 + 6,4 \cdot 1,00) = 31,7 \text{ kC/mol}$$

$$\Delta H_{\text{eks}} = 32,6 \text{ kC/mol}$$

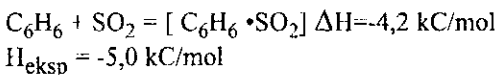
Əgər reagentlərdən biri və ya hər ikisi yüklüdürsə, onda addukt əmələ gəldikdə elektron sıxlığının mənfi yüklü hissəcikdən müsbət yüklü hissəciyə tərəf yerdəyişməsi müşahidə olunur. Elektron sıxlığının yerdəyişməsi energetik dəyişikliklər ilə müşayiət olunur. Bu dəyişiklik elektronun bir hissəcikdən (ionlaşma enerjisi) digərinə (elektrona hərəkət) tam keçidinə uyğun gəlir.

Bu zaman elektron keçidini qiymətləndirən üçüncü parametr daxil edilir (t_A , t_B) və ifadə aşağıdakı şəkli alır.

$$-\Delta H= 4,184 [E_A E_B + C_B C_A + t_A t_B]$$

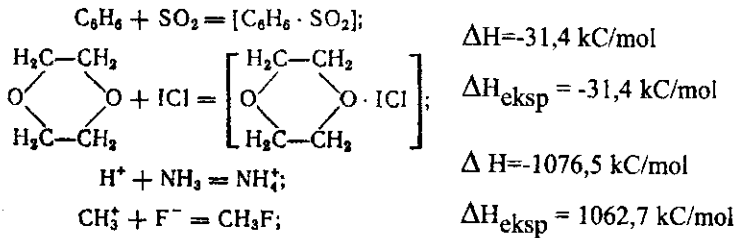
Bir sıra geniş yayılmış turşu və əsaslar üçün E_A , E_B , C_A , C_B , t_A , t_B parametrləri 23 sayılı cədvəldə verilmişdir.

E , C , t parametrləri hələ öyrənilməmiş reaksiyaların entalpiyaları haqda məlumat verməyə imkan verir



Lyuis turşu və əsasları üçün E_A, E_B, C_A, C_B, t_A parametrləri

Turşu A	E_A	C_A	t_A
Yod	1,00	1,00	0,122
Kükürd dioksid	0,920	0,808	0,010
Fenol	4,33	0,62	0,315
Yod monoxlorid	5,10	0,83	
$SbCl_5$	7,38	5,13	
BF_3	9,88	1,62	0,914
CH_3			6,627
H^+			15,040
Əsas B	E_B	C_B	t_B
Pirdin	1,17	6,40	11,486
Metilamin	1,30	5,88	11,281
NH_3	1,36	3,46	11,587
Trimetilfosfin	0,84	6,55	
Cl^-			17,508
OH^-			2,394



Bu reaksiyların entalpiyası əvvəlcədən hesablanmış, sonradan isə eksperimental olaraq ölçülmüşdür. Lyuis turşu və əsaslarının qarşılıqlı təsir reaksiyalarının hesablanmış eksperimental üsul ilə ölçülmüş entalpiyaları sayılı cədvəldə verilmişdir.

**Lyuis turşu-əsas qarşılıqlı təsir reaksiyalarının hesablanmış
və eksperimental entalpiyaları**

Turşu	Əsas	*H kC/mol	
		Hesablanmış	eksperimental
H ⁺	NH ₃	-851,4	-846,4
	Metilamin	-905,0	-884,1
	F ⁻	-1536,8	-1553,5
	Cl ⁻	-1384,5	-1394,5
CH ₃ ⁺	NH ₃	-420,9	-1675,3
	CH ₃ NH ₂	-449,8	-461,5
	F ⁻	-1076,5	1062,7
	Cl ⁻	-961,1	-949,8
	H ⁻	-1301,6	-1297,0
C ₆ H ₅ OH	NH ₃	-31	-32,6
	CH ₃ NH ₂	-34,3	-36,0
	C ₆ H ₆	-4,6	-
I ₂	NH ₃	-2,01	-20,1
	CH ₃ NH ₂	-3,01	-30,1
	C ₆ H ₆	-6,3	-5,4

*-qaz fazada və ya qeyri-polyar həlledicilərdə alınmışdır

Bu parametrlərin ikinci mühüm aspekti nəzəri xarakter daşıyır. Bu onunla bağlıdır ki, onlar bağlanmanın təbiətini müəyyən etmək üçün imkan yaradır. Belə ki, I₂ və C₆H₅OH üçün C_A və E_A parametrlərinin müqayisəsi göstərir ki, I₂ fenola nisbətən kovalent bağlanmada 2 dəfə daha fəal iştirak edir. Əksinə olaraq, fenol yodla müqayisədə elektrostatik cazibə qüvvələri hesabına 5 dəfə daha effektiv bağlanır. Bu onunla izah edilir ki, fenol qüvvətli hidrogen rabitələri əmələ gətirən birləşmədir. Yod molekulu isə dipol momentinə malik olmadığından Lyuis əsasları ilə qarşılıqlı təsirdə kovalent bağlanmaya uyğun olaraq, elektron cütünün akseptoru kimi çıxış edir.

Beləliklə F_AE_B hasilı turşu ilə əsas arasında elektrostatik qarşılıqlı təsirə olan meyli müəyyən edir, yəni modelunq enerjisinin - E_m ölçüsüdür. C_AC_B kovalent qarşılıqlı təsire uyğun olduğundan E_{kov} ölçüsüdür. t_At_B isə E_{kappa} uyğun gəlir.

E* -elektron sıxlığının yerdəyişməsi ilə bağlı olduğundan, qaz fazada protonun birləşməsi halları üçün çox əhəmiyyətlidir. Bu protonun yükünün, onun ölçüsünə olan nisbətinin böyük qiyməti ilə izah edilir. Ona görə də adduktun əmələ gəlməsi zamanı ($t_{H^+}=15,040$) E_χ digər turşulara (hətta H_3O^+ görə) nisbətən böyük qiymətlər alır.

Əlaqənin uzunluğunun molekulyar əhatədən asılılığını müəyyən etmək üçün 3 qayda təklif olunmuşdur.

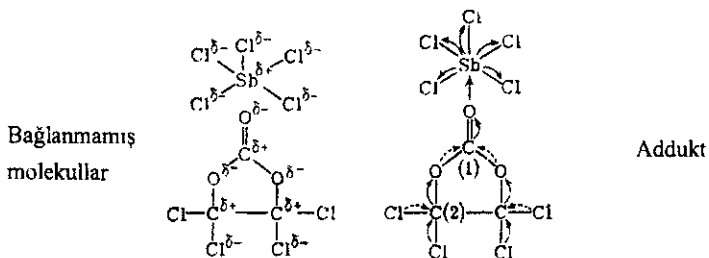
Qayda 1. Addukt da donor atomu ilə (Lyuis əsası) akseptor atomu (Lyuis turşusu) arasındakı əlaqə nə qədər qısa və davamlı olarsa, həm donor və həm də akseptor molekullarında qonşu əlaqələr bir o qədər uzanar.

Əgər CD əsas (D-donor) AB turşudursa (A-akseptor) onda $C - D \rightarrow A - B$ adduktu əmələ gəldikdə CD və AB hissəciklərində əlaqələrin uzunluğu yeni yaranan $D \rightarrow A$ əlaqəsi hesabına uzanır. Başqa sözlə $D \rightarrow A$ əlaqəsi müəyyən mənada $C - D$ və $A - B$ əlaqələrinin hesabına əmələ gəlir.

Lyuis turşusu olan BF_3 əmələ gətirdiyi adduktlarda əlaqələrinin uzunluğu göstərilmişdir

	N - B nm	B F nm
BF_3	-	130
$CH_3CH_2 \rightarrow BF_3$	163	133
$NH_3 \rightarrow BF_3$	160	138
$N(CH_3) \rightarrow BF_3$	158	139

Qayda 2. Əgər turşu-əsas qarşılıqlı təsiri zamanı müsbət yük daşıyan nüvədən elektron yerdəyişməsi baş verirsə, onda σ -əlaqə uzanır. Elektron yerdəyişməsi əks istiqamətdə baş verirsə σ -əlaqə qısalır.



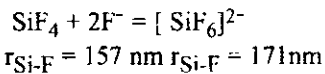
SbCl₅ ilə tetraxloretilenkarbonatın qarşılıqlı təsirini nəzərdən keçirək:

A) Sb-Cl və C(1)=O əlaqələri qayda 1-ə görə uzanır (Sb-Cl 2 – 5 nm-ə; C(1)=O isə 115-dən 122 nm qədər)

B). C(2) – O efir əlaqələri zəifləyir və uzanır (140nm-dən 147 nm-ə qədər). Çünki elektron sıxlığı elektromüsbət karbondan elektromənfi oksigenə tərəf yönəlir.

C) C(2) – Cl və C(1) – O (karbonat) əlaqələri tənzimlənir və qısalmır (C(2) – Cl 176-dan 174 nm-ə qədər, C(1) – O 133-dən 125 nm-ə qədər). Burada elektron sıxlığı elektromənfi xlor və oksigendən elektromüsbət karbona tərəf yönəlir.

Qayda 3. Atomun koordinasiya ədədi yüksəlsə, onda atomun əmələ gətirdiyi əlaqələr də uzanır:



Bu qaydaya 1-ci qaydanın variantı kimi baxmaq olar.

Canlı orqanizmlərdə turşu - əsas tarazlığı

Canlı orqanizmlərdə turşu-əsas tarazlığı yəni daxili mühitdə hidrogen və hidroksil ionlarının nisbəti fiz-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 bərabərdir. Qanın pH-ının 7,0-dan aşağı düşməsi asidoza, 7,8 -dən yuxarı qarxması isə alkalozə səbəb olur və bu dəyişikliklər ölüm hadisəsinə gətirib çıxara bilər. Tənzimlənmə proseslərinin vəhdəti, orqanizmə hətta kənarından 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 (kəbonatlar, fosfatlar, üzvi turşular və zülallar) fermentlərin və bufer sistemlərinin köməyi ilə həyata keçirilir. Sitiplazmanın pH = 6,0 - 7,5; vakuolinin isə pH= 5,0 - 6,0 civarında tənzimlənir.

Bioloji bufer sistemlər. Orqanizmin bufer sistemləri içərisində ən geniş həcmli 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 cütülməyi mövcuddur. Lakin plazmada - plazma zülallarının (albumin, qlobulin və s) bufer sistemi lokallaşmışdır. Eritrositlərin tərkibinə isə hemoqlobin bufer sistemi və üzvi fosfatların bufer cütülməyi daxil olur.

Maddələr mübadiləsi zamanı bağırsağ və toxumardan qana daima müxtəlif turşular (karbonat, süd, yağ və s.) və nisbətən az miqdarda əsaslar

(ammoniyak, kreatin) 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 ($7,40 \pm 0,04$) dəyişməz qalır.

Hidrokarbonat (bikarbonat) bufer sistemi. Qanda pH-ın qiyməti, qanda sərbəst halda həll olmuş 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 şəraitdə standart şəraitdən fərqlənir:

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

burada $[CO_2^{\text{bağ}}]$ - CO_2 həcmi faizlərində hesablanmış hidrokarbonatın qatılığı; $[CO_2^{\text{sərb}}]$ - 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:

$$[CO_2^{\text{sərb}}] = s \cdot p_{CO_2}$$

burada p_{CO_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 həcmi ölçürlər. Beləliklə, CO_2 və hidrokarbonat ionunun qazoanalitik üsulun köməyi ilə təyin edərək, plazmanın pH-nı Henderson-Hasselbax tənliyi üzrə asanlıqla hesablamaq olar:

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

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 ağ-ciyər 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 biruzə 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 mayədə və böyrək toxumalarında mövcud olur.

Fosfat bufer sistemi. Qan plazması şəraitində (37°C) $pK_2\text{H}_3\text{PO}_4=6,8$. Ona görə də, dihidrofosfat sistemi üçün Henderson-Hasselbax tənliyi aşağıdakı şəkli alır:

$$\text{pH} = 6,8 + \lg[\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

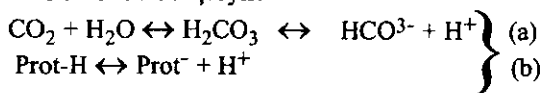
Qanda $[\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ nisbəti ($\text{pH}=7,4$) 4 : 1 bərabərdir və hər hansı bir komponentin artıq miqdarı sidik ilə kənar olunduğundan, dəyişməz olaraq qalır.

Qanın fosfat bufer sistemi, hidrokarbonat sisteminə nisbətən daha kiçik həcmliyi ilə xarakterizə olunur və bu isə komponentlərin qanda kiçik qatılıqları ilə izah edilir. Fosfat bufer sistemi, digər bioloji mühitlərdə - hüceyrələrdə, sidikdə, həzm vəzlərinin 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 həcmimin əsaslı hissəsini zülali bufer sistemlər (hemoqlobin, oksihemoqlobin və nisbətən az miqdarda plazma zülalları) tənzimləyir.

Zülal molekulları (Prot-H), özünü amfoter elektrolit kimi aparan aminurşu qalıqları ($\text{H}_2\text{N} - \text{CHR} - \text{COOH}$) saxlayırlar. Bu birləşmələrin tərkibindəki - COOH qrupları zəif turşu, - NH_2 qrupları isə zəif əsasi xassələr göstərir. Məhz buna görə də zülallar mühiti həm turşlaşdırın və həm də əsasi xassəli edə bilirlər.

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

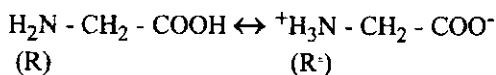


(a) və (b) tarazlığı biri-biri ilə sıx bağlıdır. Belə ki, əzələ işi prosesində və ya tənəffüs prosesində yaranan çatışmamazlıq nəticəsində CO_2 -nin qatılığının artması (a) reaksiyasını sağa, (b) reaksiyasını isə sola tərəf yönəldir. Bu isə hidrokarbonat ionlarının qatılığının artmasının Prot^- qatılığının 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 (məsələn, hipoksiya zamanı süd turşusunun artıq miqdarının və ya diabetik ketoz nəticəsində 3-hidroksyoğ 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 ağ-ciyər vasitəsi ilə kənar edilir.

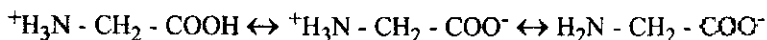
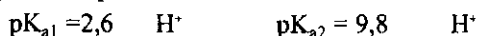
Plazmanın zülali bufer sisteminin fəaliyyət mexanizmini aydınlaşdırmaq üçün, analogi bufer mexanizmlə, daha sadə amin turşu sistemlərini nəzərdən keçirək.

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



Qlisin məhlulunda bipolyar ionların qatılığı, neytral amin turşu 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.

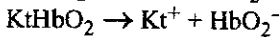
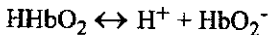


R (qlisin kationu)
ikiəsaslı turşu

R^+ (bipolyar qlisin ionu)
amfolit

R^- (qlisin anionu)
ikiturşulu əsas

b) Oksihemoglobin əmələ gətirdiyi bufer sistem:

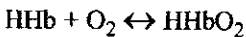


Bu iki sistem üçün Henderson- Hasselbax tənliyini aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

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

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HHbO}_2} + \lg[\text{HbO}_2^-]/[\text{HHbO}_2] = 6,95 + \lg[\text{HbO}_2^-]/[\text{HHbO}_2]$$

Hemoglobin HHb özünə oksigen birləşdirərək oksihemoglobinə HHbO₂ çevrildiyindən,

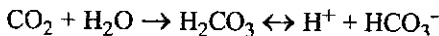


onlar vəhdət şəklində mövcud olurlar. Qeyd edək ki, hemoqlobin ($\text{pK}_{\text{HHb}} = 8,2$; $\text{K}_{\text{HHb}} = 6,3 \cdot 10^{-9}$), oksihemoglobinə nəzərən daha zəif turşudur ($\text{pK}_{\text{HHbO}_2} = 6,95$; $\text{K}_{\text{HHbO}_2} = 1,12 \cdot 10^{-7}$). Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, daha zəif turşunun anionu olan Hb⁻ ionu, HbO₂⁻ ionuna nəzərən protonu daha fəal birləşdirir.

Qanda pH-in 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 altında effektiv olaraq karbonat turşusuna çevrilir.

fermentativ

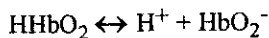


toxumada

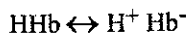
$\text{pH}_{\text{hüceyrə}} = 7,40$ və $\text{pK}_{\text{a1H}_2\text{CO}_3} = 6,10$ olduqda, əmələ gəlmiş karbonat turşusunun 90%-i dissosiasiyaya uğrayır. Ona görə də CO₂-nin bağlanması H⁺ ionlarının qatılığının artmasına və qanın turşuluğunun yüksəlməsinə səbəb ola bilər.

Qanın təhlükə doğuran turşuluğunun qarşısını almaq üçün hemoqlobin bufer sistemləri işə düşür. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, hemoqlobin və oks-

hemoqlobinin turşuluğu müxtəlif olduğundan, pH=7,40 səviyyəsində hər bir qoşulmuş turşu-duz cütliyünün tarazlıq qatılıqları müxtəlif olacaqdır:

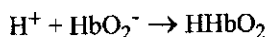


üstün forma

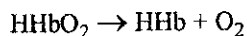


üstün forma

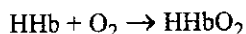
Karbonat turşusunun dissosiasiyası zamanı meydana çıxan protonlar, məhlulda üstünlük təşkil edən oksihemoqlobinin ion forması ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq, onun molekulyar formasını əmələ gətirəcək:



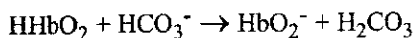
Məlumdur ki, turşuluğun artması zamanı hemoqlobinin oksigenlə birləşməsinin effektivliyi kiçilir. Bu hadisə Bor effekti adlanır. Ona görə də oksihemoqlobin toxumalara gedən oksigeni ayırır və daha zəif turşu olan hemoqlobini əmələ gətirir:



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 ağ-ciyərdə baş verir. Belə ki, venoz qan ağ-ciyərə çatdıqda, toxumalardakı oksigen və hidrokarbonat ionu yenidən eritrositlərin tərkibinə daxil olur və bu zaman oksigen burada artıq miqdarda mövcud olan hemoqlobin ilə bağlanır:



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



Yenidən əmələ gəlmiş karbonat turşusu karboanhidrazanın təsiri altında parçalanaraq, karbon qazı şəklində ağ-ciyəyə 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 neytrallaşır; 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 balans, maddələr mübadiləsi proseslərinin düzgün getməsi üçün optimal şərait yaradır.

Orqanogen və biogen elementlərin kimyası

Elementlərin fiziki və kimyəvi xassələri və bununla əlaqədar olaraq onların fizioloji rolu bu elementlərin dövri sistemdə yeri ilə müəyyən edilir.

Hüceyrə və orqanizmlərin qurulması və həyat fəaliyyətinin tənzimlənməsi üçün mühüm olan elementlər biogen elementlər adlandırılır. Bütün canlı sistemlərin əsasını orqanogen adlandırılan altı element (C, H, O, N, P, S) təşkil edir. Orqanizmdə onların ümumi miqdarı 98%-ə çatır. Orqanogen elementlər kiçik radiusa, NEM orta qiymətlərinə malik olan elementlərdir. Bu xassələr davamlı kovalent əlaqələr yaratmaq qabiliyyətini təmin edir. Biogen elementlərin əksəriyyəti belə elementlər sırasına aiddir. Mühüm orqanogen element olan karbon davamlı kovalent əlaqələr yaratmaq qabiliyyətinə malikdir. Digər orqanogen elementlər də canlı orqanizmlərdə əsasən kovalent əlaqəli birləşmələr şəklində mövcud olur.

Orqanogen elementlər - C, H, O, N, P, S - orqanizmin zülal, nuklein turşuları və digər bioloji aktiv birləşmələrinin tərkibinə daxil olurlar. Qeyd edək ki, bu elementlər canlı sistemlərin həyatı üçün mühüm əhəmiyyət kəsb edən qeyri-üzvi molekulların (CO_2 , NO - biotənzimləyici xassələrinə malikdir, və s.) və anionların (karbonat-, sulfat-, fosfat- və s.) tərkibinə daxil olur. Altı əsas orqanogen makroelementdən başqa insan və heyvan orqanizmləri üçün qeyri-üzvi makroelementlər - Ca, Cl, Mg, K, Na və mikroelementlər - Cu, Fe, Mo, Zn, F, I, eləcə də Se, As, Si, Cr, Ni, Sn, V tələb olunur.

İnsan orqanizmində təbiətdə rast gəlinən 91 elementdən 82 -si müəyyən edilmişdir. Bu elementlərdən yalnız 24-nün biogen xassələri təyin olunub. Hal-hazırda dəqiqliklə bütün biogen elementləri sadalamaq mümkün deyil. Bu işə mikroelementlərin orqanizmdəki qatılıqlarının çox kiçik olması ilə əlaqədar olaraq, onların bioloji funksiyalarının müəyyənləşdirilməsinin çətinliyidir.

Qeyri-metalların biokimyası

Qeyri-metalların bir çoxu (H, C, N, O, P, S, Cl, I) həyatı əhəmiyyətə malik elementlər olub, təbiətdə geniş miqyasda yayılmışdır. Buna baxmayaraq, bu elementlərin biokimyası əsasən üzvi reaksiyalarla əks edilir.

Karbon, hidrogen, oksigen ən mühüm orqanogen elementlərdəndir. Karbonun çox davamlı kovalent əlaqəli düz, şaxəli və tsiklik zəncirlər yaratmaq qabiliyyəti onu bütün üzvi maddələrin əsas tikinti materialı olmasını təmin etmişdir. Hidrogen və oksigen canlı orqanizmləri əmələ gətirən bütün üzvi birləşmələrin tərkib hissəsi olmaqla yanaşı, insan orqanizminin təxminən 65%-ni təşkil edən suyun yeganə və əvəzəlməz komponentləridir. Üzvi birləşmələrdə hidrogen və oksigenin roluna oksidləşmə və reduksiya xassələrinin daşıyıcısı kimi müəyyən etmək olar. Biomolekullarda hidrogen və oksigenin nisbəti, bu birləşmələrin oksidləşmə-reduksiya keçidlərinə və onların universal biomühit kimi fəaliyyət göstərən su ilə qarşılıqlı təsirinə olan münasibətini müəyyən edir.

Karbon, hidrogen və oksigen zülal və nuklein turşularında, başqa karbohidratların, lipidlərin (yağların) da tərkibinə daxil olur. Fosfolipidlərin tərkibində bu elementlərdən başqa fosfor da vardır. Lipidlər əsasən baş beyində (12%), sonra isə qaraciyərdə (5%), süddə (2%), qan zərfdə (0,6%) cəmlənmişdir. Lakin fosfolipidlərin əsas miqdarı (600q) sümük toxumalarının tərkibinə daxil olur. Bu isə insan orqanizmindəki fosforun ümumi kütləsinin 85%-ni təşkil edir. Fosfor dişlərin bərk toxumalarının tərkibinə kalsium, xlor və flüor ilə birgə daxil olur.

Beləliklə orqanogenlər - C, H, O, N, P, S - orqanizmlərin tərkibindəki bütün üzvi maddələrin tərkib hissəsidir.

Biosistemlərdə biomolekulların üzvi hissəsi ilə kovalent əlaqələrin köməyi ilə birləşmiş orqanogen elementlərin miqdarı, qrup daxilində element atomlarının ölçülərinin artması sırasında azalır. Məsələn, VIA qrup elementlərinin miqdarı göstərilən ardıcılıq üzrə dəyişir: $O > S > Se > Te$. Yəqin ki, bu onunla əlaqədardır ki, elementin atom radiusu artdıqca, üzvi maddələrin quruluşunun əsasını təşkil edən karbon zəncirləri ilə elementlərin əmələ gətirdiyi kovalent əlaqələrinin davamlılığı zəifləyir.

Dövri sistemin p-elementləri sırasına aid olan digər qeyri-metallar bioloji sistemlərin tərkibinə mikro- və ultramikroelementlər kimi daxil olurlar.

III qrupun p-elementlərindən olan bor mikromiqdarlarda biomolekulların tərkibinə oksigen və azotla bağlanaraq daxil olur. Belə ki, boramisin antibiotikinin tərkibində azot və bor arasındakı qarşılıqlı təsir donor-akseptor əlaqələri hesabına həyata keçir.

IV qrupun p-elementləri (C, Si) biomolekulların tərkibində müxtəlif element atomları ilə əlaqələr yaradır. Belə ki, karbon biomolekullarda karbon-karbon zəncirləri əmələ gətirir. O, eyni zamanda hidrogen, oksigen, azot, kükürd, selen, yod və bir sıra başqa elementlərlə kimyəvi əlaqələr yaradır. Bu birləşmələrdə silisiumun yaratdığı əlaqələr əsasən oksigenlədir.

V qrupun p-elementləri də biomolekulların tərkibinə daxil olaraq, müxtəlif element atomları ilə kimyəvi əlaqələr əmələ gətirir. Azot belə molekullarda əsasən karbon və hidrogen; fosfor oksigen, arsen isə oksigen və kükürd ilə əlaqələr yaradır. Bu isə azot ilə fosfor arasında oxşarlığın az olmasını və eyni zamanda bu elementlərin arsendən fərqlənməsinə dəlalət edir.

VI qrupun p-elementləri biomolekullarda müxtəlif element atomları ilə kimyəvi əlaqələr yaradır. Bu elementlər arasında yüksək elektromənfiliiyi ilə seçilən oksigen, fiziki və kimyəvi xassələrinə görə kükürd və selenə kəskin fərqlənir. Bu baxımdan selen və kükürd öz xassələrinə görə oxşar olub, sinergist elementlər kimi çıxış edirlər.

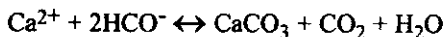
VII qrupun p-elementlərindən olan xlor və brom orqanizmdə hidratlaşmış halogenid ionları, flüor və yod isə bağlanmış şəkildə mövcud olur. Flüor burada metallar ilə çətin həll olan duzlar (Ca, Mg, Fe) şəklində bağlanır. Özünün elektromənfiliyə və biogen reagentlərlə koordinasiyaya meyilliliyinə görə digər halogenlərdən kəskin fərqlənən flüor, xlor, brom, yod ionlarının əvəzilməsi reaksiyalarında cüzi miqdarda iştirak edir. Sonuncu üç element xassələrinə görə oxşar olduqlarından orqanizmdə bir-birini əvəz edir. Nisbətən kiçik elektromənfiliyə malik olan yod orqanizmdə kovalent təbiətli C - I əlaqəli birləşmələr əmələ gətirir.

VIII qrupun p-elementləri canlı orqanizmlərin tərkibinə daxil olmur.

Sümük, çanax kimi bərk toxumaların əmələ gəlməsində canlı orqanizmlər üç əsas mineraldan istifadə edirlər. Onlardan ən əhəmiyyətli kalsium karbonatdır. Onun geniş miqyasda istifadə olunması yəqin ki, suda yaxşı həll olan kalsium hidrokarbonatlarla bağlıdır.

Kalsium karbonatı mənimsəyən canlılar, əsasən cod şirin və dayaz dəniz sularında yayılmışlar. Bu sulara Ca^{2+} və Mg^{2+} ionlarının miqdarı çox, karbon dioksidin parsial təzyiqi isə kiçik olur. Belə mühitlər üçün mərcan

riflərinin əmələ gəlməsi çox xarakterikdir. Kalsium karbonatın tam çökməsi aşağıdakı tarazlıqdan asılıdır:



Tarazlıq $[\text{Ca}^{2+}]$ ionlarının qatılığının yüksək və $[\text{CO}_2]$ parsial təzyiqinin kiçik qiymətlərində sağa tərəf yönəlmiş olur.

Çox qəribədir ki, orqanizmlər kalsium karbonatı CaCO_3 uyğun olmayan şəraitdə çökdürməyə qabildirlər. Şirin sulara yaşayan bir sıra ilbizlər, kalsium karbonatın miqdarı çox az olan ($\text{pH}=5,7-6,0$) göllərdə böyük çanaqlar qurmaq iqtidarındadırlar. Bundan başqa CaCO_3 -ün termodinamiki baxımdan davamsız olan formaları- araqonit və vaterit, daha davamlı kalsit kimi canlı orqanizmlərdə rast gəlinir. Bu isə kalsium karbonatın müxtəlif polimorf modifikasiyalarının yayılmasının birmənalı izahının olmamasına dəlalət edir.

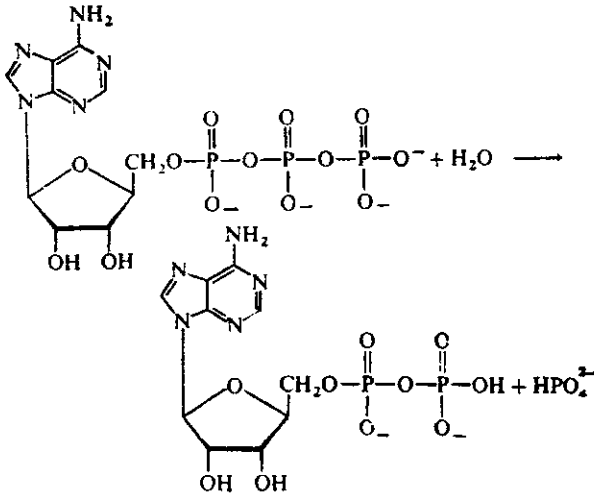
Silisium dioksid kimi digər mineral, ibtidai yosunlar tərəfindən toxumaların əmələ gəlməsində istifadə edilir. Yüksək inkişaf səviyyəsinə malik olan bitki fəsilələrindən birinin tərkibinə SiO_2 , yəni qum daxil olur. Bəzi ibtidai orqanizmlər silisium dioksiddən strukturalı komponenti kimi istifadə edirlər. Bütün ali heyvanların sümüklərinin böyüməsi üçün Si mikroelement kimi vacibdir.

Bioloji sistemlərdə geniş istifadə olunan üçüncü mineral apatitdir $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$. Hidroksoapatit ($\text{X}=\text{OH}$), onurğalıların skletinin sümük toxumalarının əsas komponentidir. O, eyni zamanda diş materialını möhkəmləndirir. Flüorapatitin ($\text{X}=\text{F}$) müəyyən miqdarı bərk toxumaları möhkəmləndirir və fermentasiya zamanı əmələ gələn turşularda həll olmanın qarşısını alır. Qalay flüoridin (SnF_2) kariesə qarşı mübarizədə tətbiqi hidroksoapatitin $\text{Sn}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ (SnF_2 kiçik qatılıqlarında) və ya $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})$ (SnF_2 yüksək qatılıqlarında) çevrilməsinə əsaslanır. Flüorapatit bir sıra çanaqların tərkibində də müəyyən edilib.

Adenozintrifosfat (ATF) fotosintez zamanı bilavasitə olaraq əmələ gəlir. O, eyni zamanda tənəffüs prosesinin son məhsuludur. ATF hüceyrə daxilində gedən kimyəvi reaksiyaların çoxu üçün enerji mənbəyidir.

ATF enerjisi – trifosfat zəncirinin adenozindifosfat ionunun (ADF) əmələ gəlməsi ilə gedən hidroliz reaksiyasının enerjisidir.

Bu reaksiyanın tam getməsi üçün reaksiya məhsulları ilə davamlı kompleks əmələ gətirən Mg^{2+} ionlarının iştirakı vacibdir. ATF-in ADF-ə



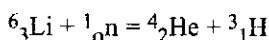
qədər hidroliz reaksiyasının standart Hibbs enerjisi $\sim 31,0$ kC /mol-dur. Hüceyrələrdə ATF-in yüksək qatlıqlarında biosintezin Hibbs enerjisi təxminən 40-50 kC/mol-a bərabərdir.

İndi isə bioloji sistemlərin həyat fəaliyyəti üçün xüsusi əhəmiyyət kəsb edən qeyri-metalların xassələrini nəzərdən keçirək.

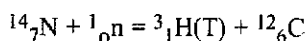
Hidrogen. Dövrü sistemin ilk elementi olan hidrogen, $1s^1$ elektron quruluşuna malikdir. Bu element, iki elementar hissəcik olan proton və elektrondan ibarətdir və bunlar arasında yalnız cazibə qüvvəsi mövcuddur. Hidrogenin elektron quruluşunun sadəliyi hez də onun kimyasının sadəliyi demək deyil. Əksinə, onun kimyası digər elementlərdən fərqlənir. Hidrogeni başqa elementlərdən fərqləndirən əsas xüsusiyyət (helium müstəsna olaraq) onun valent elektronun bilavasitə nüvəsinin təsir sferasında olmasıdır. Müsbət yüklü hidrogen ionu H^+ , elementar hissəcik olan protondan ibarətdir. Normal olaraq s-elementlərinə aid olan hidrogen, 1-ci (IA) qrupun tipik elementlərinin (Li, Na) tip analoqudur. Onun üçün IA qrup elementləri kimi +1 oksidləşmə dərəcəsi xarakterdir. Hidrogen tipik reduksiyaedicilər sırasına daxildir. Qeyd etmək lazımdır ki, kation halında (H^+) hidrogenin analoqu yoxdur. Hidrogen atomunun yeganə elektronu kaynosimmetrikdir, məhz buna görə də o, nüvə ilə çox sıx əlaqədədir. Hidrogenin ionlaşma enerjisi 13,6 eV (1317 kC) bərabərdir. Digər tərəfdən hidrogenə halogenlərdə olduru

kimi, sonradan gələn təsirsiz qazın elektron quruluşuna çatmaq üçün bir elektron çatmır. Bu səbəbdən də hidrogen, halogenlər kimi oksidləşdirici olaraq -1 oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Özünün aqreqat halına, H_2 (dihidrogen) tipli ikiatomlu molekül əmələ gətirmə xassələrinə görə də hidrogen halogenlərə çox oxşayır. Eyni zamanda hidrogenin MO_2 halogenlərin molekulyar orbitalından təməmlə fərqləndiyi halda, o, qələvi metalların buxar halında müvcud olan Me_2 tipli molekullarının molekulyar orbitalları ilə çox oxşardır. Beləliklə, digər elementlərdən fərqli olaraq hidrogen atomunun əsil element analoqları yoxdur, və bu səbəbdən o, dövrü sistemdə xüsusi müvqeyə malikdir. Hidrogenin xüsusi müvqeyi onun xassələrinin ayrıca olaraq öyrənilməsinə labüd edir. Hidrogen yəni "sudağuran" deməkdir. Onun üç təbii izotopu məlumdur - protium ${}^1_1H(p+e)$ - 99,984%, deuterium ${}^2_1H(p+n+e)$ (D) - 0,16%, tritium ${}^3_1H(p+2n+e)$ - 10⁻¹⁰ %. Tritium radioaktiv element olub, yarım-parçalanma dövrü $T_{1/2} = 12,26$ ildir. Hidrogen kainatın ən yayılmış elementidir. O, günəş, ulduz və başqa kosmik cisimlərin əsas tərkib hissəsini təşkil edir. Yer kürəsində hidrogenin kütlə payı ilə miqdarı 1%, atom payı ilə isə 95%-dir. Hidrogen, atmosferin yuxarı qatlarında atomar, yer qabırğında isə su şəklində rast gəlinir. Vulkan və təbii qazların tərkibinə də az miqdarda hidrogen daxil olur. Üzvi maddələrin əsas tərkib hissəsi olan hidrogen, canlı orqanizmlərin və onların çevrilmə məhsulu olan neft, daş kömür və təbii qazların tərkibinə daxil olur.

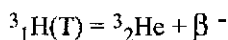
Hidrogenin təbii radioaktiv izotopu olan tritiumu, litiuma neytronlarla təsir etməklə alırlar:



Təbiətdə tritium atmosferin yuxarı qatlarında nüvə reaksiyaları nəticəsində alınır:



Tritium radioaktiv parçalanmaya məruz qalır:



Hidrogen yüksək temperaturda (4000°C-dən yuxarı) atomar şəkildə mövcud olur. Atomar hidrogen, molekulyar hidrogenin termiki dissosiasiya

siyasından, kimyəvi qarşılıqlı təsir, elektrik boşalması, ultrabənövşəyi şüalanma nəticəsində alınə bilər. Atomar hidrogen, xüsusən də alınma anında çox fəaldır. Aşağı təzyiqlərdə qaz halında hidrogəndən yüksek gərginlikli elektrik boşalması keçirdikdə, hidrogen molekulları dissosiasiyaya uğrayır, ionlaşır və rekombinasiya edərək plazmaya çevrilir. Plazmanın spektroskopik analizi onun tərkibində H, H⁺, H₂⁺ və H₃⁺ hissəciklərinin müəyyən oluna biləcək miqdarlarının mövcudluğunu sübut edir. Sərbəst hidrogen kationu, yəni proton üçün yük : radius nisbəti çox böyük olduğundan o, qüvvətli Lyuis turşusudur və buna görə də H⁺ qaz fazada başqa molekul və atomlarla asanlıqla birləşir. Belə ki, proton He ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq HeH⁺ hissəciyini əmələ gətirir. Kondensləşmiş fazada H⁺ həmişə Lyuis əsası ilə tarazlıqda olub, bir Lyuis əsasından digərinə keçmək qabiliyyətinə malik olur. H₂⁺ və H₃⁺ kationları qaz fazasında ani olaraq mövcud olur, məhlulda isə onlar məlum deyillər. H₃⁺ kationu Uran, Yupiter, Saturnun atmosferində və ulduzlararası boşluqlarda müəyyən edilmişdir. Spektroskopik dəlillərə əsasən H₃⁺(q) bərabər tərəfli üçbucaq formasına malikdir və bu ionda üçmərkəzli iki elektronlu rabitə növü mövcuddur. Hidrogen Yer atmosferində molekul, Günəş və ulduzlarda isə atomar şəkildə olur. Günəş və digər ulduzların kütləsinin təxminən yarısını təşkil edir. Beləliklə hidrogen kainatda ən çox yayılmış elementlərdən biridir. Yer kürəsi nisbətən zəif qravitasiya sahəsinə malik olduğundan, hidrogen Yer atmosferini tədricən tərk edərək kosmik boşluğa keçir. Buna baxmayaraq, hidrogen yer qabığı kütləsinin təxminən 1%-ni, onun atomları isə Yer qabığında olan atomların ümumi sayının 17%-ni təşkil edir. Hidrogenin izotopları deyterium nişanlanmış atomlar kimi müxtəlif maddələrin quruluşunun, kimyəvi reaksiyaların mexanizmlərinin öyrənilməsində geniş tətbiq edilir. Bioloji sistemlərdə deyteriumun hidrogen ilə əvəz edilməsi, proseslərin tarazlığını əhəmiyyətli dərəcədə dəyişə bilər. Bu dəyişiklik tritiumun tətbiqi zamanı özünü daha aydın biruzə verir.

Yer üzərində canlı həyatın əsasını təmin edən, ən vacib maddi amillərdən biri hidrogəndir. Canlı hüceyrələrin üzvi bünövrəsini təşkil edən altı element H, C, N, O, P, S (qeyri-metallar), həm insan, həm bitki və həm də heyvan orqanizmlərinin sabit tərkib hissəsidir. Orqanogen elementlərə aid olan bu elementlər içərisində hidrogenin rolu olduqca böyükdür. Əvvəla hidrogen, canlı orqanizmlər üçün elementar inşaat materiallarından biridir. Yer qabığının kütlə payı ilə yalnız 1%-ni təşkil edən hidrogen, insan orqanizminin kütlə payı ilə təxminən 8-10%-ni təşkil edir. Atomların sayı

etibarı ilə isə hidrogen, insan orqanizminin 63%-ni təşkil edir. Orqanizmi əmələ gətirən üzvi maddələrin – zülalların, karbohidratların, yağların, nuklein turşularının və s. birləşmələrin əsas tərkib hissələrindən biri hidrogendir. İnsan orqanizmində hidrogen atomlarının əsas hissəsi daxili mühiti təşkil edən suyun tərkib hissəsidir. Canlı hüceyrə kütləsinin isə təxminən 90%-i suyun payına düşür. Hüceyrə kimyası, hüceyrəvi sistemlərdə gedən proseslərdə həlledici kimi iştirak edən suyun fəaliyyətinə əsaslanır. Bioloji sistemlərdə su əvəzinə başqa maddənin iştirakı, bioloji sistemlərin və bütövlükdə üzvi canlı aləmin dəyişməsinə səbəb olardı. Hidrogenin canlı aləmdəki əsas mövqeyi təkcə biomaterial olmaqla bitmir, o eyni zamanda bioloji sistemlərdə həlledici rol ilə fərqlənir. Orqanizmin bioloji proseslərində hidrogen ötürülməsi canlı təbiətdə fundamental proseslərdən biridir. Zülalların zərif quruluşunun müəyyənləşdirilməsində hidrogen əlaqəsi mühüm rol oynayır. Hidrogen rabitəsinin iştirakı ilə mühüm həyatı əhəmiyyətə malik olan üzvi birləşmələrdə ikili və üçlü biokimyəvi quruluşlar meydana çıxır. DNT molekulalarının quruluşunda da hidrogen əlaqəsi aparıcı rolə malik olur. Belə ki, polimerin daxilində atomlar bir-biri ilə möhkəm kovalent əlaqələrin köməyi ilə bağlandığı halda, zəncirlər arasında zəif, lakin bioloji baxımdan çox böyük əhəmiyyət kəsb edən hidrogen əlaqələri mövcud olur. Hidrogen əlaqələrinin canlı aləmdə oynadığı mühüm rollardan biri, su molekulları arasındakı rabitələrin mövcudluğudur. Bu əlaqələrin hesabına su qaz halında deyil, Yer üzərində mövcud olduğu maye fazadadır. Planetimizin canlı aləminin təxminən yarısı su mühitində yaşayır. Quruda yaşayan canlıların və o cümlədən də insanın daxili mühiti əsasən sudan təşkil olunub.

Molekulyar hidrogenin toksikoloji xassələri yoxdur. Lakin o, eyni zamanda həyatın davam etməsi üçün heç bir əhəmiyyətə malik deyil. Canlılar sərbəst hidrogen mühitində boğulur.

Karbon. Müasir dövrdə məlum olan 30 p-elementindən beşi – C, N, O, P, S canlı aləmdə aparıcı rol daşdığından orqanogen elementlər adlanır. Yüngül elementlər sırasına daxil olan bu elementlər hidrogen ilə birlikdə Yer üzərində canlı materiyanın əsasını təşkil edir.

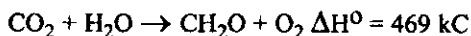
Orqanogen element olan karbonun nüvəsinin yükü 6, atom kütləsi 12,011-dir. Elektron quruluşu $1s^2 2s^2 2p^2$ kimidir. Karbonun iki təbii izotopu mövcuddur: ${}^{12}_6\text{C}$ (98,89%) və ${}^{13}_6\text{C}$ (1,11%). Radioaktiv izotopunun yarım parçalanma dövrü $T_{1/2} = 5570$ ildir. Bu isə yer kürəsinin yaşını təyin etməyi

mümkün edir. Yer qabırında karbon, bir sıra elementlərə nisbətən az yayılmışdır (kütlə payı ilə 0,14%). Buna baxmayaraq canlı və cansız təbiətdə onun rolu çox böyükdür. Belə ki canlı orqanizmlərin və bitki toxumalarının əsasını karbon təşkil edir. Canlı orqanizmlərin minilliklər ərzində parçalanması nəticəsində yer kürəsində daş kömür, neft, torf, təbii qaz yataqları yaranıb. Karbon eyni zamanda duzabənzər mineralların tərkibinə daxildir. Bunlar karbonat tipli süxurlardır: CaCO_3 - mərmər, əhəng daşı, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ - dolomit, FeCO_3 - sinderit və s. Qeyd etmək lazımdır ki, bir sıra karbonatlar üzvi mənşəlilərlər. Məsələn, təbaşir, əhəng daşı mikroskopik bahıqulaqlarının çevrilmə, mərcan rifləəri isə mikroskopik orqanizmlər olan, mərcanların həyat fəaliyyətinin məhsullarıdır. Karbon, karbon qazı şəklində atmosferin və bütün təbii suların tərkibinə daxil olur. Təbiətdə karbon bəsit maddələr şəklində də rast gəlinir. Bunlar karbonun allotropik şəkildəyişmələri olan - almaz, qrafit və karbindir.

İnsan orqanizminin kütlə payının 15-18% karbondur. Canlı orqanizmi təşkil edən bütün üzvi birləşmələr karbon atomlarının əmələ gətirdiyi molekullar əsasında qurulmuşdur. Buna görə də canlı orqanizmlərin başlıca və ən universal biogen tikinti materialı məhz karbondur. Karbon atomlarının öz aralarında davamlı kimyəvi əlaqələr əmələ gətirməsinə baxmayaraq, biokimyəvi proseslər zamanı onlar asanlıqla qırılır. Buna görə karbon bir sayılı orqanogen element sayılır. Qeyd etmək lazımdır ki, canlı təbiətin bünövrəsini, bitkilərin yaşıl yarpaqlarında gedən fotosintez prosesi təşkil edir. Bu proses karbon dioksid və suyun iştirakı ilə gətirdiyəndən karbon həyat elementi, karbon qazı isə «həyatın başlanğıcı» adlandırılır. Canlı aləmdə CO_2 -nin digər vacib rolu, Yerin istilik balansının saxlanmasıda həlledici əhəmiyyətə malik olmasıdır.

Karbon dioksid CO_2 bütün canlı orqanizmlər üçün xüsusi əvəzedilməz əhəmiyyətə malik olan birləşmədir. Böyük karbon ehtiyatı kimi mövcud olan karbon dioksid fotosintez prosesi nəticəsində bitkilərin yaşıl yarpaqlarında üzvi maddələrə çevrilərək, bitki mənşəli qida maddəsi kimi canlıların orqanizminə daxil olur. Digər tərəfdən canlı və bitki orqanizmlərinin tənəffüsü, çürümə prosesləri zamanı oksidləşdirici parçalanma prosesləri baş verir və bu zaman əmələ gələn CO_2 atmosfərə qaydır. Beləliklə, təbiətdə karbon qazının arasıkəsilməz dövrəni həyata keçir.

Bitkilər tərəfindən karbon dioksidinin assimilyasiya prosesini nəzərdən keçirək. Yaşıl bitkilərin hamısı havadan karbon qazını udaraq oksigen ayırırlar. Sadə halda bu reaksiyanı belə ifadə etmək olar:



Qeyd etmək lazımdır ki, reaksiya məhsulu formaldehid (CH_2O) yox, onun polimerləri olan qlükoza $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (və ya $(\text{CH}_2\text{O})_6$) makromolekulyar maddə olan nişastadır ($(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$). Nişasta, qlükozadan su molekulunun ayrılması ilə gedən təbii polikondensasiya prosesinin məhsuludur. Bitkiləri təşkil edən bütün maddələr ya birbaşa, və yaxud da dolayı yol ilə assimilyasiya edilmiş karbon qazından əmələ gəlir.

Belə sintez proseslərində bitkilər sudan torpaqdan alınmış azot, fosfor və digər elementlərin birləşmələrindən istifadə edirlər. Bitki orqanizmində baş verən çevrilmələr mürəkkəb ferment sistemlərinin təsiri altında gedir. Sintez olunmuş maddələr canlı orqanizmlərə daxil olur. Yer üzərindəki demək olar ki, bütün üzvi birləşmələr karbon qazının yaşıl bitkilər vasitəsilə assimilyasiya prosesinin nəticəsidir.

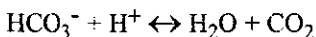
Karbon qazının assimilyasiyası endotermik prosesdir. Bir mol karbon dioksidin ekvivalent miqdarda qlükozaya çevrilməsi üçün 469 kC enerji sərf olunur. Aydındır ki, proseslərin gedişi üçün vacib olan enerji mənbəyi günəş şüalarıdır. Bu fotokimyəvi reaksiya xlorofilin təsiri ilə gedir. Xlorofil-tərkibində mənəvi saxlayan mürəkkəb tərkibli yaşıl rəngli üzvi maddədir. Xlorofil katalizator deyil, fotokimyəvi sensibilizatorudur. Onun köməyi ilə qəbul edilən şüa enerjisi kimyəvi reaksiyanın gedişi üçün vacib olan istilik enerjisinə çevrilir. Xlorofilin spektral nahiyədə udduğu işıq kvantının enerjisi 117 -120 kC -dur. Bir mol CO_2 -nin reduksiyası üçün 4 işıq kvantı tələb olunur. Xlorofil tərəfindən verilən enerji suyun atomar oksigen və hidrogenə parçalanmasına sərf olunur. Proses nəticəsində atomlar oksigen molekulyar oksigenə çevrildiyi halda, hidrogen atomları kimyəvi reaksiyalarda, müəyyən reaksiya məhsullarının reduksiyasında iştirak edir. Bu sintezlərdə müxtəlif üzvi maddələr ilə bağlı olan fosfat turşusu əhəmiyyətli rola malikdir.

Bitki orqanizmlərində endotermik reaksiyalar nəticəsində sintez olunmuş üzvi maddələr günəş enerjisinin böyük hissəsini özündə saxlayır. Bu maddələr canlılar və qismən də bitkilər tərəfindən oksidləşmə prosesində istifadə olunur. Belə oksidləşmə prosesləri havanın oksigeninin iştirakı ilə gedən tənəffüs prosesidir. Tənəffüs prosesinin nəticəsində bitkilər tərəfindən assimilyasiya olunmuş karbon, CO_2 şəklində geri qaytarılır. Enerjinin bir hissəsi bitki və canlı orqanizmlərində gedən həyati proseslərin gedişinə sərf olunur. Beləliklə, təbiətdə həm karbonun bioloji dövrə (CO_2 -dən başlayaraq müxtəlif üzvi formalardan keçərək yenidən CO_2 -yə çevrilmə prosesləri), digər

tərəfdən də enerjinin bioloji dövrünü baş verir. Ümumiyyətlə, Yer üzərindəki həyata, bitkilər tərəfindən günəş enerjisinin udulması prosesinin son nəticəsi kimyəvi baxmaq olar.

Canlı orqanizmlərdə oksidləşmə prosesləri nəticəsində fasiləsiz olaraq CO₂ əmələ gəlir. Bu proseslər nəticəsində əmələ gələn enerji həyat fəaliyyətini təmin edir. Canlı toxumalarda əmələ gələn karbon dioksid sintez olunduğu yerdən ağ ciyərdə tərəf yönələrək oradan ayrılır. Karbon dioksid də qan vasitəsilə daşınır. Lakin bu proses oksigenin qan ilə daşınma prosesinin əksinə yönəlmişdir.

Qanda karbon dioksid əsasən bikarbonat (hidrokarbonat) ionu HCO₃⁻ şəklində həll olur. Qan praktiki olaraq neytral olduğundan, yəni OH⁻ ionlarının daşıyıcısı olmadığından, əvvəlcə karbon dioksidin hidratlaşaraq karbonat turşusunun əmələ gəlmə prosesi gedir. Qanda bu reaksiya karbonat turşusu anhidrazası fermenti ilə sürətlənir. Sonra H₂CO₃ karbonat turşusu daha qələvi ehtiyatlarını saxlayan və hidrogen ionlarını qəbul etmə xassələrinə malik olan qan zülallarına H⁺ ionunu verir. Bu proses nəticəsində qanın pH göstəricisini qiyməti cüzi miqdarda dəyişir. Bu onunla izah edilir ki, CO₂ -nin udulması zamanı toxuma kapillyarlarında arterial qanın qismən turş oksihemoglobin, qismən qələvi venoz qanın hemoglobininə çevrilməsi baş verir. Ağ ciyərdə bu reaksiyalar əks istiqamətdə gedir. Təmiz havada əmələ gələn turş oksihemoglobinin təsiri altında reaksiya sola yönəlir:



Deməli hemoqlobin qələvi qan ehtiyatının əsas mənbəyidir. Qan təxminən 50%-ə qədər (həcmə) CO₂ həll edir. Normal halda karbon dioksidin miqdarı cüzi dəyişir. Əzələ fəaliyyəti nəticəsində CO₂ -nin miqdarı artır və buna görə də qanın pH-ı az da olsa böyüyür. Bunun nəticəsində tənəffüz orqanlarının işi avtomatik olaraq sürətlənir və nəticədə karbon qazı daha intensiv ayrılmağa başlayır.

Karbon dioksid toksin deyil, lakin nəfəs aldığımız havada onun parsial təzyiqi çox artarsa, onda kütlələrin təsiri qanununa əsasən, karbon qazının normal ayrılması zəifləyir. Ona görə də əvvəlcə tənqənəfəslik (3-4%), sonra baş ağrısı, ürəkgetmə, ürək döyüntülərinin kəskin surətdə artması (4-8%) və ölüm (10%) hadisəsi baş verir.

Karbon monoksid CO çox toksik birləşmədir. Onun orqanizmə olan təsiri, CO-nun qanın hemoqlobini ilə birləşərək, onu oksigen daşıyıcısı

fizioloji funksiyasından məhrum etməsinə əsaslanır (hemoqlobin oksigəni ağ ciyərdən digər orqanlara kapillyarlar vasitəsilə daşıyır). Həşəratlar hemoqlobinə malik olmadıqlarından, kifayət qədər oksigen saxlayan karbon monooksid mühitində yaşaya bilirlər.

Azot. Azot orqanogen elementlərdən biri olub, Yer üzərində canlı aləmin yaranmasında, təkamülündə və müəyyən həyat tərzinin yaranmasında xüsusi bir tarixi rol oynamışdır.

Dövri sistemin 15-ci (VA) qrup, p-blok elementi, ...2s² 2p³ elektron konfigurasiyalı azot, qrup üzrə analoqlarından fərqlənir. Onun koordinasiya ədədləri qrup üzrə analoqlarından kiçik qiymətlər alır. Onlardan fərqli olaraq, yalnız azot adi şəraitdə ikiatomlu molekullu şəkildə mövcud olur. Bu element yüksək elektromənfiyyəyə malikdir. Azot, qrupuna uyğun olaraq, zəif şəraitdə maksimal oksidləşmə dərəcəli (+5) birləşmələr əmələ gəlir. Ümumiyyətlə, azotun (-3) -dən (+5)-ə qədər bütün oksidləşmə dərəcələrinə uyğun gələn birləşmələri mövcuddur.

Molekulyar azot (diazot) N₂ havanın əsas tərkib hissəsi olduğundan, ona asanlıqla maye havanın fraksiyalı distilləsinə ayrılır. Azot təbiətdə təkə sərbəst halda deyil, kimyəvi birləşmələr - şoralar şəklində (NaNO₃, KNO₃, Ca(NO₃)₂) də geniş yayılmışdır.

Məlum oduğu kimi azot, bütün canlı orqanizmlərin tərkibinə çoxsaylı üzvi birləşmələr şəklində daxil olur. Belə maddələr sırasına zülallar, nuklein turşuları, bir sıra vitaminlər (B₁₂ 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, çürüməq 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 mənimsənən azotla zənginləşdirmək üçün əkilir.

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

Canlı və bitki orqanizmlərindəki bağlanmış azot, çürüntü halında yenidən torpağa qaydır. Çürümə prosesi dezaminləşdirici bakteriyaların təsiri ilə başlayır. Bu bakteriyalar zülal və başqa birləşmələrin azotunu ammoniyaya çevirir. Canlıların ifrazatının tərkibinə də azot daxil olur. Sidikdəki karbonat turşusunun törəməsi olan sidik cövhəri də (karbamid), ureaza fermenti hazırlayan bakteriyaların təsiri altında ammoniyaya çevrilir. Çevrilmiş ammaniyak nitri-filləşdirici bakteriyaların təsiri altında nitrat turşusuna o, isə öz növbəsində torpağın tərkibində olan əsaslarla qarşılıqlı təsirdə olaraq (məs. CaCO_3) nitratlarla yeni şoralara ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) 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 dövrənini təşkil edir. Azotun çevrilmə proseslərində başqa bakteriyalarla yanaşı denitrifikasişdirici bakteriyalar da iştirak edir. Onlar ammoniyakın 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 dövrənini təmin edir.

Məlum olduğu kimi biz, oksigen və bir neçə digər qazlar qarışığında ibarət olan, azot mühitində yaşayırıq. Azot həm kimyəvi və həm də fizioloji cəhətdən inertdir.

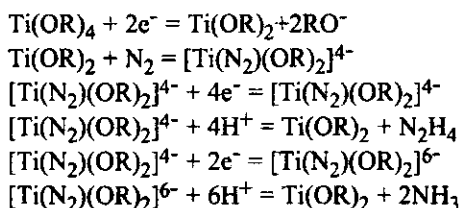
Onun bu xassəsi canlı aləm üçün çox əhəmiyyətlidir. Belə ki, azot kimyəvi inertliyi hesabına havanın tərkibindəki oksigeni ötəri istifadələrdən qoruyur və buna görə də canlıların tənəffüsü üçün vacib olan oksigenin qatılığı təmin olunur. Azotun fizioloji inertliyi onun qanda həll olmasının qarşısını alır. Əgər azot qanda həll olsa idi, onda tənəffüs prosesi və onunla əlaqədar olan bütün həyati proseslər daha müəkkəb olardı. Lakin yüksək təzyiqlərdə (2,0-2,5 atm.) azot qanda həll olur. Bu da insanı kesson xəstəliyinə düçar edir. Adətən bu xəstəliyə suyun dərin qatları altında fəaliyyət göstərən dalgıclarda rast gəlinir. Məhz buna görə də dalgıclar üçün oksigenin, yüksək təzyiqli şəraitində qanda həll olmayan qazlarla qarışığı hazırlanır.

Qeyd etmək lazımdır ki, azot karbondan fərqli olaraq, dağ süxurlarında toplanmur. Onun dövrənini 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 ($-\text{NH}_2$; $-\text{NHCN}$) olması müəyyənləşdirilmişdir. Venera atmosferində 2%-ə qədər sərbəst azotun olması haqda məlumatlar da vardır.

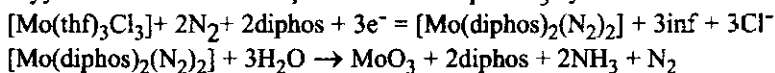
Alimlərin verdiyi məlumatlara əsasən yerin ilk atmosferini əsasən CO_2 , H_2 , CH_4 , NH_3 təşkil etmişdir. Sonralar yer atmosferində fəaliyyətə başlamış fotosintez prosesi nəticəsində sərbəst oksigen əmələ gəlmiş və onun NH_3 ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində sərbəst azot ayrılmışdır. Görkəmli alim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

Azotun bağlanması laboratoriya üsulları. Keçid elementlərinin molekulyar azotla davamlı komplekslərinin kəşfi, bu komplekslərdən istifadə edərək azotun bağlama üsullarının intensiv tədqiqi üçün təməl oldu. Belə üsullardan biri Ti(II) alkoksidlərinin azot ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrə əsaslanırdı. Bu birləşmələr ammonyak və ya hidrazinin əmələ gəlməsi ilə reduksiya olunurdu:



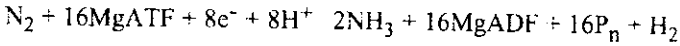
Qeyd etmək lazımdır ki, diazot komplekslərinin dəqiq tərkibi hələ ki, məlum deyil. Müəyyən şəraitdə ilkin maddələr qismən rəngəngərəsiyə oluna bilər. Əlbəttə ki, belə reaksiyalar Qaber üsulu ilə rəqabətdə iştirak edə bilməz. Lakin onlar azotun başqa birləşmələri, məsələn, hidrazin və ammonyak üzvi birləşmələrin sintezində istifadə oluna bilər.

Son zamanlara qədər diazot komplekslərinin ammonyakla çevrilmə üsulları üçün qüvvətli reduksiyaedicilər tələb olunurdu. Bu işə diazot komplekslərinin atmosfer azotu kimi az aktiv olması ilə əlaqədardır. Bu baxımdan diazotlu molibden və volframın fosfin kompleksləri xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Onlar turş mühitdə asanlıqla NH_3 ayırır:



Hər iki reaksiya normal atmosfer təzyiqində və otaq temperaturunda gedir. Birinci reaksiyada reduksiyaedici Qrinyar reaktividir. Bu reaksiyaların əhəmiyyəti ondadır ki, onlar təbii nitrogenaza kimi Mo mövcudluğunu sübut edir. Elə bu da sənaye miqyasında azotun fiksasiya prosesi üçün katalizatorların tapılmasına kömək edə bilər.

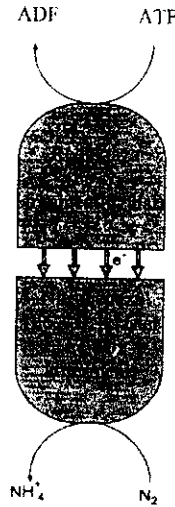
Azotun funksiyası (təsbit etmə). Məlum olduğu kimi azotun hidrogenlə qarşılıqlı təsiri üçün (NH_3 alınması) sət şərait tələb olunur (P, t, kat). Təbiətdə belə şəraitin yaranması mümkün deyil. Təbiətdə tamamilə başqa, çox zəif mexanizm əsas ında ammoniyak sintez olunur. Burada reduksiyaedici agent kimi ATF çıxış edir. Bu prosesi yarımreaksiyalar üsulu ilə aşağıda göstərildiyi kimi ifadə etmək olar:



Burada P_n qeyri-üzvi fosfoların ümumiləşdirilmiş qeydidir. Göstərilən proses əlbəttə ki, sənaye prosesi olan Qaber üsuluuna nisbətən az effektivdir. Bu onunla əlaqədardır ki, bioloji sistemlər hidrogenin alınmasına və özünün tərkib hissələrinin atmosfer oksigenindən qorumağa çox enerji sərf edir. Lakin bu prosesin vacib olan cəhətlərindən biri odur ki, proses normal təzyiq və orqanizm temperaturunda (Rhizobium tipli kök bakteriyaları və dəniz yosunları) gedir. Bu zaman azot molekulunun yüksək kimyəvi inertliyi problemi yəqin ki, həll olunmuş olur.

Azotun fiksasiyası mexanizminin detalları hələ ki, tam aydın deyil. Lakin müəyyən edilmişdir ki, bu prosesdə Fe-S və Mo-Fe-S klasterləri saxlayan zülallar iştirak edir. (şək. 22)

Bu prosesdə iştirak edən metal-saxlayan kofaktorları ayırmaq mümkün olmuş və qeyri-üzvi biokimyəçilər tərəfindən nitrogezanın aktiv mərkəzi üçün bir sıra modellər təklif edilmişdir. Bu sahədə böyük nailiyyətlər sırasına MoFe_7S_8 - kofaktorunun və onunla bərabər fəaliyyət göstərən tərkibində körpücük S atomları ilə birləşmiş iki

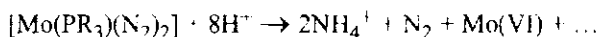


Şək. 22. ATF-in ADF-ə defosforilləşməsi ilə N_2 -nin NH_4^+ -ə reduksiyası arasındakı əlaqə

4Fe, 4S kubunu saxlayan «P»-klasterinin kristallaşdırılması və kristal quruluşunun öyrənilməsi olmuşdur.

Bu tip klasterlər elektron köçürülmə sistemlərində tez-tez rast gəlinir və belə reaksiyalarda klasterin həndəsi quruluşu demək olar ki, dəyişmir. Azotun reduksiyası gedən Mo-Fe-S klasterinin rentgen quruluş analizi göstərmişdir ki, onların tərkibində boşluqlar mövcuddur. Bu boşluqlara azot molekulu daxil olaraq reduksiya və protonlaşmaya məruz qalır. Qeyd olunan prosesin detalları demək olar ki, tam ayınlaşdırılmamışdır. Hətta N₂ molekulu doğrudan da göstərilən üsul ilə birləşib - birləşməməsi də tamamilə müəyyən edilməyib. Lakin aparılan tədqiqat işləri prosesin mexanizminin öyrənilməsi istiqamətində daim aparılır.

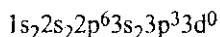
Qeyri-üzvi kimyada molekulyar azotlu komplekslər tez-tez rast gəlinir. Lakin bu birləşmələr öz quruluşlarına görə bioloji komplekslərdən çox fərqlənirlər. Buna baxmayaraq, qüvvətli turş mühitdə bəzi komplekslərin azot molekulu ammonium ionuna qədər reduksiya olur və protonlaşır.



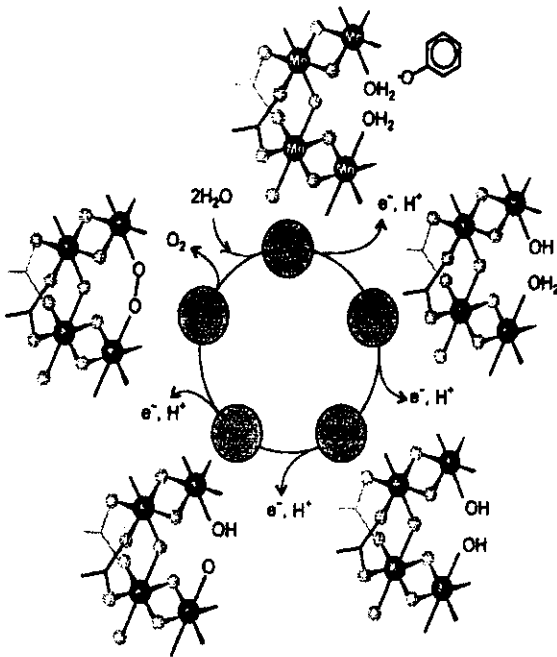
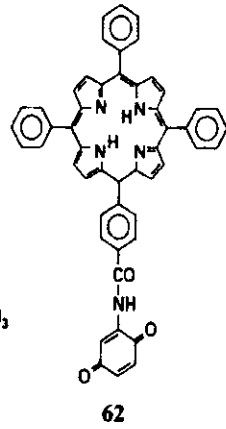
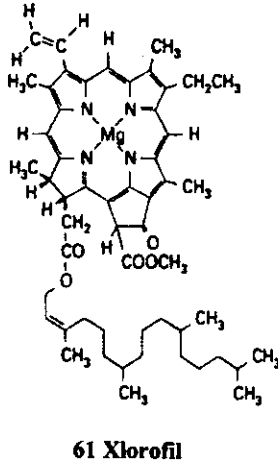
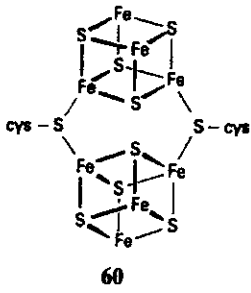
Beləliklə, nitrogenezanın molibden-dəmir-kükürd klasterli aktiv mərkəzi azotu NH₄⁺ ionuna qədər reduksiya edir. Azot kifayət qədər inert maddə olmasına baxmayaraq, bakteriyalar onu hətta otaq temperaturunda reduksiya etməyə qabildilər.

Fosfor. Fosforu 1669-cü ildə Hamburq əlkimyəçisi Hennind Brand kəşf etmişdir. Element kimi isə onu A.Lavuazye müəyyənləşdirilmişdir. Belə bir fərziyyə də var ki, fosfor ərəb əlkimyəçisi Alxid Bckil tərəfindən ilk dəfə kəşf olunmuşdur.

Fosfor yunanca "ışığı daşıyan" deməkdir. Fosfor III dövrün, 15 (VA) qrup elementidir. Elektron formulu və sxemi aşağıdakı kimidir:



Fosforun bir təbii izotopu ³¹₁₅P vardır. Süni izotoplarından ³²₁₅P (T_{1/2} = 14,2 s) əhəmiyyətlidir. Ondan nişanlanmış atom kimi müxtəlif reaksiyaların mexanizminin öyrənilməsində istifadə edilir. 15 (VA) qrupun ikinci tipik elementi olan fosfor, qeyri-metaldır. Özünün nisbi elektromənfililiyinə görə flüor, oksigen, xlor, azot və kükürddən geri qalır. Azotdan fosfora keçəndə



baş kvant ədədinin artması və bununla əlaqədar olaraq, elektron quruluşundakı dəyişikliklər, fosforun xassələrində müəyyən xüsusiyyətlərin meydana gəlməsini labüd edir. İlk növbədə qeyd etmək lazımdır ki, azotun birinci beş ionlaşma potensiallarının cəmi (266,8 V) olduğu halda, fosfor üçün bu ədəd 176,7 V bərabərdir. Bunun nəticəsi olaraq fosforun müsbət oksidləşmə dərəcələri, maksimal oksidləşmə dərəcəsi (+5) daxil olmaqla davamlıdır. Elə məhz buna görə də fosforun (+5)-dən kiçik oksidləşmə dərəcəli birləşmələri reduksiyaedici xassələr göstərir, (+5) oksidləşmə dərəcəli birləşmələri isə hez bir oksidləşdirici xassəyə malik deyillər. Bununla əlaqədar olaraq fosforun oksigenli birləşmələri azotun uyğun birləşmələrinə nisbətən davamlı, hidrogenli birləşmələri isə azotun hidrogenli törəmələrinə nisbətən qeyri-stabil olub, qüvvətli reduksiyaedicidirlər.

Digər tərəfdən fosforun valent imkanları vakant d-orbitalları hesabına azotdan daha genişdir. Fosfor atomunda s-elektronun 3d-orbitalına promotorlaşması nəticəsində 5 qoşalaönməmiş elektron əmələ gəlir və buna görə də fosfor atomu mübadilə mexanizmi ilə həmin sayda kovalent əlaqə yarada bilir. Bundan əlavə fosforun boş 3d-orbitalları donor-akseptor mexanizmi ilə də kovalent əlaqə (sp^3d - k.ə.5; sp^3d^2 - k.ə.6) yaratmaq imkanına malikdirlər. Fosfor üçün əlavə p -barlanmaya da imkan vardır. Bu zaman təkcə p-p yox, həm də p-d əlaqələr də yaranır. Bütün bunlara baxmayaraq fosfor üçün ən geniş yayılmış onun sp^3 hibrid vəziyyətindəki törəmələridir.

Fosfor üçün Si və S ilə horizontal analogiya mövcud olduğundan, onun üçün azotdan fərqli olaraq, homo- və heterozəncirli polimerlər xarakterdir. Bu, fosforun əmələ gətirdiyi bəsit maddələrin müxtəlif modifikasiyalarında özünü göstərir. Yer qabığının kütlə payı ilə 0,04%-ni fosfor təşkil edir. Azotdan fərqli olaraq fosfor təbiətdə yalnız birləşmələr şəklində rast gəlir.

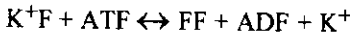
Fosforun əsas mineralları - $Ca_3(PO_4)_2$ - fosforit və $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$ (X = F, Cl, OH) - apatitlərdir. Sümük hidroksil apatitdən, diş minası hidroksil apatit və flüor apatitdən ibarətdir. Əzələlərin, beyin və s. orqanların tərkibinə də fosfor daxildir. İnsan orqanizmində 1%-ə qədər fosfor vardır.

Qeyd olunduğu kimi ağ fosfor, fosfin və üçvalentli fosfor törəmələrinin natamam oksidləşmə məhsulları canlı orqanizmlərə qüvvətli toksikoloji təsir göstərir. Əksinə olaraq fosfat turşusunun ionları və ya üzvi törəmələri (mürəkkəb efirler) neinki 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 dig fosfatlarıdır. Qanın tərkibinə bufer kimi hidrogen ionlarının qatılığını sabit saxlayan hidrokarbonatlarla yanaşı, natrium-hidrofosfat və natrium-dihidrofosfat daxil olur.

Fosfor üzvi birləşmələr zülalların, beyin və sinir hüceyrələrinin tərkibinə daxil olur. B₁ və B₂ vitaminlərinin törəmələri olan bəzi fermentlərin tərkibində, hüceyrələrdə gedən oksidləşmə proseslərində, əzələ yığılması zamanı və s., fosfor üzvi birləşmələrinin rolu əvəzənilməzdir. Fosfor-üzvi birləşmələr bir çox mübadilə proseslərində iştirak edir.



Ortofosfat turşusu orqanizmə mürəkkəb üzvi birləşmələr şəklində qida məhsulları ilə daxil olur. Fosforla daha zəngin olan qida məhsulları içərisində balıq, süd, qoz, 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.

Arsen. Arsen demək olar ki, bütün heyvani və bitki toxumlarının tərkibinə daxildir. Suda yaşayan canlılarda onun miqdarı quruda yaşayanlara nisbətən bir neçə dəfə çoxdur.

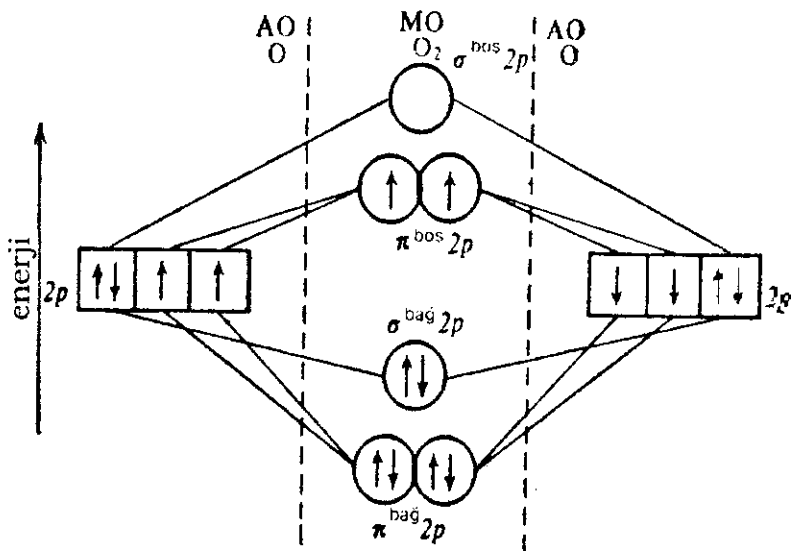
Arsenin canlı orqanizmlərdəki əsas fəaliyyət dairəsi zərərverici mikroblara qarşı orqanizmin mübarizə qabiliyyətini artırmaqdır. Belə bir fərziyyə mövcuddur ki, arsen inkişafın təkən verici elementlərindən biridir.

Arsen birləşmələri çox zəhərlidir. Fosfordan fərqli olaraq, arsen təkə As(III) vəziyyətində deyil. As(V) halında da insan orqanizminə qüvvətli toksikoloji təsir göstərir. Bu isə orqanizmdə As(V) birləşmələrinin As(III)-ə qədər asanlıqla reduksiya olunması ilə əlaqədardır. As(III) birləşmələri orqanizmə düşdükdə ilk növbədə qüvvətli ağrılarla müşayiət olunan qıcıqlayıcı və aşılama təsir göstərir. Sonradan isə böyrəklərdə (sidikdə qan və şəkər), qaraciyərdə, eləcə də qan damarlarında, gözlərdə, ürəkdə, beyində və s. yaralar (iltihablar) əmələ gətirir. Arsenin orqanizmdə bioloji rolu ətraflı öyrənilməyib.

Oksigen. Oksigen dövrü sistemin VIA (yarımuzun variantının 16-cı qrup) qrupunun ilk tipik elementidir. Elektron formulu $1s^2 2s^2 2p^4$ kimdir.

Oksigeni təmiz halda əvvəlcə İsveç alimi Kral Vilhelm Şeele (1772), sonra isə İngilis alimi Cozef Pristli (1774) HgO (II)-ni parçalamaqla almışlar. Oksigen turşu törədən mənasını verir. Bu ad ona A. Lavuazye (1774-1775) tərəfindən verilmişdir.

Oksigen üçün -2, -1, 0, +1, +2 (florla birləşmələrində) və +4 (ozonda) oksidləşmə dərəcələri xarakterikdir. Oksigen Yer qabığının kütlə payı ilə 47,0% və ya atom payı ilə 55%-ni təşkil edir. Havada 20,99% (həcmə), 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 mülumdur. Bu izotopların yarımlaşma dövrü ($T_{1/2}$) müvafiq olaraq 76,5 dəqiqə, 2,1 saniyə və 29,5 dəqiqədir. Havada sərbəst oksigen oldurunu Lavuazye ilk dəfə kəşf etmişdir. Yanma, tənəffüs prosesləri zamanı havanın tərkibinə külli miqdarda CO_2 daxil olur. Lakin havada bunlardan başqa su buxarı, toz şəkilində 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 qatlıq 25 km hündürlükdədir) O_3 rast gəlinir. Ozon günəşin ultra-



Şəh.23. Oksigen molekulumun MO üsuluna əsasən əmələ gəlməsi sxemi
 $(\sigma_s^{\text{bağ}})^2 (\sigma_s^{\text{bos}})^2 (\sigma_x^{\text{bağ}})^2 (\pi_y^{\text{bağ}})^2 (\pi_z^{\text{bağ}})^2 (\pi_x^{\text{bos}})^1 (\pi_z^{\text{bos}})^1 (\pi_y^{\text{bos}})^0$

bönövşəyi şüalarının təsiri ilə O₂-dən əmələ gəlir. Ozon təbəqəsi, yer küpəsi canlılarını günəşin şgəlargndan qoruyur.

Oksigen rəngsiz, iysiz qazdır, -210°C temperaturda əriyir, -183°C temperaturda qaynayır. Maye oksigen mavi rənglidir. Havadan azacıq ağırdır. 100 həcm suda 0°C temperaturda 4,9 həcm, 20°C temperaturda isə 3,1 həcm oksigen həll olur.

Oksigen molekulunun paramaqnit xassəsi (maye oksigen maqnitə cəzb olunur) onda tək spinli elektronlarının olmasını göstərir. Bunu valent əlaqəüsulu izah edə bilmədiyi halda; MO üsulu bu hadisəni tam izah edir (bax MO üsuluna).

Göründüyü kimi boşaldıcı (p_y^{boş})¹ və (p_z^{boş})¹ orbitallarında tək elektronlar yerləşir. Oksigen O₂ molekulunda 8 barlayıcı və 4 boşaldıcı elektron olduğundan əlaqənin tərtibi ikiyə bərabərdir. Oksigen molekulunun paramaqnit xassələrini, əlaqənin tərtibini nəzərə alsaq O₂ molekulunun quruluşunu aşargdakı struktur formulları ilə ifadə etmək olar:

Oksigen molekulunda əlaqənin tərtibi birdən artıq olduğu üçün atomlar arası məsafə 0,1207 nm (birqat əlaqənin uzunluğu 0,1480nm) bərabərdir. Oksigen molekulu zox davamlıdır, onun atomlara dissosiasiya enerjisi 494 kC/mol (O-O əlaqəsinin enerjisi 210 kC/mol). Atomlara dissosiasiya (O₂-nin fotolizi) yalnız 2000°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 böyük 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 ilı alınır. Yalnız helium, neon və arqonun oksigenli birləşmələri məlum deyil. Oksigen yüksək elektromənfiliyə malik olduğundan, o, flüor və flüorildər müstəsna olmaqla, bütün birləşmələrində mənfə oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Yəni kimyəvi reaksiyalar zamanı mole-

kulyar oksigen özünü oksidləşdirici kimi aparır, sərbəst oksigenin birləşmələrindən alınması isə onun oksidləşməsi ilə müşayət edilir. Həyəcanlanmamış vəziyyətdə oksigenin iki qoşalaşmamış elektronunun olması onun kovalentliyinin ikiyə bərabər olmasını təmin edir. Lakin oksigen ikinci dövr elementi olduğundan onun maksimal valentliyi dördüdür. Oksigen atomu sp , sp^2 və sp^3 hibrid vəziyyətində müvcud ola bilər.

Oksigenin biokimyəvi əhəmiyyəti əvəzənilməzdir. 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 - assimilyasiya baş verir. Bu zaman karbon qazı sərf olunur (udulur) və oksigen ayrılaraq atmosfərə 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 ya traxeya vasitəsilə udur. Suda yaşayan heyvanlar suda həll olan oksigeni xüsusi orqanları (qəlsəmə, bronxları) ilə birbaşa hüceyrə örtüyünə verirlər.

Ali heyvan orqanizmlərində oksigen qanın tərkibinə nüfuz edərək, hemoqlobinlə asan dissosiasiya edən oksohemoqlobin əmələ gətirir. Qan dövrəni zamanı bu birləşmə bədənin bütün orqanlarının kapilyar qan damarlarından keçərək oksigenin zəif parsial təzyiqini yaradır.

Bu şəraitdə oksohemoqlobin hemoqlobin və oksigenə dissosiasiya edir və ayrılmış oksigenin kapilyarların divarlarından toxumalara diffuziyası baş verir.

Qanın pigment maddəsi olan hemoqlobin ilə oksigen molekulu arasındakı əlaqə çox zəif olub, hemoqlobinin tərkibindəki dəmir ionunun köməyi ilə həyata keçirilir. 1q hemoqlobin 1,33ml oksigenlə bağlana bilər. 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 sərif olunur. Bunun müqabilində oksigenin regenerasiyası baş verməyəydi, 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 oksigen dövrəni karbonun dövrəni ilə sıx əlaqədadır.

Qeyd etmək vacibdir ki, oksigenin allotropik şəkildəyişməsi olan ozon və ən geniş yayılmış birləşməsi su öz həyatı əhəmiyyətinə görə oksigendən geri qalmır. Belə ki, O_3 atmosferin yuxarı qatlarında xüsusi təbəqə yaradaraq, ultrabənövşəyi şüaların güclü sclinin qarşısını qismən alaraq, planetimizin canlı aləmini bu şüaların məhvəddici 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 verməyərək, 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. Həyatı 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.

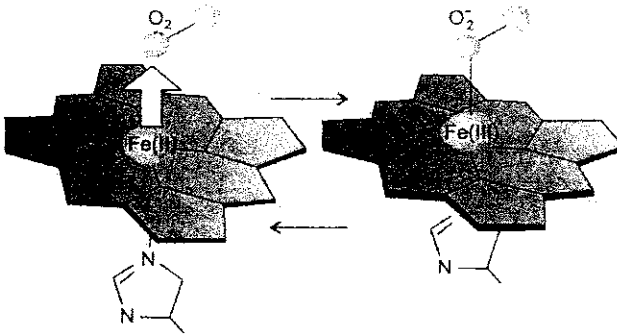
Oksigenin köçürülməsi və mühafizəsi. Molekulyar oksigenin iştirak etdiyi bioloji proseslər, kimyanın ən önəmli problemlərindən biridir. Belə ki, tənəffüs (udma) və fotosintez (ayrılma) bioloji oksidləşmə-reduksiya proseslərinin ən ümdə misalları sırasına daxildir. Aydınır ki, bu reaksiyalar elektron keçidi, atom keçidi və fotokimyəvi proseslər ilə müşayiət olunur. Təkamül prosesi nəticəsində oksigenin bağlanması və nəqli imkanlarına malik olan üç növ zülal meydana gəlmişdir. Onlara adətən oksigen

daşıyıcıları deyilir. Belə zülalların aktiv mərkəzi, orqanizmdən 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- ciyər və ya qəlsəmələrdən toxumalara oksigenini daşınmasıdır. Tənəffüs prosesi nəticəsində molekulyar oksigen karbon dioksidə CO_2 qədər reduksiya olunur. Onurğalı heyvanların orqanizmləri eyni zamanda oksigeni toplayaraq, onu 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.

Oksigen molekulu hemoqlobinin (hem) aktiv mərkəzinə birləşdikdə, Fe (II) ionu ona qarşı yönəlir və elektron keçidi baş verir. Bu zaman $Fe(II) \rightarrow Fe(III)$ qədər oksidləşir, oksigen molekulu isə O_2^- qədər reduksiya olunur. Qeyd edək ki, proses zamanı porfirin həlqəsinin histidin qalıqına (solda) tərəf əyilir. Lakin oksigeni birləşdirdikdən sonra o, yenidən müstəvi quruluşunu alır (sağda) (şək.24).

Mollyusk və atroaodlarda tapılmış oksigen daşıyıcısı olan hemosianinin

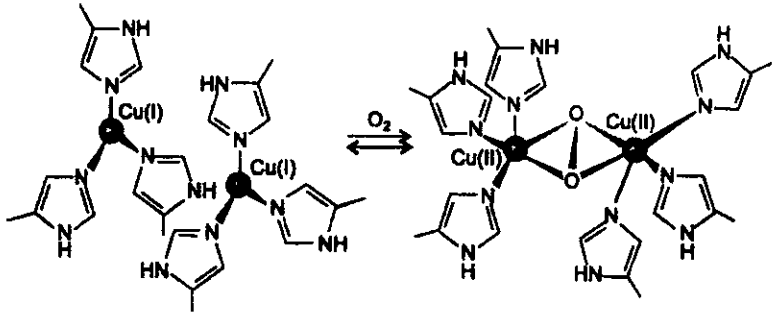


Şək. 24. Oksigen molekulu ilə hemoqlobinin (hem) aktiv mərkəzinin qarşılıqlı təsir.

quruluş fraqmenti 24 sayılı şəkildə əks olunmuşdur.

Burada oksigen molekulu birləşməsi zamanı Cu (I) ionun Cu (II)-yə qədər oksidləşməsi, oksigeni molekulu isə O_2^{2-} qədər reduksiya baş verir.

Dəniz qurdlarında müəyyən edilmiş oksigen daşıyıcısı rolunu oynayan.



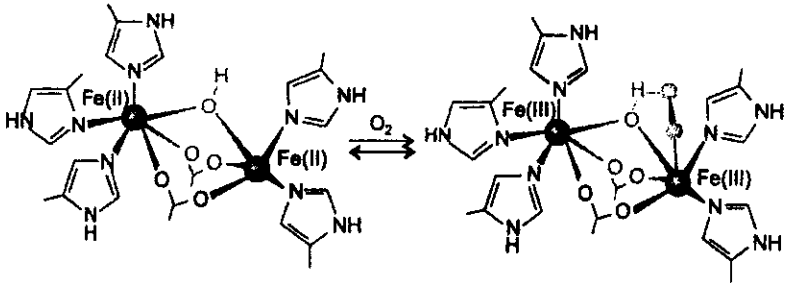
Şək.25. Oksigen köçürücüsü olan hemosianinin struktur fraqmenti.

hemeritrinin quruluş fraqmenti sayılı şəkildə verilmişdir. Burada oksigen molekulu birləşərək HO_2^- ionuna qədər reduksiya olunur, dəmir atomları isə $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$ istiqamətində oksidləşir (şək.25).

Hemoksianin (şək.24) adlanan başqa növ oksigen daşıyıcısı bir sıra ilbis (molyusk) və xərçəng tipli canlıların orqanizmində tapılmışdır. Burada oksigen molekulu bağlayan aktiv mərkəz, zülal molekulu ilə birləşmiş iki atom misdən ibarətdir. Oksigen molekulu iştirakı ilə gedən qarşılıqlı təsir burada $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(II)}$ və $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{2-}$ proseslərinin gedişinə səbəb olur.

Üçüncü növ oksigen daşıyıcısı hemeritrin (şək.26) adlanır və dəniz qurdlarının orqanizmində rast gəlinir. Hemetrinin aktiv mərkəzi hem makrotsikli ilə yox, zülal molekulu ilə birləşmiş bir-birinin yaxınlığında yerləşən iki Fe^{2+} ionundan ibarətdir. Burada oksigen molekulu hidroperoksid HO_2^- ionu şəklində bir ucu isə dəmir atomlarından biri ilə birləşir.

Maraqlı orasıdır ki, hemetrin saxlayan orqanizmlərdən bəziləri oksi-



Şək.26. Bir sıra dəniz qurdlarında aşkar edilmiş, oksigen köçürücüsü olan gemeritrinin quruluş fraqmenti. Reaksiya zamanı birləşən oksigen molekulu HO_2^- ionuna qədər reduksiya olunur, dəmir (II) isə Fe(III) -ə qədər oksidləşir.

genin toplanması və mühafizəsi üçün aktiv mərkəzin quruluşu ilə fərqlənən mioqlobindən istifadə edirlər.

Beləliklə, oksigen molekulu, hemoqlabin və dəmirporfirin fraqmentləri hemosiannində zülalın tərkibindəki mis ionlarına və eləcə də hemietrindəki zülallarla birləşmiş dəmir ionları ilə əlaqələnin.

Hemoqlabin və mioqlabin. Hemoqlabin (Hb) molekulunun spiralvari zülal hissəsi oksigen daşıyıcısı kimi mühüm rol oynayır. Spiralvari bu zülalın hər bir həlqəsi oksigen molekulu ilə dəmirporfirin fraqmentinə koordinasiyası zamanı baş verən hər bir deformasiyaya yay kimi təsir edir. Bu zaman zülal molekulu eyni zamanda yay kimi meydana çıxan gərginliyi, digər fraqmentlərə də ötürür. Nəticədə ikinci dəmirporfirin fraqmentinin oksigenə olan hərisliyi artır. Bu hadisə kooperativ effekt adlanır. Kooperativ effektin hesabına hemoqlabin oksigeni daha effektiv udur və ayırır. Beləliklə, oksigenin birləşdirmə prosesi təkcə aktiv mərkəz üzərində kompleks əmələgətirmə deyil, eyni zamanda zülalın quruluşunun dəyişməsidir.

Tərkibində Fe^{2+} ionu saxlayan aktiv mərkəz ilə oksigen molekulu arasında qarşılıqlı təsiri zamanı, oksigen qüvvətli - akseptor xassələrini biruzə verir. Məhz buna görə də bu tip xassələrə malik olan, digər liqandlar da hemoqlabin və mioqlabinin aktiv mərkəzləri ilə davamlı kimyəvi əlaqələr əmələ gətirmək qabiliyyətinə malikdirlər. Hal-hazırda NO, CO, CN, RNC⁻, N₃⁻ və SCN⁻ kimi liqandlarla əmələ gətirdikləri komplekslər öyrənilib. Bu komplekslərin hamısı çox davamlı olduqlarından hemoqlabinin oksigen daşıyıcısı funksiyasını tamamilə dəf edə və canlı orqanizmin ölümünə səbəb ola bilər.

Hemoqlabinin peptid zənciri çox böyük əhəmiyyətə malikdir. Sərbəst hem, yəni polipeptidsiz porfirinlə dəmir (II) kompleksi molekulyar oksigenlə birtərəfli olaraq, dəmir (III) kompleksinə oksidləşir.

Fe(III) kompleksi körpücük quruluşlu oksigen atomu (63) daxil etdiyindən O₂ daşıyıcısı rolunu oynaya bilmir. Əgər hemoqlabin və mioqlobində aktiv mərkəzi əhatə və mühafizə edən polipeptid zənciri mövcud olmasa idi, onda bu tipli oksidləşdirici dimerləşmə (63) metalloporfinlərin bioloji funksiyası üçün məhvedici olardı.

Dezoksimioqlobinin, yəni mioqlobinin (M₆) oksigensiz forması sxematik olaraq 27 sayılı şəkildə göstərilmişdir. Sxemdən görüldüyü kimi polipeptid zənciri aktiv mərkəzi əhatə edir. Hemin yerləşdiyi zülal «cibi» qeyri-polyar yan qruplara (hidrofot) malik olan amin turşu qalıqlarından təşkil olunub. Bu

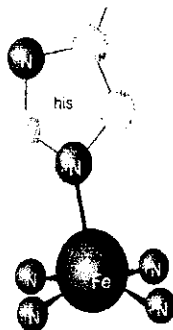
qruplar, aktiv mərkəzə böyük molekulların yaxınlaşmasına imkan vermir və Fe - O - O - Fe tipli körpüçüklü dimerlərin yaranmasını mümkünsüz edir. Hidrofob qruplar, eyni zamanda, həm ilə O₂ - nin qarşılıqlı təsiri nəticəsində yaranan ionların solvatlaşmasının qarşısını alır.

Nəticədə Fe(II) kompleksi uzun ömürlü olur və molekulyar oksigenin

Porfirin kompleksi



Şək.27. Mioqlobinin quruluş sxemi.
Spiralşəkilli polipeptid zənciri göstərilmişdir.

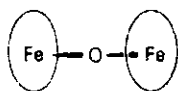


Şək.28. Mioqlobində dəmir atomunun koordinasiya əhatəsi.

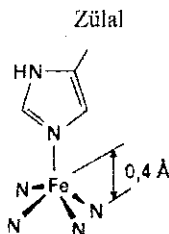
daşıyıcısı kimi fəaliyyət göstərir. Bu reaksiya zülal molekullarının reaksiya mühitini nə dərəcədə «nəzarət» altında saxlamasını əks etdirən tipik bir misaldır.

Disoksimioqlobin Fe(II)-nin yüksək spinli beşkoordinasiyalı kompleksidir. Bu kompleksdə beş koordinasiya yerlərindən dördünü porfirin həlqəsini donor təbiətli azot atomları tutur. Beşinci yer histidinın amidazol qalığına azotu tərəfindən tutulmuş olur və həmin yer hemı zülalı hissə ilə bağlayır (şək.28.).

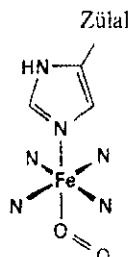
Fe(II)-nin bu tipli beşkoordinasiyalı kompleksləri həmişə yüksək spinli



63



64



65

olur. Fe^{2+} yüksəspinli ionu, porfirin tsiklinin mərkəzi boşluğundan böyük olduğu üçün, o porfirin müstəvisindən 0,04 nm yüksəkdə yerləşir (54). $Fe(II)$ -nin porfirinlərlə yüksəkspinli komplekslərində (hem daxil olmaqla) porfirin molekulları düz (müstəvi) deyillər. Aşağıspinli ionlar isə daha kiçik radiusa malik olduğundan porfirin boşluğunda asanlıqla yerləşir. Oksigen molekulu dəmir (II) ionunun əhatəsi altikoordinasiyalı vəziyyətə qədər dəyişdikdə, kompleks aşağıspinliyə çevrilir, $Fe(II)$ ionu kiçilir və porfirin tsiklinin boşluğuna yönəlir (65). Bu dəyişikliklər rentgen-struktur analiz üsulu ilə təsdiq edilmişdir.

Beləliklə qeyd etməliyik ki, hemoqlobin və mioqlobinin spiralvan zülal fraqmentləri O_2 ilə bağlandıqda kooperativ effekt yaradaraq, aktiv mərkəzləri oksidləşdirici dimerləşmədən mühafizə edir.

Kükürd. Hələ qədim zamanlardan məlum olan kükürdü XVIII əsrdə A.Lavuazye müstəqil element kimi təsdiq etdi. Kükürdün elektron formulu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^0$ kimidir.

Dövri sistemin VI qrupunun ikinci tipik elementi olan kükürd oksigendən bir sıra xüsusiyyətlərinə görə fərqlənir. Əvvəla kükürd III dövr elementi olduğundan onun boş 3d orbitalı mövcuddur ki, bu da 16-cı elementin valent və koordinasiya imkanlarını genişləndirir. Bununla əlaqədar olaraq kükürdün müsbət oksidləşmə dərəcələri artır və əlavə olaraq π -əlaqələrinin əmələ gəlməsi üçün şərait yaranır. Bundan başqa, 3d -orbitallarının iştirakı ilə hibrid vəziyyətlərinin miqdarı artır və nəticədə koordinasiya ədədləri böyüyür. 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 xarakterdir.

Kükürdün yer qabığında ümumi miqdarı kütləcə 5•10⁻² %-dir. Onun dörd təbii izotopu ^{32}S (95,084%), ^{33}S (0,74%), ^{34}S (4,16), ^{36}S (0,0112%) məlumdur. Süni surətdə kükürdün β -radioaktiv izotopları ^{31}S və ^{37}S alınmışdır. Təbiətdə kükürd həm sərbəst (Qara-qum səhrasında, Volqa boyunda, ABŞ, İtalyada, Yaponiyada), həm sulfidli birləşmələr - PbS (qalenit) - qurğuşun parıtsı, ZnS (sfalerit) - sink aldadıcısı, Cu_2S (mis parıtsı), FeS_2 (pirit), FeS (pirrotin), $CuFeS_2$ (xalkopirit) və həm də sulfat

duzları xəsusı ilə də kalsium, maqnezium sulfatları, BaSO_4 (barit) şəklində rast gəlinir. Azərbaycan respublikasında kükürd ZnS , CdS və s. birləşmələr şəklində tapılır. Kükügrdün 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 sulargının tərkibində sulfatlar şəklində kükürd vardır.

Kükürd canlı materiyada olan zülalların əvəzənilməz komponentlərindən biridir. O, makroelementlər sırasına daxil olaraq, insan orqanizminin 0,15-0,20%-in 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 kükürlü üzvi birləşmələr (xardalda) mövcuddur.

Bəzi bakteriyalar (thiospirillum) və yosunlar (Beqqiotoa) hidrogen sulfid kükürd qədər oksidləşdirərək, onu hüceyrələrdə toplayırlar (~25%-ə qədər).

Hidrogensulfidin 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 sulfidə zəhərlənmiş zonaya düşdükdə məhv olurlar. Burada oksigen çatışmamazlığı olduğundan onlar çürüməyə məruz qəlmır 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.

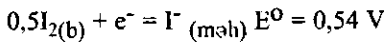
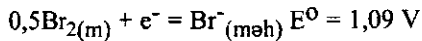
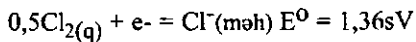
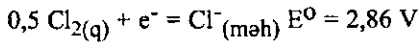
Tərkibində həll olmuş H_2S olan bir sıra təbii mineral sular və həmçinin müalicəvi xassələrə malik palçıqlar müxtəlif xəstəliklərin müalicəsində geniş tətbiq olur.

Bütün bunlarla bərabər kükürdün bir sıra birləşmələri insana zəhərləyici təsir göstərir. H_2S mərkəzi sinir sisteminə təsir edir. SO_2 ilə tənəffüs metahemoqlabinin əmələ gəlməsinə və bunun nəticəsində tənəffüs mərkəzinin

iflicinə səbəb olur. SO_3 –un təsiri insan orqanizminə SO_2 -yə uyğun gəlir.

VII A qrup elementləri. Dövrü sistemin 17-ci (VIIA) qrupu öz tərkibinə tipik elementlər olan flüor və xlorndan başqa brom və manqan yarımqrup elementlərini daxil edir. Tipik elementlər – flüor, xlor və brom yarımqrup elementlərinin xarici elektron təbəqələrinin tamamlanmasına 1 elektron çatmadığından bu elementlər tipik qeyri-metallardır. Flüor dövrü sistemin ən yüksək nisbi elektromənfiyyətə malik elementidir. Xlor və brom bu baxımdan azotla müqayisə olunduğu halda, yod elektromənfiyyətinə görə kükürdə yaxındır. VII A qrup elementləri halogenlər adlandırılır (duz əmələ gətirən) və bu işə 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 xarakterdir. 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 elektromənfiyyətə 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 müvcud olur. Yüksək elektromənfiyyətə malik olmaları səbəbindən və oktet quruluşunun tamamlanmasına doğru ycnələnmə imkanları bu elementlərin təkə 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 haqda mülahizələri onların standart redoks poten-

siallarının qiymətlərinə əsasən yürütmək olar:

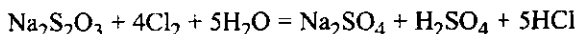


Standart redoks potensiallarının E^0 müqayisəsindən aydın görünür ki, flüordan yoda getdikcə oksidləşdirici xassələr zəifləyir, reduksiyaedici xassələr isə güclənir. Halogenlər öz aralarında halogenlərarası (interhalogenidlər) adlanan birləşmələr əmələ gətirirlər. Molekulyar quruluşlu halogenlərarası birləşmələr XY, XY₃, XY₅, XY₇ formuluna malikdirlər. Bu birləşmələrdə daha ağır və elektromənfiliiyi 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 uzun ömürlü izotopunun ²¹⁰At 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, CaF₂ 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 hidrosil qrupu tutur və buna görə də dişin mina təbəqəsinin möhkəmliyi kəskin surətdə azalaraq, dişin xarab olmasına – kariyese 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-ionunun miqdarı ~ 0,25% -dir. Xlor orqanizmdə baş verən biokimyəvi çevilmələrdə iştirak edərək bezi fermentləri aktivləşdirir. Xlor mikroorqanizmlərə güclü toksikoloji təsir göstərdiyindən, ondan təbətətdə, içməli suyun təmizlənməsində dizenfeksiyaedici maddə kimi istifadə edirlər. Xlorun artıq miqdarı tiosulfat ilə neytrallaşdırılır:



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 nisbətine 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 dağıcı təsir göstərir. Bu qüvvətli turşunun mədənin selikli qişə vəzlərinin köməyi ilə neytral qandan ayırma mexanizmi hələ də belli deyil. Xlor ionu qan plazmasının və şirəsinin tərkibinə daxil olan əsas aniondur.

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

Bromun KBr, NaBr, CaBr₂ kimi birləşmələri təbətətdə bir sıra xəstəliklərin, xüsusilə də əsəb sisteminin müalicəsində geniş tətbiq edilir. Brom eyni zamanda ürək, qan-damar, epilepsiya xəstəliklərinin, uzaq sürən yaraların müalicəsində də istifadə olunur.

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

Qeyd etmək lazımdır ki, dəniz yosunları dəniz suyunda az miqdarda

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 proseslərinə 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 etdiyindən onun spirtdə 5-10%-li məhlulundan təbətə dezinfeksiya edici maddə kimi istifadə edirlər. Bu məqsədlə yodun başqa birləşmələri də (yodoform CH_3I) tətbiq olunur. Artıq miqdarda yod buxarları tənəffüs yollarını qıcıqlandırır.

olmalarıdır. Metalların əsas hissəsi oksigenlə qarşılıqlı təsirdə olur. Lakin bu reaksiyaların termodinamiki baxımdan əmələ gəlmə ehtimalı və

Li	Be													
161	322													
Na	Mg											333		
108	144													
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga		
90	179	361	470	515	397	285	415	423	422	339	131	272		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	
80	165	420	593	763	659	661	650	558	473	285	112	237	301	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	P	Bi
79	185	434	619	792	851	778	790	689	585	368	61	181	185	219

Şək.30. Dövrü sistemin s-, p-, d-, f- blok metallarının buxarlanma entalpiyaları (kC/mol).

reaksiyaların sürəti çox müxtəlifdir. Belə ki, sezium hava ilə təmasda alışıb yarırsa, alüminium və dəmir kimi metallar həmin şəraitdə davamlıdır. Bu metallar adi şəraitdə oksidləşməyə qarşı davamlı olduqlarından geniş praktiki tətbiq sahələrinə malikdirlər. Göstərilən metalların davamlılığı onların səthinin passivləşdirici xassəyə malik nazik oksid təbəqəsinin yaranması ilə izah edilir. Metallar arasında kiçik bir qrup təşkil edən nəcib metallar (d- blokunun aşağı sağ tərəfində yerləşirlər), adi şəraitdə oksidlər əmələ gətirmir. Bu elementlər arasında – qızıl və platin geniş kütlələr arasında ən çox tanış olanlardır. d-Blokunun ortasında yerləşən elementlərin kimyəvi xassələri rəngarəngdir. Bu isə onların müxtəlif oksidləşmə dərəcələrində mövcud olma qabiliyyəti və çoxsaylı kompleks birləşmələr əmələ gətirməsi ilə əlaqədardır.

Ənənəvi olaraq, metalların kimyəvi xassələri dedikdə, onların əmələ gətirdiyi müxtəlif ion təbiətli birləşmələr və birmərkəzli komplekslər nəzərdən keçirilirdi. Lakin müxtəlif fiz-kimyəvi analiz üsullarının inkişafı ilə müəyyən edildi ki, əksər d-metallar metal-metal (M – M) əlaqəsi saxlayan çoxsaylı kimyəvi birləşmələr əmələ gətirirlər. Bu birləşmələrdə metal – metal əlaqəsinin uzunluğu, təmiz metallarda atomlar arasındakı məsafələrlə müqayisə oluna (bəzən bir az da qısa) bilər. Hal-hazırda M – M əlaqəli

birleşmələr – klasterlər, dövri sistemin hər bir bloku, xüsusən də d-elementləri üçün məlumdur.

Liqandların tipinə görə klaster birleşmələrinin təsnifatı 31 sayılı şəkildə verilmişdir. Bu təsnifatın bütün klaster növlərini daxil etməməsinə baxmayaraq, o, liqandların əsas növləri və əlaqənin təbiəti haqda məlumat təqdim edir. Məsələn, alkallitium birleşmələrində çox zaman metal klasterləri ilə ikielektronlu çoxmərkəzli əlaqələr yaradan alkil qrupları mövcud olur. d-Blokunun əvvəlində yerləşən metallar və lantanoidlərin klasterləri adətən Br⁻ tipli σ-donor xassəli liqandlar saxlayırlar. Bu liqandlar adətən, σ-

											EnHn klasterlər																	
Metal-üzvi klasterlər	Li	Be	π-donor liqandları ilə metal klasterləri										π-akseptor liqandları ilə metal klasterləri										B	C	N	O	F	Ne
	Na	Mg																					Al	Si	S		Cl	Ar
Suboksid klasterləri	K	Ca	Sr	Ti	V	Cr											Zn	Ga			Fe	Cu						
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo											Ag	Cd	In	Sn		Pb	Hg					
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W											Hg			Pd	Ir	Au						
	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt											Liqandsız klasterlər								

Şek.31. Klaster əmələ gətirən element sinfləri.

və π-donor əlaqələri hesabına azelektronlu metal atomlarının bir sıra aşağı enerjili orbitalarını doldura bilər. Əksinə olaraq, d-blokunun sağ tərəfində yerləşən çoxelektronlu elementlərin əmələ gətirdiyi klasterlər adətən CO tipli π-akseptor xassəli liqandlar daxil edir. Bu liqandlar metalın elektron sıxlığını qismən özünə tərəf çəkmiş olur. p-Elementlərinin bir hissəsi üçün klasterlərdə fərdi atomların valent təbəqələrinin liqandlar tərəfindən doldurulması tələb olunmur və onlar liqandsız klasterlər kimi mövcud ola bilərlər. Belə klasterlərə misal olaraq, Pb₅²⁻ və Sn₉⁴⁻ göstərmək olar.

Metalların kimyəvi xassələrinə müxtəlifliyinə baxmayaraq, hər bir blok elementləri müəyyən ümumi qanunauyğunluqlar göstərirlər. Bu qanunauyğunluqlar müxtəlif oksidləşmə dərəcəli elementlərin əmələ gətirdiyi birleşmələrin davamlılığında, komplekslərinin quruluşunda, metalların müxtəlif oksidləşmə dərəcəli halogenid və xalkogenidlərinin xarakterində özünü göstərir.

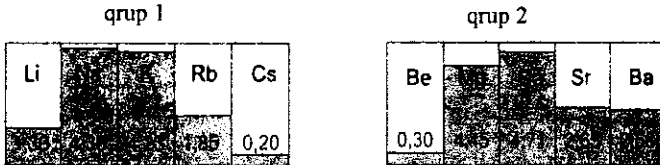
Burada biz əsasən biometallar sinfinə aid olan metalların xassələrini, əmələ gətirdikləri birleşmələri və onların bioloji proseslərdə rolunu nəzərdən keçirəcəyik.

Dövri sistemin s-blok metalları

Qələvi (IA, 1-ci qrup) və qələvi-torpaq (IIA, 2-ci qrup) metallarının kationları adətən minerallar şəklində və təbii su hövzələrində rast gəlinir. Onlar eyni zamanda bioloji mayelərin, məsələn qanın tərkib hissəsidirlər. Bu metal atomlarının valent elektronları nüvə ilə zəif bağlı olduğundan, onların ionlaşma enerjiləri və buxarlanma entalpiyaları kiçikdir (şək.30.). Məhz buna görə də bu metallar qüvvətli reduksiyaedici xassələrə malikdirlər: 1-ci qrupun bütün metalları, 2-ci qrupun isə kalsiumdan bariuma qədər bütün metalları su ilə fəal reaksiyaya girərək hidrogen ayırırlar. Bu metallardan litium, natrium, kalium və kalsium nisbətən ucuz olduqlarından, laboratoriyada və sənayedə susuz həlledicilərdə (məsələn, ammoniyakda) aparılan kimyəvi reaksiyalarda qüvvətli reduksiyaedici kimi tətbiq olunur. s-Elementləri üçün xarakter oksidləşmə dərəcəsi qrupun nömrəsi ilə üst-üstə (qələvi metallar üçün +1; qələvi-torpaq elementləri üçün +2) düşür.

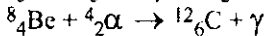
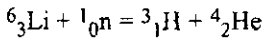
1950-ci illərə qədər qələvi metalların azsaylı sadə kompleks birləşmələri məlum idi. Tərkibində sərt donor atomları (oksigen, azot) saxlayan polidentat liqandların sintezi, IA vəIIA qrup elementlərinin bir çox komplekslərinin kəşfinə səbəb oldu. Müəyyən edildi ki, susuz və havasız şəraitdə bu elementlərin mənfi oksidləşmə dərəcəli birləşmələrini də almaq mümkündür (məsələn, Na⁻ natrid ionu saxlayan birləşmələr).

Yer qabığında 1-ci və 2-ci qrup elementlərinin yayılması kalsium,



Şək. 32. 1-ci və 2-ci qrup elementlərinin yer qabığında yayılması.

natrium, maqnezium və kalium sırasında geniş intervalda dəyişir (şək.31.). Litium və berilliumun az yayılması təbiətdə baş verən nüvə sintezinin nəticəsidir:



Litium və berillium xüsusi bioloji əhəmiyyətə malik deyillər. Yalnız

qeyd edək ki, litium və maqnezium arasında olan diaqonal oxşarlıq, litium ionlarının bütün membranlardan asanlıqla keçmə qabiliyyəti, Li^+ və Mg^{2+} ionları arasında maqneziumun bağlanma mərkəzləri uğrunda rəqabətin mövcud olmasını ehtimal etməyə imkan verir.

Dövri sistemdə dəmirdən sonra gələn, ağır qələvi və qələvi-torpaq metallarının az miqdarda yayılması isə elementlərin nüvəsində əlaqə enerjisinin kiçilməsi ilə əlaqədardır. Bu metalların hamısının qüvvətli reduksiyaedici xassələrə malik olması, onların minerallardan alınması üçün bahalı texnologiyaların tətbiq edilməsinə səbəb olmuşdur: duz ərintilərinin elektrolizi; yüksəktemperaturlu metallotermiya üsulları və s.

Qələvi və qələvi-torpaq metallarının standart elektrod potensiallarının qiymətləri, onların suyu oksidləşdirə bilmələrinə dəlalət edir (cədvəl. 24). Bu reaksiyalar çox sürətlə gedən ekzotermik proseslərdir. Natrium və ondan sonra gələn ağır analoqların su ilə qarşılıqlı təsiri zamanı ayrılan hidrogen alışıb yanır. Bu reaksiyaların fəallığı metalların aşağı ərime temperaturları ilə bağlıdır. Belə ki, ayrılan istilik hesabına metalın səthi ərilyir və metalın fəallığı artır. IIA qrup elementlərinə aid olan berillium və maqnezium sonrakı oksidləşmədən oksid təbəqəsinin köməyi ilə mühafizə olunmuş olur. Ona görə də onlar, hava və su mühitində oksidləşmirlər. Qələvi metalların standart elektrod potensiallarının qiymətləri təxminən eyni olub, -3 V yaxındır.

Dövri sistemin s-elementlərinin qruplarının nömrəsinə uyğun gələn oksidləşmə dərəcəli ionları kimyəvi baxımdan sərtdilər. Ona görə də onlar kiçik ölçülü, tərkibində donor xassəli sərt oksigen və azot atomu saxlayan liqandlarla kompleks birləşmələr (elektrostatik qarşılıqlı təsir hesabına) əmələ gətirirlər. Elementin əmələ gətirdiyi ionun ölçülərinin kiçikliyi və yükünün böyüklüyü komplekslərin davamlılığını yüksəldir. Buna görə də

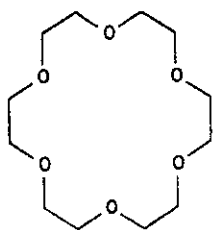
Cədvəl 25

s-Elementlərinin standart elektrod potensialları E^0 (V)

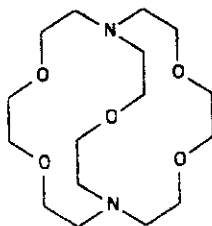
1-ci qrup		2-ci qrup	
Li	-3,04	Be	-1,97
Na	-2,71	Mg	-2,36
K	-2,94	Ca	-2,87
Rb	-2,92	Sr	-2,90
Cs	-3,06	Ba	-2,92

Be^{2+} və Mg^{2+} ionlarının sərt liqandlarla əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələr, digər s-elementlərinin komplekslərinə nisbətən çox davamlıdır. Belə komplekslərin inertliyi onların davamlığı ilə uyğundur. Doğrudan da, $\text{Be}^{2+}(\text{aq})$ və $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ ionları üçün məhlulda sadə kompleks əmələgətirmə sürəti toqquşmaların miqdarından çoxdur.

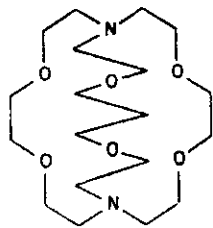
Xüsusi əhəmiyyətə IA qrup və IIA qrupun ağır element (kalsiumdan



66 18-kraun-6



67 2,2,1- kriptand



68 2,2,2- kriptand

bariuma qədər) kationlarının polidentat liqandlarla əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələr malikdirlər. Monodentat liqandlarla bu ionlar zəif əlaqələr ilə bağlanmışlar. Bu isə zəif elektrostatik qarşılıqlı təsir və kovalent əlaqə yaratmağa meylliliyin aşağı səviyyədə olması ilə əlaqədardır.

Bəzi bioloji liqandların Na^+ və ya K^+ , Mg^{2+} və ya Ca^{2+} ionlarını seçici olaraq bağlama qabiliyyəti mövcuddur. Onların bir çoxu kationları onların ölçülərinə əsasən təyin edərək, həmin ölçülərə uyğun boşluq təqdim edir. I və II qrupun eyni ölçülü elementləri üçün kompleksdə seçici bağlanma, həmin elementlərin yükündəki fərqi əsaslanır. Belə ki, xarici hidrofob hissəli liqandlar bilyüklü kationlara qarşı seçici və əksinə olaraq mənfə yüklənmiş liqandlar ikiyüklü kationlara qarşı yüksək seçicilik göstərir.

Son illər ərzində bir sıra makrotsiklik liqand böyük maraq doğurmuşdur. Bu liqandların kationları seçici olaraq bağlamaq qabiliyyəti çox yüksəkdir. Belə liqandlara aid olan tsiklik efirlər, kriptandlar və bir sıra təbii ionoforlar (bu birləşmələr ionları seçici olaraq bağlayır və onların membranlardan ötürülməsini təmin edir), əksər hallarda bir neçə quruluş növlü antibiotiklər və onların analoglarıdır.

Tsiklik efirlər və ya kraun efirlər (*crown* - ingilis dilində tac) tərkiblərində 3 - 12 oksigen atomu daxil edir və bəzi kationlarla adətən 1 : 1 nisbətində davamlı komplekslər (68) əmələ gətirir. Bu tsiklik efir

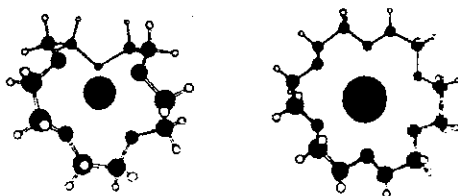
kompleksləri ikitərəflidir - hidrofily daxili və hidrofob xarici, eyni buna görə də onlar üzvi həlledicilərdə həll olurlar.

Kraun efirlərinin əmələ gətirdiyi komplekslərin davamsızlıq sabiti kationdan kationa getdikcə əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir. Bu işə kationun və kraun-efir boşluğunun nisbi ölçülərindən asılı olur. Qələvi metal kationları üçün ion radiusu ilə kraun-efirindəki oksigen atomlarının sayı arasındakı asılılıq sadədir ($\text{Li}^+(4)$, $\text{Na}^+(5)$, $\text{K}^+(6)$, $\text{Cs}^+(8)$). 33 sayılı şəkildə natrium kationunun kraun-efiri 15-kraun-5 və kaliumun kraun-efiri 18-kraun-6 -nın komplekslərinin fəza quruluşu verilmişdir.

Kompleksəmələgətirmə zamanı kationun hidrat əhatəsinin kraun-efirin oksigen atomları ilə əvəz edilməsi (öncədən liqandda konformasiyon dəyişikləri yaranır) baş verir. Xelat effekti davamlı kompleksin əmələ gəlməsi üçün şərait yaradır.

Aydın ki, metal liqand qarşılıqlı təsiri həlledicinin təbiətinə qarşı

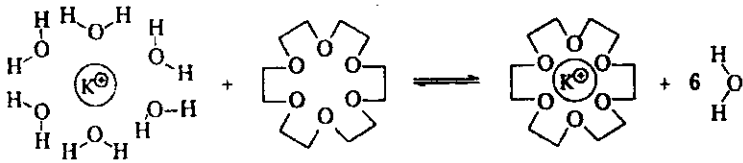
Şək.33. Natrium kationu - 15 kraun-5 (a) və kalium kationu - 18-kraun-6 (b) kompleksləri.



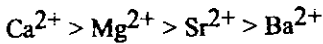
həssas olacaqdır. Kraun-efirin xarici tərəfinin hidrofobluğu onun komplekslərinin hidrofob həlledicilərdə həll olma qabiliyyətini təmin edir. Belə ki, uyğun kraun-efirin tətbiq edilməsi KMnO_4 -ün benzolda həll olmasını mümkün edir, bu işə bir sıra üzvi maddələrin miqdarı oksidləşməsi üçün tətbiq edilir. Bəzi böyük kraun-efirlər eyni zamanda iki kationu bağlaya bilər. Kraun efirləri susuz məhlullarda istənilən müddət ərzində mövcud olur.

Kationları bağlayan kriptandlar - makrobisiklik liqandlar olub, kraun-efirlərə nisbətən daha yüksək seçicilik göstərilir. Bisiklik kriptand liqandları (67, 68), hətta sulu mühitdə belə mövcud olan, daha davamlı komplekslər əmələ gətirir. Bu liqandlar metal ionlarına qarşı sterik seçiciliyə malikdirlər. Qeyd edilən seçiciliyi təmin edən faktorlar, kationların və onların yerləşdiyi boşluğun ölçüləridir. Kriptandın adına hər üç zəncirin tərkibindəki oksigen atomlarının sayı daxil (2,2,3-kriptand) olur.

IIA qrup kationları da kraun efirlər və kriptandlar ilə birləşmələr əmələ gətirir. Bu ionların daha davamlı kompleksləri yüklü polidentat liqandlarla qarşılıqlı təsir nəticəsində alınır. Belə birləşmələr analitik kimyada xüsusi

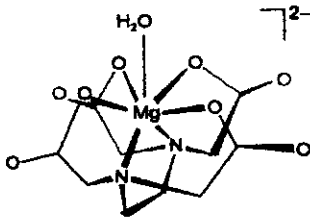


əhəmiyyətə malik olan, polidentat liqand - etilendiamintetraasetat ionu ilə ((-O₂C)₂NCH₂CH₂N(CO₂-)₂, edta) əmələ gələn kompleks birləşmələri misal göstərmək olar. Edta ilə əmələ gələn komplekslərin davamlılığı aşağıda göstərilən sırada dəyişir:

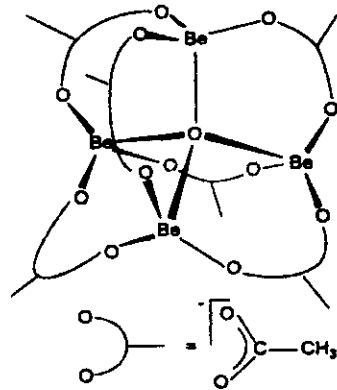


Mg²⁺ ionunun edta ilə əmələ gətirdiyi birləşmə bərk halda yeddi koordinasiyalıdır və bir koordinasiya yeri burada su molekulu tərəfindən tutulmuşdur (69). Kalsium bu tipli komplekslərdə liqandan asılı olaraq, yeddi və ya səkkiz koordinasiya ədədinə malik olur. Bu molekullarda bir və iki yer liqand kimi su molekulu tərəfindən tutulmuş olur. Kalsium və maqneziumun çoxsaylı kompleksləri təbiətdə rast gəlinir. Belə komplekslərə xlorofilli misal göstərmək olar.

Berillium birləşmələrində kimyəvi əlaqənin təbiəti, onunla bir qrupda



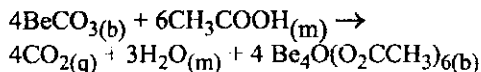
69 [Mg(OH₂)(edta)]²⁻



70 [Be₄O(O₂CCH₃)₆]

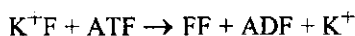
yerləşən qonşu elementlərdən fərqli olaraq kovalent xarakter daşıyır. Ona görə də onun adi liqandlar ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələr xeyli

davamlıdır. Məsələn, əsasi berillium asetatda (berillium oksiasetat $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6$) mərkəzi oksigen atomu berillium atomlarının tetraedrik əhatəsində yerləşir və bu dörd berillium atomu öz növbəsində körpüçük şəkilli asetat ionları ilə bağlanmış olur (70). Bu birləşmə berillium karbonat ilə asetat turşusu arasındakı qarşılıqlı təsir nəticəsində alınır.



Berillium oksiasetat – rəngsiz, molekulyar kristallik quruluşlu, asanlıqla süblimə edən birləşmədir. O, xloroformda yaxşı həll olur və buna görə həmin məhluldan yenidən kristallaşdırılaraq təmizlənir.

Qələvi metal ionlarının bioloji təsirinin mexanizmi tamamilə öyrənilmədiyindən bu sahədə aparılan tədqiqatlar öz aktuallığını itirməyib. IA qrup elementlərindən Na və K orqanizmin hər bir hüceyrəsinin həyat fəaliyyəti üçün əvəz edilməzdir. Bitkilər üçün natriumun əhəmiyyəti kaliuma nisbətən qat-qat azdır. Bitki fiziologiyasında kalium əsaslı rolə malik olduğundan yorğun torpaqlar kalium saxlayan kimyəvi gübrələr ilə işlənməlidir. İnsan orqanizmi üçün natriumun fizioloji rolu çox önəmlidir. Natrium hüceyrə xarici, K isə hüceyrədaxili ionlardır. Na və K ionları arasındakı bu cür paylanma sərbəst enerjinin daim sərf olunması hesabına tənzimlənir. Bu prosesi belə izah etmək olar. Fosfatoprotein (sərin ilə birləşmiş fosfat qrupu) kaliumla əmələ gətirdiyi birləşmə, natrium ilə birləşməsindən daha davamlıdır. KF kimi qeyd edilən bu birləşmə membrandan keçərək, hüceyrənin daxilinə nüfuz edir və burada adenzintrifosfat ilə qarşılıqlı təsir nəticəsində fosforilləşmə hesabına kalium ionundan azad olur.



Fosforilləşmiş fosfatoprotein (FF) natrium ionları ilə bağlanaraq membran vasitəsi ilə xaricə nüfuz edilir. Bu hadisə bir sıra kardioloji preparatlar ilə (qlükozidlər) zəiflədir. Na^+ və K^+ ionları sinir hüceyrələrinin membranları vasitəsi ilə sinir impulslarının ötürülməsini təmin edir. Bu isə bütün biokimyəvi proseslərin beyindən idarə olunmasının təminatını əsaslandırır. Orqanizmdə əsasən NaCl şəklində mövcud olan, natrium su mübadiləsinə, arterial təzyiqli, qanda pH – m lazımı həddini tənzimləyir.

Orqanizmdə turşu-əsas balansının tənzimlənməsində üzvi bufer sistemləri ilə yanaşı qeyri-üzvi buferlər də iştirak edir. Belə sistemlərə $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{NaH}_2\text{PO}_4$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$ və s misal göstərmək olar. Bufer sistemlər qanda və hüceyrəarası mayelərdə zəif əsasi mühit yaranmasını təmin edir. Duzlar orqanizmdə su – duz mübadiləsini tənzimləyərək, hüceyrə və hüceyrəarası mayelərdə lazımı osmotik təzyiqlə saxlayır və onlar arasında qidalı maddələrin və mübadilə məhsullarının miqrasiyası üçün şərait yaradır. Duzlar ferment, vitamin və hormonları aktivləşdirir.

Osmos, osmotik təzyiqlə və diffuziya prosesləri heyvani və bitki orqanizmləri üçün əvəzedilməz əhəmiyyətə malikdir. Hüceyrə protoplazması ideal yarımpəncirici sədd rolunu oynayır. Bu səddin köməyi ilə hüceyrənin daxilinə və ondan xaricə yalnız müəyyən maddələr nüfuz edə bilər. Yəni o, müəyyən maddələr üçün keçilməzdir. Məsələn, eritrositlərin divarları (qırmızı qan hissəcikləri) NaCl üçün keçilməz bir sədd olduğu halda, su, bu divarlardan hüceyrənin daxilinə asanlıqla nüfuz edir. Əgər eritrositlər, osmotik təzyiqlə hüceyrədaxili osmotik təzyiqlə böyük olan NaCl məhlulu içərisinə daxil edilərsə (hipertonik məhlul), onda su, hüceyrə daxilindən kənara diffuziya edir və hüceyrə sıxılır. Digər halda, osmotik təzyiqlə daxili təzyiqlə kiçik olan (hipotonik məhlul) sistemdə osmos hadisəsi əks istiqamətdə baş verir, yəni su hüceyrənin daxilinə nüfuz edərək onu şişirir. Hüceyrənin şişməsi, onun divarlarının partlayaraq, daxili mayenin ətraf mühitə dağılması prosesi baş verənə qədər davam edə bilər. İçərisində həll olan maddələrin tərkibindən asılı olmayaraq təzyiqlə tənzimləyən, osmotik təzyiqlə eyni olan iki məhlul izotonik və ya izoosmotik məhlullar adlandırılır. Tərkibində asılıqan şəkildə qırmızı qan kürecikləri – qan plazması mövcud olan qan mayesi, qırmızı qan küreciklərində və orqanizmin digər hüceyrələrinin tərkibindəki maye ilə izotonik məhlul təşkil edir. Terapevtik məqsədlər ilə bir sıra xəstəliklər zamanı orqanizmə müxtəlif məhlulların yeridilməsi vacib əməliyyatlardanır. Bu məhlulların osmotik təzyiqlə qan plazmasının osmotik təzyiqlə mütləq bərabər, yəni izotonik olmalıdır. İnsan orqanizmi mayələrinin osmotik təzyiqlə 0,86 %-li NaCl məhlulunun (fizioloji məhlul) təzyiqlə bərabərdir. Soyuqqanlı heyvan orqanizmlərinin hüceyrələri daha duru NaCl məhlulları ilə izotonikdir (qurbağalarda 0,6 %-li). Dəniz heyvanları orqanizminin məhlullarının osmotik təzyiqlə dəniz suyunun osmotik təzyiqlə ilə eynidir. Orqanizmdə osmotik təzyiqlə su və duz artıqlığını kənar edən böyrəklərin fəaliyyəti

hesabına tənzim edilir. Lakin yalnız tənzimlənmiş osmotik təzyiç orqanizmdəki proseslərin gedişində heç də ən əsas yeri tutmur. Duz mübiti müəyyən tərkibə malik olmalıdır. Belə ki, orqanizm mayesinə daxil olan ionların arasında müəyyən sabit nisbət mövcud olmalıdır. Əks halda həyat fəaliyyəti üçün vacib olan proseslərin normal işi pozular. Məsələn, kalium ilə zəngin olan qida məhsullarının qəbulu orqanizmin Na^+ ionlarına olan tələbatı artırır. Kalium və natrium ionları arasında antoqonizm mövcuddur. Belə ki, orqanizmdə kalium ionlarının fəaliyyəti Na^+ ionlarının fəaliyyətini heçə endirir.

Qeyd edək ki, atom və ion radiuslarının, ionlaşma entalpiyalarının, koordinasiya ədədlərinin, bioliquand molekullarında eyni atomlar ilə kimyəvi əlaqə yaratmaq meylinin yaxınlığı, elementlərin bioloji sistemlərdə əvəzetmə effektlərini gücləndirir. Bu tipli mübadilə, əvəz olunan elementin aktivliyinin həm gücləndirilməsi (sinergizm) və həm də zəiflədilməsinə (antoqonizm) səbəb ola bilər. Elementlərin sinergizmi və antoqonizmi hələ ki lazimi səviyyədə öyrənilməyib. Lakin bu problemin tədqiqi mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Bu işə elementlərin bioloji rolunun qiymətləndirilməsi və yeni dərman preparatlarının yaradılması nöqteyi-nəzərindən mühüm əhəmiyyətə malikdir.

Birinci qrupun s-elementləri oksigen atomları ilə kimyəvi əlaqələr yaratmağa meyillidirlər, ona görə də onlar məhlulda hidratlaşmış ionlar şəklində $\text{E}^+(\text{OH}_2)_x$ mövcud olurlar. Litium ilə natriumun oxşarlığı onların mübadiləsinə əsaslandırır və qeyd edək ki, onlar sinergist elementlərdirlər. Rubidium və sezium fiziki və kimyəvi xassələrinə görə kaliuma oxşar olduqlarından, orqanizmdə onların biri-birini əvəzetmə prosesləri gedə bilər.

İkinci qrupun s-elementləri biomolekulların tərkibinə fosfat, karbonat və karbon turşuları anionlarının oksigen atomları ilə bağlanaraq daxil olurlar.

Maqnezium orqanizmdə əsasən hüceyrədaxili element rolunda çıxış edir və burada zülal, nuklein turşuları ilə $\text{Mg} - \text{N}$ və $\text{Mg} - \text{O}$ əlaqələri vasitəsi ilə bağlanır. Mg^{2+} və Be^{2+} ionlarının fiz-kimyəvi xarakteristikalarının oxşarlığı onların bu birləşmələrdə qarşılıqlı əvəz olunma qabiliyyətini müəyyən edir. Ona görə də berillium ionları orqanizmə düşdükdə maqnezium saxlayan fermentlərin inqibitoru kimi çıxış edir. Məhz bu səbəbdən də verillium maqneziumun antoqonistidir. Əsasən sümük toxumalarının tərkib hissəsi olan kalsium, öz xassələrinə görə stronsium və bariuma yaxındır. Buna görə də bu ionlar sümük toxumalarında biri-birini əvəz etmək qabiliyyətinə malik olurlar. Bu zaman həm sinergizm və həm də antoqonizm halları müşahidə edilir.

Bundan əlavə Ca^{2+} ionları da Na^+ və K^+ ionlarına qarşı antoqonizm göstərir. Ürək və digər üzvlərin normal fəaliyyəti üçün müxtəlif antoqonist xassəli ionların digər ionlar ilə tarazlığı daim tənzimlənmişdir. Məsələn, natrium hüceyrə kolloidlərinin suyu mənimsəməsini gücləndirdiyi halda, kalsium ionları bu xassəni zəiflədir. Lakin müxtəlif ionların spesifik fəaliyyəti tam öyrənilməmişdir. Ehtimal var ki, müxtəlif ionlar biokatalizatorların, fermentlərin tərkibinə daxil olaraq, orqanizmin həyat fəaliyyətini tənzimləyir. Natrium və kaliumun orqanizmdə miqdarı təxminən eynidir. Lakin natrium orqanizmin maye hissəsinin tərkibinə əsasən NaCl və Na_2HPO_4 , NaHCO_3 şəklində daxil olaraq, mühitin pH-na təsir etdiyi halda, kalium hüceyrə komponentləri ilə (qırmızı qan kürecikləri) bağlanmış olur. Duzların əsəb və həzm sistemlərinin, özələlərin və başqa orqanların normal fəaliyyətində, qanın laxtalanmasında və s. proseslərdə əhəmiyyəti çox böyükdür. NaCl eyni zamanda həzm prosesində mədə şirəsinin ifraz edən vəzlərin fəaliyyətini gücləndirir, iştahı artırır, orqanizmdən böyrəklərlə sidik cövhərinin ayrılmasını və mədə şirəsində HCl -un əmələ gəlməsini təmin edir və s. Məhz buna görə də orqanizmə daim NaCl tələb olunur. Müəyyən olunub ki, bir adam gün ərzində təxminən 5 qrama qədər xöök duzu (NaCl) qəbul edir. Kalium xloridın sutkalıq norması 3 qram təşkil edir. Sonuncu orqanizmə qida məhsulları ilə daxil olur. Kalium ionlarının artıqlığı toksikoloji təsir etdiyi halda natrium ionlarının artıqlığı bir o qədər də zərər gətirmir. Lakin qeyd olunmalıdır ki, natrium ionlarının artıq miqdarı qan təzyiqinin artmasına, ürəyin döyünmə ritminin pozulmasına səbəb olur. Bu zərər, orqanizmə üçün vacib olan dozalardan xeyli çox NaCl qəbul etdikdə meydana çıxır.

Natrium birləşmələri tibbdə müxtəlif məqsədlər – izotonik və hipertonik məhlulların hazırlanması, NaHCO_3 – ün 0,5%-li məhlulları zökəm, konyuktivit, loringit və s. xəstəliklərin müalicəsi, NaNO_2 – nin 1% - li məhlulu qan damarlarının genişlənməsi və s. geniş tətbiq olunur. Kalium birləşmələri (KBr , KI) sinir sisteminin və özələ hüceyrələrinin işini tənzim edir. KMnO_4 tibbdə bakterisid, oksidləşdirici və dezodorasiyaedici kimi tətbiq olunur.

Litiumun fizioloji rolu natriumla oxşar olduğu halda, Rb və Cs – un fəaliyyəti kaliuma uyğun gəlir.

Kalsium ionları orqanizmə bitki mənşəli qida, su və süd məhsulları ilə daxil olur. Kalsium skeletin əmələ gəlməsində mühüm əhəmiyyətə malikdir. Bu proses D-vitamininin təsiri altında gedir. Kalsium ionlarının rolu qanın

laxtalanmasında çox böyükdür. Kalsium ionlarının çatışmamazlığı nəticəsində kiçik qan damarları nüfuz etmə prosesləri üçün açıq olur.

Canlı orqanizmlərdə maqnezium ionları kalsium ionlarının antoqonisti kimi çıxış edir.

Maqnezium bezi fermentlərin əsasən də karboksilazanın fəaliyyəti üçün əvəzəlməzdir. Xlorofilin tərkibinə daxil olduğundan, maqnezium bitki aləmində aparıcı rola malikdir.

Kalsium canlı orqanizmlərdə mühüm fizioloji proseslərin daşıyıcısıdır. İnsan orqanizminin ən çox yayılan metalı olan kalsium yaşlı adamın orqanizmində 1400 qrama (3%-ə) qədər olur. O əsasən $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 , CaF_2 şəklində toplanır. Kalsiumun az bir hissəsi biokimyəvi proseslərdə iştirak edir. Qan plazmasında 9-10 mq % miqdarında kalsium mövcud olur. Yaşlı adamın kalsiuma olan sutkalıq tələbatı 0,8-1,5 qramdır. Orqanizm tərəfindən kalsiumun mənimsənilməsi yağların, zülalların, fosforlu birləşmələrin və D-vitamininin miqdarından asılı olur.

Kalsium və maqnezium eyni zamanda hüceyrə divarlarının əmələ gəlməsində iştirak edir. Bu ionlar quruluş vahidlərini karboksil qrupu vasitəsilə bağlayır.

Müəyyən edilmişdir ki, Mg^{2+} ionları bir neçə ribosom subvahidlərini öz aralarında birləşdirir. $\text{C}_{\text{K}^+}/\text{C}_{\text{Mg}^{2+}}$ nisbətinin böyüməsi iri ribosomlar üzərində yerləşən uyğun RNT quruluşunda dəyişikliyə səbəb olur.

Ca^{2+} ionları əzələ zülalları olan aktin və miozinlə qarşılıqlı təsirdə olaraq, əzələlərin boşalma və yığılma proseslərində xüsusi rol oynayır.

Ca^{2+} ionunun ən vacib fizioloji rolu qanın laxtalanma prosesinin yüksəldilməsindədir. Buna görə də güclü qanaxmanın qarşısını almaq məqsədi ilə, cərrahiyyə əməliyyatlarından öncə xəstələrə CaCl_2 verilir. Qanın laxtalanma prosesinin tənzimlənməsi ən vacib fizioloji problemlərdən biridir.

Ca^{2+} ionları ilə K^+ və Na^+ ionları arasında antoqonozim mövcuddur. Belə ki, natrium ionları hüceyrə kolloidinin suyu udma prosesini gücləndirirsə, Ca^{2+} ionları həmin prosesi zəiflədir.

Kalsium orqanizmdə sinir toxumalarının normal oyanmasını təmin edir. O, orqanizmdə turşu-qələvi tarazlığının qorunmasında böyük əhəmiyyətə malikdir.

Stronsiumun fizioloji fəaliyyətin kalsiuma oxşardır. Barium çox toksik xassəli elementdir. Əgər təxminən 0,2 q barium duzu orqanizmə daxil olarsa, hadisə ölümlə nəticələnə bilər.

Bir sıra dəniz heyvanları dəniz suyundan stronsiumu böyük miqdarda mənimsəyir. ^{90}Sr radioaktiv izotopu kiçik dozalarda biologiya və tibbdə istifadə edilir.

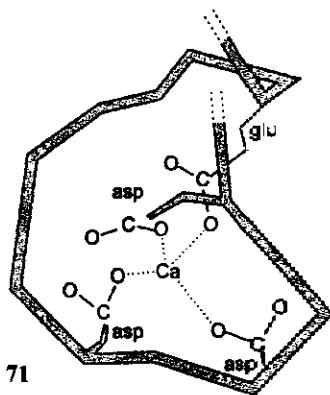
Kalsiumun ionları Ca^{2+} canlı orqanizmlərin bərk struktur biomateriallərinin əsas tərkib hissəsi olmaqla bərabər o eyni zamanda hormonların ayrılması və fəaliyyəti, əzələlərin yığılmasında, qanın laxtalanması və zülal strukturlarının stabilləşdirilməsi proseslərində mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Rengenstruktur və NMP spektroskopik tədqiqat üsullarının nəticələri göstərir ki, bu proseslər Ca^{2+} ionunun kalsiodulinə, tropinin-C və digər oxşar zülallarda birləşməsi zamanı meydana çıxan konformasion dəyişikliklər vasitəsi ilə nəzarət olunur ki, bu da sadalanan zülalların membran kanallarının və hüceyrə səthindəki reseptorların fəallaşmasında iştirakı ilə əlaqədardır.

Kalsium biokimyasının bir sıra xüsusiyyətləri onun oksigenin cod liqandına oxşarlığından və komplekslərinin mülayim labilliyi ilə əlaqədardır. Belə ki, kalsium ionu komplekslərinin labilliyi bir tərəfdən qələvi metal kompleksləri ilə d-elementlərinin labilliyi arasında yerləşməsi, digər tərəfdən isə kalsiumun daha yüngül analoqları olan berillium və maqnezium inert komplekslərindən asılıdır. Bütün bunları nəzərə alaraq, qeyd etmək vacibdir ki, əvvəla, kiçik selektivliyə malik olması ilə əlaqədar olaraq, kalsium ionu donor təbiətli oksigenli neytral liqandları bağlaya (su, karbonilli birləşmələr, spirtlər) bilir. İkinci odur ki, kalsium ionu qələvi metal ionları (Na, K) ilə oxşar olaraq, yüksək koordinasiya ədədlərinə və qanuna uyğun olmayan koordinasiya əhatəyə malik olur. Üçüncü, kalsium ionuna liqandların birləşməsi və onların parçalanma prosesləri çox böyük sürətlə gedir. Burada, birləşmə sürəti diffuziyanın sürəti ilə müəyyən edilirsə, parçalanma sürəti, əmələ gəlmiş komplekslərin davamlılığından asılıdır. Müqayisə üçün qeyd edək ki, Mg^{2+} ionunun koordinasiya əhatəsində su molekullarının mübadilə sürəti 105 s^{-1} olduğu halda, Ca^{2+} ionu üçün bu sürət 1000 dəfə çoxdur. Kalsium ionu üçün mübadilə reaksiyalarının sürətinin böyük qiymətləri və bununla bərabər yüksək həssaslığa malik olması, kalsium ionunun, xarici təsire ani cavabın alınması vacib bir faktor olan sistemlər üçün çox münasib olduğunu müəyyənləşdirir. Bu özünü membran kanallarının açılıb-bağlanması, əzələlərin yığılmasında, ion nəql proseslərinin tənzimlənməsində aydın biruzə verir.

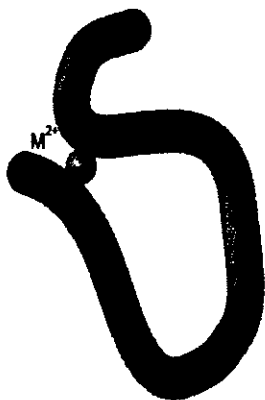
Kalsium ionu ilə bağlanmış zülallar, öz tərkibində ion zəncirinin karboksil qrupu sərt xassəli oksigen liqandı kimi fəaliyyət göstərərək,

asparagin və qlutamin turşularının çoxlu miqdarda qalıqlarını saxlayır. Rentgen-struktur analiz üsulu ilə Ca^{2+} ionunu daxil edən boşluqlardan birinin quruluşu öyrənilmişdir. Bu quruluşda kalsium ionu, təhrif edilmiş tetraedrin (qeyri-simmetrik) dörd karboksilat oksigeni ilə əlaqə yaratmış olur (71). Kalsium ionları bir çox hallarda «körpücük» rolunu oynayaraq, zülal molekullarının müxtəlif fraqmentlərini anion və ya karboksil qruplarına qarşı koordinasiya edərək birləşdirir (şək. 34.). Bu zaman polipeptid zəncirinin xüsusi konformasiyası meydana çıxır. Buna misal olaraq 63 sayılı quruluşu göstərmək olar. Burada polipeptid zəncirinin dönüşü, kalsium ionunun



71

dörd karboksil qrupunu koordinasiya etməsi üçün imkan yaradır. Nəticədə makromolekulun bir spiral hissəsindəki yan qrupların digər hissədəki ion qruplara nəzərən yer dəyişməsi, yəni dönüşü baş verir. Zülal molekullarının konformasiyasındakı dəyişikliklər, hüceyrələrin quruluş və həyat fəaliyyətini tənzimləyir və bu xüsusən də onların böyümə sürətinə və enerji mübadiləsinə öz təsirini göstərir.



Şək.34. Metal ionu, məsələn Ca^{2+} , zülalların polipeptid zəncirinin konformasiyasına əsaslı təsir göstərir.

s-Elementləri bir sıra metal-üzvi birləşmələr əmələ gətirir. Bu birləşmələr üzvi və qeyri - üzvi sintezdə tətbiq edilir. Onlar içərisində ən geniş yayılmışı Qrinyar reaktivi CH_3MgBr və metallitiumdur $Li_4(CH_3)_4$.

Bütün deyilənlərə əsasən qeyd etmək lazımdır ki, Ca^{2+} və Mg^{2+} ionları zülal molekullarının konformasiyasına və bununla əlaqədar olaraq, hüceyrələrin quruluş və həyat fəaliyyətinə təsir edir. Kalsium ionlarının əmələ gətirdiyi komplekslərin labilliyi struktur dəyişikliklərinin sürətləndirilmə imkanlarını təmin edir.

Dövri sistemin d-blok metalları

d-Blok elementlərinin əksəriyyəti IA və IIA qrup elementlərinə nisbətən çox bərkdir. Onların bu cəhəti və eləcə də havada oksidləşmə proseslərinin sürətinin kiçikliyi onların geniş tətbiq sahələrinin mövcudluğunu müəyyən etmişdir. Belə ki dəmir, mis, titan və onların bir sıra xəlitələri konstruksiya materiallarının hazırlanmasında geniş tətbiq edilir. d-Elementlərinin digər fərqləndirici cəhəti, onların müxtəlif oksidləşmə dərəcələrində mövcud olma qabiliyyətidir. d-Metalları geniş miqdarda kompleks və metal-üzvi birləşmələr əmələ gətirir. Bu elementlərin oksidləşmə dərəcələrinin geniş diapazonu, d-metallarının əksər bərk birləşmələrinin maraqlı elektron xüsusiyyətlərini, katalitik aktivliyini və eləcə də biokimyada onların çox incə və maraqlı rolunu izah edir. Keçid elementlərinin kimyası, əsasən komplekslər, metal-üzvi birləşmələr, lantanoid və aktinoidlər, biosistemlər ilə əlaqədar olan materiallarda öz əksini tapmışdır.

Keçid elementləri sırasında atomun sıra nömrəsi artdıqca onların atom ölçüləri kiçilir. Liqand sahəsinin təsiri nəticəsində bu qanunauyğunluq pozulur və ion radiuslarının sıra nömrəsindən asılılıq əyrilərində d^0 -ionları üçün aşağı spinli vəziyyətə uyğun minimumlar meydana çıxır. İon radiuslarının kiçilməsi daha davamlı komplekslərin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Davamlılığın artmasına liqand sahəsinin stabilizasiya enerjisi də təsir edir. d-Elektronları ilə liqandların -orbitalları arasında bağlanma dərəcəsinin artması d-blokunun sonuna tərəf (xüsusən də aşağı oksidləşmə dərəcələrində) ionların yumşaqlığını artırır.

Cədvəl 26

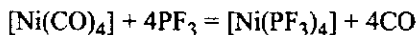
Keçid elementlərinin birinci ionlaşma enerjiləri (kC/mol)

	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB			IB	IIB
4 dövr	632	658	651	654	710	760	759	738	747	907
5 dövr	616	661	665	686	703	712	721	806	732	869
6 dövr	539	680	762	771	761	840	880	870	891	1099

Daha ağır keçid metalların reaksiyaya girmə qabiliyyəti nisbətən zəifdir. Lakin onlar maksimal oksidləşmə dərəcəsinə qədər daha asan oksidləşirlər. 4d- və 5d-blok elementlərin ionlaşma enerjiləri, altıncı dövrün keçid elementlərinə nisbətən biri-birinə daha yaxındır. Kimyəvi xassələrinə görə isə beşinci və altıncı dövrün keçid elementlərinin xassələri daha oxşardır. Elə bu səbəbdən də dördüncü dövr elementlərinin xassələri ayrı, beşinci və altıncı dövrün keçid elementlərinin xassələri isə ayrı öyrənilir. d-Blok elementlərinin birinci ionlaşma enerjiləri 26 sayılı cədvəldə verilmişdir.

Göründüyü kimi, dördüncü və beşinci dövr elementləri arasında fərq çox kiçikdir. 4f-yarımsəviyyəsinin dolması ionlaşma enerjisinin armasına və ölçülərin kiçilməsinə (lantanoid sıxlaşması) səbəb olur. Qeyd edək ki, lantanoid sıxlaşması nəticəsində altıncı dövrün IVB-VIIIB, IB, IIB qrup elementlərinin ölçüləri onların daha yüngül analogları (beşinci dövrün uyğun elementləri) ilə təxminən eynidir və bu elementlər daha çətin oksidləşirlər. Bu isə onların artan ionlaşma enerjiləri ilə uyğundur. Beləliklə, nisbətən kiçik ölçüləri, ağır nüvələrin mövcudluğu və onunla möhkəm birləşmiş olan elektronlar, bu elementləri sərbəst halda çox sıx olmalarını təmin edir (**Os = 22,5 q/sm³, **Ir=22,4q/sm³).

Lantanoid sıxlaşması hər zaman bu elementlərin reaksiya qabiliyyətinin kiçilməsinə səbəb olmur. Bu onunla əlaqədardır ki, onlarda d-orbitalarının π-əlaqələrinin əmələ gətirmə qabiliyyəti artmış olur. Məsələn Pt(II)-nin müstəvikvadrat və voframın (0) oktaedrik komplekslərinin əmələ gəlməsini göstərmək olar. Kompleks birləşmələrdə kompleksəmələgətiricinin aşağı oksidləşmə dərəcələri, onların tərkibində yüksək π - bağlanma qabiliyyətinə malik olan, fosfor triflüorid PF₃ kimi liqandların və ya sianid ionunun CN⁻ olması ilə stabilləşir. Məsələn Ni(0) kompleks birləşmələrini aşağıdakı kimi almaq olar:



Aşağı oksidləşmə dərəcəli birləşmələrə misal olaraq tiolentiolat liqandları və 22'-bipiridil ilə kompleks birləşmələri göstərmək olar. Bu birləşmələrdə metal (+1), (0) və hətta (-1) oksidləşmə dərəcələrində mövcud olur.

Qeyd edək ki, d-blok elementləri üçün sıranın əvvəlində və sonunda yerləşən elementlərin (Sc və Zn) oksidləşmə dərəcələri minimal, ortada yerləşən elementlər (Mn) üçün isə maksimal qiymətlər alır. d-Blokunun əvvə-

lində və sonunda yerləşən elementlər üçün aşağı oksidləşmə dərəcələrinin xarakter olması əlaqə yaratmaqda iştirak edən elektronların miqdarının azlığı (Sc, Ti) və ya əlaqə yaratmaqda iştirak etməyən d-elektronlarının çoxluğu (Cu, Zn) ilə əlaqədardır. d-Elektronlarının maksimal miqdarı d-orbitalarının enerjisini kiçildir yəni d-elektronlarının inertiliyi artmış olur. Keçid elementləri sırasının ilk elementləri d-elektronlarının iştirakı olmadan, demək olar ki əlaqə əmələ gətirmir. Belə ki, Sc(II) birləşmələri məlum deyil, Ti(IV) birləşmələri isə Ti(III) və Ti(II) birləşmələrinə nisbətən daha davamlıdır. Sıranın sonunda Zn üçün əksinə olaraq yeganə oksidləşmə dərəcəsi +2-dir. Nikel(II) birləşmələri Ni(III) birləşmələrinə nisbətən daha davamlıdır. Beləliklə, sıranın əvvəlindən Mn-a qədər yerləşən elementlər üçün davamlı birləşmələr elementlərin maksimal oksidləşmə dərəcəli (s- və d- elektronlarının cəmi; Ti(IV), V(V), Cr(VI), Mn(VII)) birləşmələridir. Sonrakı elementlər üçün isə (Fe, Co, Ni, Cu, Zn) tipik oksidləşmə dərəcələri (+ 2) və (+3)-dür.

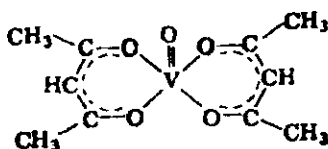
d-Elementləri üçün horizontal (üfq) oxşarlıq, şaquli oxşarlıqdan daha önəmlidir. Belə ki, manqan, dəmir, kobalt, nikel, mis, sinkin (+2) oksidləşmə dərəcəli ionları oxşar fiz-kimyəvi xarakteristikalara - yaxın ion radiusları, eyni tipli koordinasiya əhatəsi (4 - tetraedrik və ya kvadrat, 6 - oktaedrik) malikdirlər. Bu isə onların biri-birini qisəməən də olsa əvəzetmə qabiliyyətini və bioloji təsirdə paralelizmini izah edir. Müəyyən biokomplekslər şəklində (metallofermentlər daxil olmaqla) bütün bu ionlar, biosintez proseslərinin katalizatoru kimi maddələr mübadiləsinin tənzimlənməsində iştirak edirlər.

Bu ionların əksəriyyəti (sink müstəsna olmaqla) qanyaratma prosesinin stimulyatorudur. Bu prosesdə onların sinergizmi, qanın ferment sisteminin sintezinin müxtəlif mərhələlərində bu elementlərin iştirakı ilə bağlıdır. Bundan başqa, insan və ali heyvanların əksəriyyəti üçün oksigen daşıyıcısı rolunu ifa edən molekulların tərkibinə dəmir ionları daxil olur. Qurdlarda bu funksiyanın daşıyıcısı mis saxlayan zülallar, assidlərdə isə vanadium saxlayan zülallardır. Nikel, manqan, dəmir ionları canlı orqanizmlərdə biri-birini əvəz edərək, eyni tipli fermentativ çevrilmələrdə iştirak edirlər.

Beləliklə elementlərin fiz-kimyəvi xarakteristikaları və onların biokimyəvi təsirləri arasında yalnız fərdi asılılıq mövcud olduğundan bu elementlərin müxtəlif birləşmələrinin insan orqanizminə daxil olmasının nəticələrini müəyyən dərəcədə proqnozlaşdırmaq mümkündür. Buna baxmayaraq, Dövri sistem elementlərinin fiz-kimyəvi xarakteristikaları və onların canlı sistemlərdə yerinə yetirdiyi funksiyalar arasında sadə və ümumi asılılıq hələ ki, müəyyən edilməmişdir.

3d-Blok elementlərinin kimyəvi xassələrini nəzərdən keçirək. Bu elementlər üçün ən geniş yayılmış koordinasiya ədədləri 4 və 6-dır. Koordinasiya ədədlərinin digər qiymətləri nisbətən az rast gəlinir. Qrup nömrəsinə uyğun oksidləşmə dərəcəli elementlərin elektron quruluşu d^0 -konfigurasiyası (Sc(III) –dən Mn(VII) –yə qədər; Fe(VIII) məlum deyil) kimidir. d^0 -elektron quruluşuna malik olan metal ionları sərt turşulardır. Onların kompleks əmələ gətirmə qabiliyyəti çox kiçikdir. Bu elementlərin valent elektronları olmadığından reduksiyaedici ola bilmirlər. Oksidləşdirici xassələri isə sıra boyunca artır və turş mühətdə $Cr_2O_7^{2-}$ və MnO_4^- ionları üçün maksimal qiymətlər alır. Sc(III) ionu sulu mühətdə adi hidratlaşmış ion şəklində mövcud olur. Yüksək oksidləşmə dərəcələrinə malik olan elementlər Cr(VI) ıə Mn(VII) oksoanion əmələ gətirmə qabiliyyətinə malik olurlar. Bu elementlərin oksidləri suda pıss həll olur (TiO_2), oksoionları (VO_2^+ , VO_4^{3-}) isə amfoter xassəlidir.

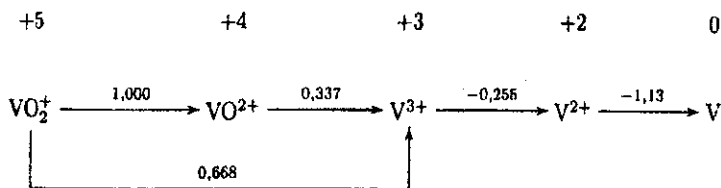
Skandium üçün birləşmələrində d^0 -elektron quruluşu yeganə mümkün olanıdır. Bu konfigurasiya titan üçün onun halogenidli $TiHal_4$ birləşmələrində, oksidində TiO_2 , flüorokompleksində $[TiF_6]^{2-}$ davamlıdır. Vanadium (V) ortovanadat ion VO_4^{3-} və polivanadat ionlar şəklində mövcud olur, pH-ın çox kiçik qiymətlərində məhlulda mövcud olan, əsas kation dioksovanadium (V) VO_2^+ kationudur. Vanadium (V) birləşmələri oksidləşdirici xassələrə malikdir. Bu səbəbdən onun başqa oksidləşmə dərəcəli birləşmələri də maraq doğurur. 5-ci qrupun ilk elementi olan vanadium bir neçə oksidləşmə dərəcəsi göstərir:



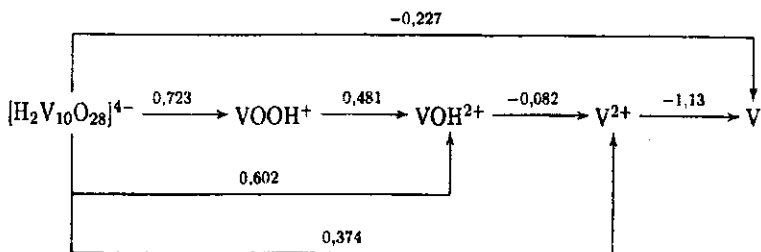
72

Vanadium üçün V(IV) və V(V) ən geniş yayılmış oksidləşmə dərəcələridir. Əsasən donor xassəli oksigen atomları və polyarlaşan liqandlar ilə koordinasiya olunur. Sadə V^{4+} və V^{5+} ionları məlum deyil. Vanadil ionu $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ və beşvalentli vanadium saxlayan müxtəlif polimer hissəciklər $[VO_3(OH)]^{2-}$, $[V_2O_6(OH)]^{3-}$, $[VO_2(OH)_2]^-$ tetraedrik quruluşa malik vanadat ionundan alınır.

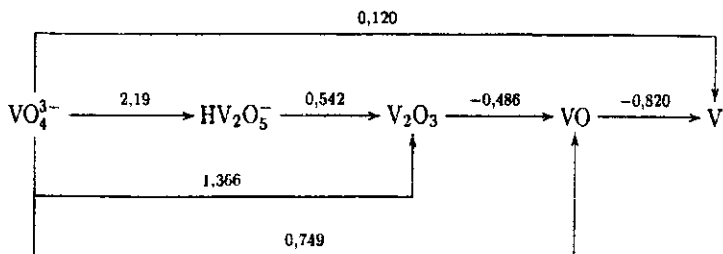
Turş mühit



Zəif turş mühit, pH təxminən 3,0-3,5



Qələvi mühit



Bu ion qüvvətli qələvi mühitdə ($\text{pH} > 12$) mövcud olur, pH -ın qiyməti 7-dən kiçik olduqda V_2O_5 şəklində çökür. Bütün $\text{V}(\text{V})$ hissəcikləri, görünür ki, pervanadat ionunun (VO_2^+) hidrosil körpüçükləri saxlayan beşkoordinasiyalı törəmələridir. $\text{V}(\text{IV})$ kompleksləri adətən vanadil ionu (VO^{2+}) saxlayır və kvadrat vəy tetraqonal piramida quruluşuna malik olur (məs., $[\text{VO}(\text{asas})_2]$). Bu, oksigen atomları ilə koordinasiya olunan xelat xassəli liqandlarla əmələ gələn komplekslərin steriokimyasının əsas xüsusiyyətlərini müəyyən edir: $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH}_2)_2]$. Bir sıra hallarda zəif donor xassəli qruplar altıncı vəziyyətdə koordinasiya olunur və

Vanadiumun kompleks birləşmələri

oksidləşmə dərəcəsi	3d-elektron konfigurasiyası	koordinasiya ədədi	həndəsi quruluş	misal
V(0)	d^5	6	oktaedr	$V(\text{dipy})_3$, $V(\text{CO})_6$
V(I)	d^4	6	oktaedr	$V(\text{dip}_3)^+$, $V(\text{CO})_4(\text{arəne})^+$
V(II)	d^3	6	oktaedr	$V(\text{OH}_2)_6^{2+}$, $V(\text{CN})_6^{4-}$
V(III)	d^2	4	tetraedr	$[\text{VCl}_4]^-$
V(III)	d^2	5	triqonal bipiramida	trans- $\{\text{VCl}_3[\text{S}(\text{CH}_3)_2]_2\}$
V(III)	d^2	6	oktaedr	$[\text{V}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
V(IV)	d^1	4	tetraedr	VCl_4
V(IV)	d^1	5	tetraqonal piramida	$\text{VO}(\text{asas})_2$ $[\text{VO}(\text{SCN})_4]^{2-}$
V(IV)	d^1	5	triqonal bipiramida	$\text{VOCl}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2$
V(IV)	d^1	6	oktaedr	$\text{VO}_2(\text{rutil})$, $\text{VO}(\text{asas})_2\text{py}$
V(IV)	d^1	8	dodekaedr	$[\text{VCl}_4(\text{diars})_2]$
V(V)	d^0	4	tetraedr	VOCl_3 , $[\text{VO}_4]^{3-}$ (vanadatlar)
V(V)	d^0	5	triqonal bipiramida	VF_5 , polimer vanadatlar
V(V)	d^0	6	oktaedr	VO_3 , turş vanadatlarda oktaedrik
V(-I)	$d^5s^1(?)$	6	oktaedr	$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$, $[\text{V}(\text{CN})_5\text{NO}]^{5-}$

Xromun kompleks birləşmələri

oksidləşmə dərəcəsi	3d-elektron konfigurasiyası	koordinasiya ədədi	həndəsi quruluş	misal
Cr(0)	$d5s^1(?)$	6	oktaedr	$Cr(CO)_6$, $Cr(dipy)_3$
Cr(I)	d^5	6	oktaedr	$[Cr(CN)_5NO]^{3-}$, $[Cr(dipy)_3]^+$
Cr(II)	d^4	6	oktaedr (pozulmuş)	$CrCl_2$, CrS , $[Cr(NCS)_6]^{4-}$ $[Cr(en)_3]^{2+}$
Cr(III)	d^3	6	oktaedr	$[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ $Cr(asas)_3$
Cr(IV)	d^2	4	tetraedr	Ba_2CrO_4
Cr(IV)	d^2	6	oktaedr	K_2CrF_6
Cr(V)	d^1	4	tetraedr	$[CrO_4]^{3-}$
Cr(V)	d^1	6	oktaedr	$[CrOCl_5]^{2-}$
Cr(VI)	d^0	4	tetraedr	$[CrO_4]^{2-}$ - CrO_2Cl_2 CrO_3

təhrif olunmuş oktaedrik quruluş əmələ gəlir: $[VO(asas)_2py]$, $[VO(asas)_2(imid)]$.

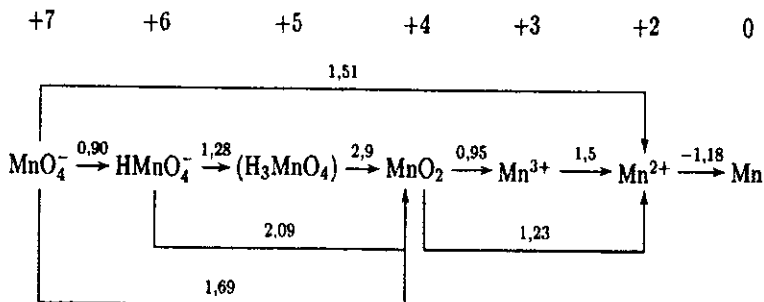
Xrom (VI) qüvvətli oksidləşdirici xassələr göstərir. Xrom və Cr(II) birləşmələri qüvvətli reduksiyaedici xassələrə malikdir. Cr(II) kationu asanlıqla alıb, kompleksmələəgətirmə və pis həlli olan duzlarını çökdürməklə stabiləşdirmək olar. Xromun ən davamlı oksidləşdirmə dərəcəsi +3-dür. Xrom (VI) birləşmələri turş mühitdə qüvvətli oksidləşdiricilərdir (dixromat ion $Cr_2O_7^{2-}$). Onların oksidləşdirici xassələri qələvi mühitdə (xromat ion CrO_4^{2-}) xeyli zəifləyir.

Sulu məhlullarda sadə ion şəklində yalnız Cr(II) və Cr(III) ionu mövcud olur. Cr(IV) və Cr(VI) asanlıqla disproporsionlaşaraq Cr(III) və Cr(VI) çevrilirlər. Maksimal oksidləşmə dərəcəsinə xrom oksohissəciklər şəklində mövcud olur: CrO_3 , $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , CrO_2F_2 və s.

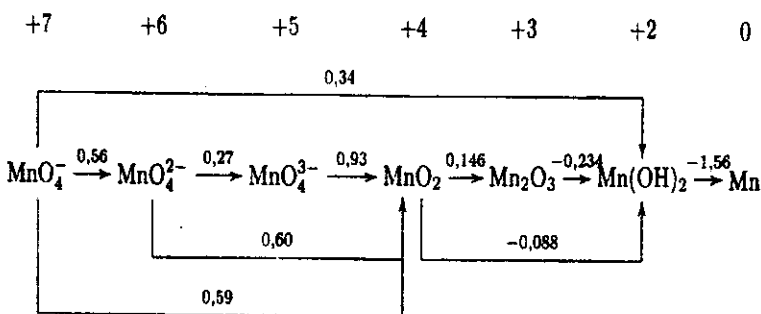
olmamasıdır. Mn(III) birləşmələri bir sıra hallarda qüvvətli oksidləşdirici xassələr göstərir, əks halda isə disproporsionlaşmaya məruz qalır.

Manqan birləşmələri üçün sulu məhlullar kimyası Mn(II) çərçivəsindədir. Son zamanlar Mn(III) komplekslərinin sulu məhlullarına dair bir sıra tədqiqat işləri haqqında ədəbiyyatda məlumatlar verilmişdir. Mn(II)

Turş mühit



Qələvi mühit



ionunun ondan sonra gələn ikivalentli metal ionlarına (Fe^{2+} , Cu^{2+}) nisbətən böyük ölçüyə malik olması və kristallik sahə ilə stabilizasiyanın yoxluğu (yüksək spinli d^5 konfigurasiyası) səbəbindən o, suda asanlıqla dissosiasiya edən $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ çox zəif komplekslər əmələ gətirir. Lakin etilendiamin, oksalat, Edta kimi xelat əmələ gətirici liqandlarla əmələ gələn kompleksləri məhluldan ayırmaq mümkün olmuşdur.

Mn(II) birləşmələri adətən oktaedrik quruluşdurlar: $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$, $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$. Mn(II)-nin koordinasiya ədədi 7-yə bərabər olan $[\text{MnEdta}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ və koordinasiya ədədi 5-ə bərabər olan $[\text{MnCl}_5]^{3-}$ kimi komeleks birləşmələri də alınmışdır. Bu maddələr Mn(asas)₂ nisbətən aşağı simmetriyaya malikdir. Bu isə onunla izah edilir ki, Mn(asas)₂ trimerləşərək oktaedrik koordinasiya yaradır. Mn(II)-nin bir sıra tetraedrik kompleksləri də məlumdur: $[\text{Mn}(\text{PH}_3\text{PO})_2\text{Br}_2]$ və $(\text{R}_4\text{E})_2[\text{MnHal}_4]$ (E = N, P, As). Bu komplekslər davamsız olduğundan suda çox tez dissosiasiya edirlər.

Cədvəl 29

Manqanın kompleks birləşmələri

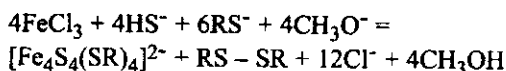
oksidləşmə dərəcəsi	3d-elektron konfigurasiyası	koordinasiya ədədi	həndəsi quruluş	misal
Mn(II)	?	4 və ya 6	kvadrat	$[\text{Mn}(\text{phatocyanin})]^{2-}$
Mn(-I)	?	5	triqonal bipiramida	$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$
Mn(-I)	?	4 və ya 6	kvadrat	$[\text{Mn}(\text{phtalocyanin})]^-$
Mn(0)	d^6s^1	6	oktaedr	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$
Mn(I)	d^6	6	oktaedr	$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{5-}$, $[\text{Mn}(\text{CNRI}_6)]^+$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$
Mn(II)	d^5	4	tetraedr	$[\text{MnCl}_4]^{2-}$
Mn(II)	d^5	4	tetraedr	$[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Mn(II)	d^5	6	oktaedr	$[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, $[\text{Mn}(\text{SCN})_6]^{4-}$
Mn(II)	d^5		?	$\{\text{Mn}[(\text{CH}_3)_5\text{dien}]\text{X}_2\}$
Mn(II)	d^5	7	NbF_7^{2-} quruluşlu	$[\text{MnEDTA}(\text{OH}_2)]^{2-}$
Mn(III)	d^4	6	oktaedr	$\text{Mn}(\text{asas})_3$, $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
Mn(IV)	d^3	6	oktaedr	MnO_2 , $[\text{MnCl}_6]^{2-}$
Mn(VII)	d^0	4	tetraedr	$[\text{MnO}_4]^-$, MnO_3F

Mn(III) kompleksləri arasında ən yaxşı öyrəniləni oktaedrik manqan asetatdır: $Mn(C_2H_3O_2) \cdot 2H_2O$. Bu komplekslər suda asanlıqla Mn(II)-yə qədər reduksiya olunurlar. Belə ehtimal olunur ki, liqandların təsiri olmadıqda bu ionların simmetriyası təhrif olunmuş oktaedr olmalıdır.

Dövri sistemin yarımuzun cədvəl formasında dəmir, rutenium və osmium ilə bir qrupda yerləşir. Digər sistemə görə isə, yəni dövri sistemin qısa variantında dəmir, kobalt və nikel ilə bərabər dəmir fəsiləsi elementlərini təşkil edir. Atom quruluş nəzəriyyəsinə əsasən, beş d-orbitalı və onlarda yerləşən on elektron nəzərə alınarsa, on qrup d-elementinin mövcudluğu labüddür. Bu baxımdan dəmir 8-ci qrup elementlərinə aid olub, $...3d^64s^2$ elektron konfigurasiyasına malikdir. d^5 -elektron konfigurasiyalı dəmir (+3) ionları kifayət qədər davamlıdır. Bu oksidləşmə dərəcəsinə uyğun olan komplekslərin əksəriyyəti yüksəkspinlidir. Az miqdar istisnalara $[Fe(CN)_6]^{3+}$, $[Fe(dipy)_3]^{3+}$ komplekslərini aid etmək olar. d^6 -elektron konfigurasiyası Fe(II) ionlarına uyğundur. Qüvvətli sahə yaradan liqandlar ilə oktaedrik komplekslərdə, mərkəzi atomun d^6 -konfigurasiyasında liqand sahəsi ilə stabiləşmə enerjisi ən yüksək qiymətlərə malik olur. Dəmir (II) nisbətən davamlı olmasına baxmayaraq, yumşaq reduksiyaedici. Fe(II) komplekslərinin əksəriyyəti $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(NO^+)(CN)_5]^{2-}$ və $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ istisna olmaqla, yüksəkspinlidir.

Fe(II) və Fe(III) kompleksləri sulu məhlullarda davamlı birləşmələr olub, liqanların təsiri olmadıqda oktaedrik quruluşa malik olurlar. Fe(II) və Fe(III) ionları əsasən oksigen və kükürd atomları ilə koordinasiya olunan liqandlarla kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Azot atomu ilə koordinasiya olunan liqandlarla komplekslər (xüsusən Fe(III) üçün) daha az rast gəlinir. Belə ki, Fe(III) üçün sadə aminatlar (ammakat məlumdur) məlum deyil. Lakin xelat əmələgətirici liqandlarla azot atomu (en, phen və s.) vasitəsi ilə koordinasiya baş tutur və Fe(II) asanlıqla Fe(III) qədər oksidləşən davamlı komplekslər əmələ gətirir. Fe(III) sulu məhlullarda ($pH > 3$) polimerləşir. $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ qüvvətli turş mühitdə mövcud olur. $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ daha zəif turşu xassələrinə malikdir.

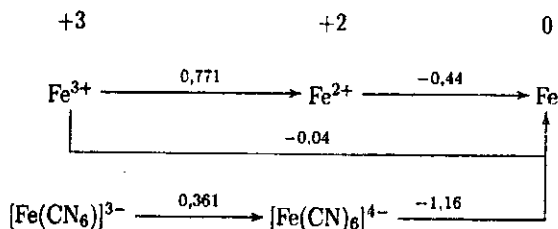
Dəmirin Fe – S əlaqələri saxlayan klaster təbiətli komplekslərinin tədqiqi çox böyük maraq doğurur. Bu onunla əlaqədardır ki, onlar elektron ötürülməsində iştirak edən fermentlərin tərkibinə daxil olur və azotun fiksasiyasında (zəbtində) iştirak edir. Belə model birləşmələrindən biri 4 saylı şəkildə əks olunmuşdur. Bu birləşmə asanlıqla havasız şəraitdə ilkin maddələrdən aşağıdakı reaksiya üzrə metanol mühitində alınır:



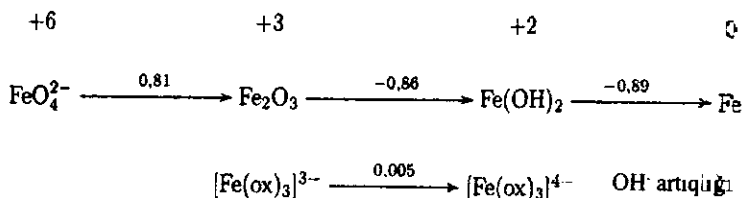
Reaksiyanın müxtəlif üzvi qrupların (R) iştirakı ilə getməsi, eləcə də reaksiya məhsullarının yüksək çıxımı, Fe_4S_4 karkas quruluşunun başqa mümkün olan qruplaşmalara nisbətən daha yüksək termodinamik davamlılığına dəlalət edir. Bu reaksiyada HS^- ionları sulfid liqandlarının mənbəyi, RS^- həm liqand və həm də reduksiyaedici, CH_3O^- isə əsas rolunda çıxış edir. Kubik quruluşa malik klaster Fe və S atomlarını əks tərəflərdə saxlayır, ona görə də S üç dəmir atomu üçün körpücük xarakteri daşıyır. Hər bir RS^- qrupu dəmir atomu yanında sonluq kimi yerləşir. Birelektronlu reduksiya prosesi zamanı klaster dəyişməz olaraq qalır və $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{3-}$ əmələ gətirir. Analoji klaster, elektron ötürücüsü olan, ferredoksin zülalının oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında iştirak edir.

Dəmir(II) kompleksləri içərisində xüsusi əhəmiyyətə malik olan hemoqlobindir. Hemoqlobin Fe(II)-nin qanın zülalı ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşməsidir. Hemoqlobinin hesabına insan və heyvan qanı vasitəsi ilə oksigenin mənimsənilməsi və bütün orqanlara daşınması baş verir. Bu prosesin məğzi hemoqlobin ilə oksigenin dönmə qarşılıqlı təsiri gəməni:

Turş mühit



Qələvi mühit



dəmirin ilkin yüksək spinli kompleksinə oksigenin birləşməsi durur. Nəticədə dörd azot atomu ilə birləşmiş dəmir atomlu kompleks aşağı spinli oktaedrik kompleksə çevrilir.

Cədvəl 30

Dəmirin kompleks birləşmələri

oksidləşmə dərəcəsi	3d-elektron konfigurasiyası	koordinasiya ədədi	həndəsi quruluş	misal
Fe(-II)	?	4	tetraedr	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$
Fe(0)	$d^8(?)$	5	triqonal bipiramida	$\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$
Fe(0)	$d^8(?)$	6	oktaedr	$[\text{Fe}(\text{CO})_6\text{H}]^+$
Fe(II)	d^6	4	tetraedr	$[\text{FeF}_4]^{2-}$
Fe(II)	d^6	6	oktaedr	$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
Fe(II)	d^6	5	triqonal bipiramida	$[\text{Fe}(\text{CH}_3)_5\text{dien}]\text{X}_2$
Fe(III)	d^5	4	tetraedr	$[\text{FeCl}_4]^-$, Fe_3O_4
Fe(III)	d^5	6	oktaedr	Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{asas})_3$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
Fe(III)	d^5	7	pentaqonal bipiramida	$[\text{FeEDTA}(\text{OH}_2)]^-$
Fe(IV)	d^4	6	oktaedr	$[\text{Fe}(\text{dias})_2\text{Cl}_2]^{2+}$

$3d^74s^2$ elektronquruluşuna malik olan, dövri sistemin yarımuzun variantında 9-cu qrupda (VIII qrupu) yerləşən kobalt, dəmirə nisbətən duru xlorid və sulfat turşularında daha zəif, duru nitrat turşusunda isə daha intensiv həll olur. Bu zaman Co(II)-nin kompleks birləşmələri $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - akvaktionları əmələ gəlir. Alınmış kompleks birləşmələrdə $3d^7$ - elektron konfigurasiyaya Co(II) ionu təhrif olunmuş oktaedrik əhatəlidir. $\text{Co}(\text{OH})_2$ iki - termodinamiki cəhətdən az davamlı olan mavi və nisbətən daha davamlı, amfoter xassəli çəhrayı formada mövcud olur. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ionunu turş məhlulda oksidləşdirmək mümkün deyil. Bu isə $E^0\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ potensialının çox yüksək qiymətləri ilə əlaqədardır:

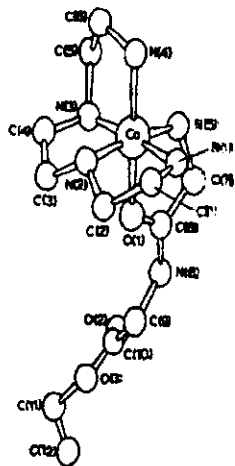
$$E^0[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} = 0,11\text{V};$$

Kompleşmələgətirici mühitdə Co(III)/Co(II) potensialı xeyli kiçikdir:

$$E^0[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{CN})_6]^{2+} = -0,83 \text{ V}$$

Kobalt üçün adi oksidləşmə dərəcələri (+2) və (+3) – dir. Son zamanlar bioloji əhəmiyyətə malik olan (vitamin B₁₂ ilə əlaqədar) Co(I)-in sintetik «kobaloksim» kompleksləri təklif edilmişdir. Kobalt (III) – ün akvakompleksləri yalnız qüvvətli turş mühitdə davamlıdır. Co(III) – ün kimyası onun kompleks birləşmələrini əhatə edir. Bu birləşmələrin əksəriyyəti oktaedrik quruluşlu olub, aşağıspinli (d⁶) komplekslərdir.

Co(II) komplekslərinin stereokimyası rəngarəngdir. Onlar içərisində ən geniş yayılmışları tetraedrik, müstəvi-kvadrat və oktaedrik quruluşlardır. Bu komplekslər arasında triqonal bipiramida və ya kvadrat piramida simmetriyalı birləşmələr də rast gəlinir. Kobalt (II) ionları üçün ən geniş yayılmış tetraedrik həndəsi quruluşdur. Bəzi hallarda bu quruluş oktaedrik forma ilə dinamik tarazlıqda olur. Kobaltın bu xüsusiyyəti xüsusi maraq doğurduğundan, son illər ərzində, müxtəlif həlledicilərdə Co(II)-nin çox saylı liqandlarla kompleksləri geniş miqyasda öyrənilir. Aydındır ki, yaranan komplekslərin həndəsi quru-

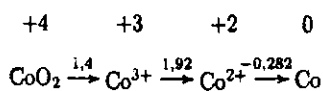


Şək.35. β_2 -[Co(trien)Gly-GlyOC₂H₅]³⁺ kationunun quruluşu

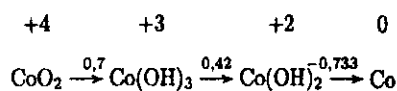
luğu, liqandların donor atomları üçün qoyulmuş sterik tələblərdən asılı olur. Monodentat anion liqandları (Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻, N₃⁻, OH⁻; [CoX₄]²⁻, [CoL₂X₂]; L=PR₃), bir sıra hallarda isə böyük həcmli bidentat anionlar ilə əmələ gəlmiş komplekslər (N-alkilsalisilalaninat, iri beta-diketonat anionları) tetraedrik quruluşa malikdir. Co(II) dimetilqlioksim, aminooksalat, o-aminofenolyat anionları və etilenditiolat ilə müstəvi quruluşlu komplekslər əmələ gətirir.

Co(III) kompleksləri liqandların əvəz olunma reaksiyalarına qarşı yüksək inertlik göstərir. Bu xüsusiyyət bir sıra tədqiqat işlərində və ən əsası da aminturşu efrirlərinin və peptidlərin hidroliz reaksiyalarının mexanizminin

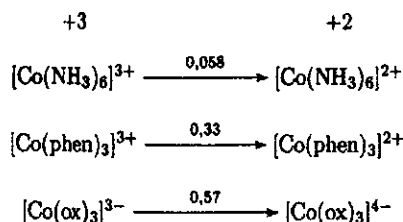
Turş mühit



Qələvi mühit



Neytral mühit



öyrənilməsində istifadə olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, peptidlərin hidrolizi zamanı aktiv hissəcik N-quyruq aminturşu qalığının aminturşunun azot atomu və karbonil qrupunun oksigen atomu vasitəsi ilə koordinasiyasını daxil etməlidir (şək.33.).

Cədvəl 31

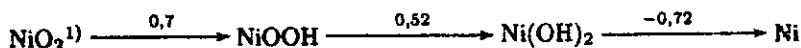
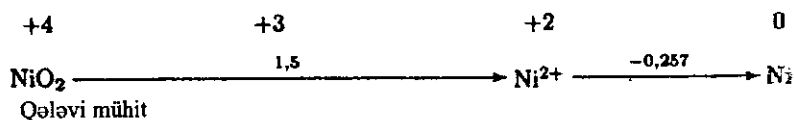
Kobaltın kompleks birləşmələri

oksidləşmə dərəcəsi	3d-elektron konfigurasiyası	koordinasiya ədədi	həndəsi quruluş	misal
Co(-I)	?	4	tetraedr	$[\text{Co(CO)}_4]^-$
Co(0)	?	4	tetraedr	$[\text{Co(CN)}_4]^{4-}$
Co(I)	d^8	4	tetrapedr	$[\text{Co(CN)}_3\text{CO}]^{2-}$
Co(I)	d^8	5	triqonal piramida	$(\text{R}_2\text{CS}_2)_2\text{CoNO}$
Co(I)	d^8	5	triqonal bipiramida	$[\text{Co(NCR)}_3]^+$
Co(I)	d^8	6	oktaedr	$[\text{Co(dipy)}_3]^+$
Co(II)	d^7	4	tetraedr	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$
Co(II)	d^7	4	kvadrat	$\{\text{Co}[(\text{CH}_3)_2\text{edt}]\}(\text{ClO}_4)_2$
Co(II)	d^7	5	triqonal bipiramida	$[\text{Co(CH}_3\text{-salen)}_2]_2$
Co(III)	d^6	6	oktaedr	$[\text{Co(OH}_2)_6]^{2+}$, $[\text{Co(CN)}_6]^{3-}$, $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$, $[\text{Co(CN)}_6]^{3-}$, $[\text{CoF}_6]^{3-}$

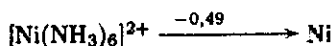
Bioloji nöqteyi nəzərdən mühüm əhəmiyyət kəsb edən Co(III) -in mürekkəb kompleksi – B₁₂ vitaminidir. Bu birləşmədə d⁶ konfigurasiyalı mərkəzi atom, ona tərəf yönəlmiş beş azot atomu və CH₃, CN, və s. qruplar ilə əhatə olunmuşdur.

3d-Dekadasının səkkizinci elementi olan ...3d⁸4s² elektron konfigurasiyalı nikel elementi üçün stabil oksidləşmə dərəcəsi (+2)-dir. Ni²⁺, nikelin məhlulda mövcud ola bilən yeganə sadə ionudur. Sərt şəraitdə, qüvvətli oksidləşdiricilərin təsiri ilə daha yüksək oksidləşmə dərəcəli birləşmələri (+6-ya qədər) alınır. Nikel sıfır oksidləşmə dərəcəli kompleks birləşmələr də əmələ gətirir. Ni(III) kompleksləri Co(II)-nin uyğun kompleksləri ilə izoelektron olaraq, qüvvətli oksidləşdirici xassələr göstərilir. Aşağıda nikel üçün Latimer diaqramı verilmişdir:

Turş mühit

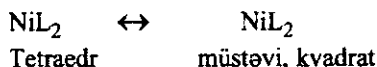


Neytral mühit



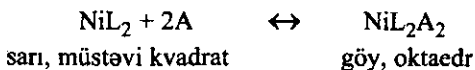
Nikel oktaedrik, tetraedrik və müstəvi kvadrat quruluşlu komplekslər əmələ gətirir. Onun neytral liqandlarla (H₂O, NH₃, en) əmələ gətirdiyi komplekslər əsasən oktaedrik quruluşa malikdirlər.

Nikelin monodentat anionlar, anion və neytral monodentat liqandlar ilə qarışıq-liqandlı kompleksləri (P və As atomları ilə koordinasiya olunmuş liqandlar və halogenidlər) isə tetraedrik quruluşludurlar. Bu birləşmələr bir sıra hallarda müstəvi kvadrat quruluşu ilə dinamik tarazlıq əmələ gətirirlər:



L – alkil, arilfosfin, alkiləvəzli salisilaldimin və aminotropolinimidir.

Bir sıra hallarda kompleksin oktaedrik və müstəvi kvadrat formaları da dinamik tarazlıqda olur. Bu xassə xüsusən elektron donor xassəli liqandlar (A = H₂O, piridin) əlavə edildikdə yüksəlir:



L – salisilaldimid, alkil- və ariləvəzli etilendiamin, dialkiltiouretat tipli liqandlar. Oktaedrik simmetriyaya keçid $[\text{Ni}(\text{asas})_2]_3$ trimerində olduğu kimi polimerləşmə zamanı və ya beşkoordinasiyalı metal ionlu hissəciklərin əmələ gəlməsi ilə baş verən, dimerləşmə üsulu vasitəsi ilə (salisilaldimidiminat kompleksləri R= H, OH olduqda) həyata keçir.

d^8 -Elektron konfigurasiyası qüvvətli sahəyə malik olan liqandlar ilə aşağıspınli müstəvi kvadrat komplekslərin yaranması üçün çox əlverişlidir. Bir qayda olaraq onlar, qırmızı və ya sarı rənglidirlər . Çox tək-tək hallarda

Cədvəl 32

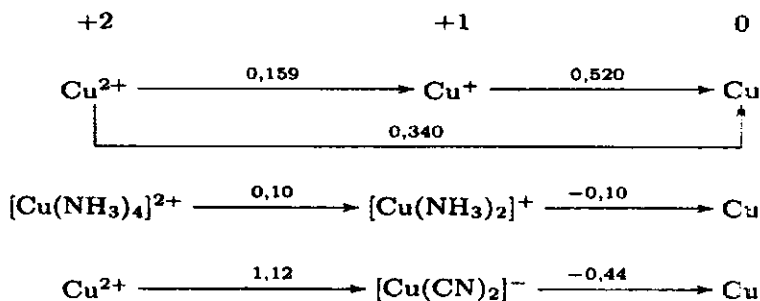
Nikelin kompleks birləşmələri

oksidləşmə dərəcəsi	3d-elektron konfigurasiyası	koordinasiya ədədi	həndəsi quruluş	misal
Ni(0)	$d^{10}(?)$	4	tetraedr	$\text{Ni}(\text{CO})_4$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$
Ni(II)	d^8	4	kvadrat	$\{\text{NiBr}_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\}$,
Ni(II)	d^8	4	tetraedr	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
Ni(II)	d^8	5	kvadrat piramida	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^-$
Ni(II)	d^8	5	triqonal bipiramida	$\text{Ni}[5\text{-Cl-salenN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ $\{\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7(\text{CH}_3)_2\text{As})_3]\text{CN}\}^+$
Ni(II)	d^8	5	triqonal bipiramida	$\text{Ni}(\text{CN})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2]_3$
Ni(II)	d^8	6	oktaedr	$[\text{Ni}(\text{OH})_2]_6^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{SCN})_6]^{4-}$, $[\text{Ni}(\text{dipy})_3]^{2+}$
Ni(III)	d^7	5	triqonal bipiramida	$\text{NiBr}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2]_2$
Ni(III)	d^7	6	oktaedr	$[\text{Ni}(\text{diars})_2\text{Cl}_2]^+$
Ni(IV)	d^6	6	oktaedr	$[\text{Ni}(\text{diars})_2\text{Cl}_2]^{2+}$

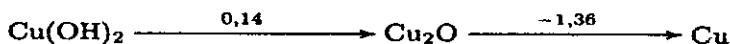
başqa rəngli uyğun komplekslərə rast gəlinir. Tetraedrik yüksəkspinli komplekslər əsasən böyük ölçülü liqandlarla (trifenilfosfin, halogenid ionları və s.) əmələ gəlir. Maraqlı bir istisna kimi $[\text{Ni}(\text{SPMe}_2\text{NPMe}_2\text{S})_2]$ kompleksini göstərmək olar. Burada nikel, müstəvi kvadrat formanın yaranması üçün sterik maneələrin olmamasına baxmayaraq, kükürd atomlarının tetraedrik ($[\text{Ni}(\text{NHPPH}_2\text{NPPH}_2\text{NH})_2]$) fərqli olaraq əhatəsindədir. Ni(II)-nin tetraedrik kompleksləri adətən tünd göy və ya tünd yaşıl rəngli olur. Beləliklə, qeyd olunmalıdır ki, Ni(II) komplekslərinin stereokimyası çox dəyişkəndir.

3d-Dekadasının doqquzuncu elementi olan misin elektron konfigurasiyası $\dots 3d^{10}4s^2$ kimidir. Mis özündən əvvəl gələn keçid metallarından (+1) oksidləşmə dərəcəli birləşmələr əmələ gətirməsi ilə

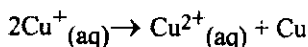
Turş mühit



Qələvi mühit



fərqlənir. Turş məhlullarda Cu(I) birləşmələri davamsız olduqlarından disproporsionlaşırlar:



Metallik mis oksidləşdirici turşularda həll olaraq, akvokationlar $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ əmələ gətirir. Turş mühitdə Cu(I) ionları bəzi kompleksməhləgətirici liqandlar (CN^- , I^- , R_2S) hesabına stabilləşir. Turş kompleksməhləgətiricilərin iştirak etmədiyi mühitdə misin yeganə termodinami cəhətdən

davamlı olan sadə ionu Cu^{2+} -dur. Cu(I) kompleksləri üçün ən əsas həndəsi forma tetraedr, Cu(II) üçün isə təhrif olunmuş oktaedrdır. Mis (I) və (II) komplekslərinin davamlılığı liqandların təbiətindən və şəraitdən asılı olaraq, $2\text{Cu}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}$ tarazlığı istənilən istiqamətə yönələ bilər.

Cədvəl 33

Misin kompleks birləşmələri

oksidləşmə dərəcəsi	3d elektron konfigurasiyası	koordinasiya ədədi	həndəsi quruluş	misal
Cu(I)	d^{10}	2	xətti	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, Cu_2O
Cu(I)	d^{10}	4	tetraedr	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, CuI
Cu(II)	d^9	4	təhrif olunmuş tetraedr	$\text{Cs}[\text{CuCl}_4]$, $\text{Cu}(\text{NC}_3\text{H}_7 \text{ salen})_2$
Cu(II)	d^9	5	triqonal bipiramida kvadrat piramida	$[\text{Cu}(\text{dipy})_2]^{1+}$ $[\text{Cu}(\text{DMGH})_2]_2$
Cu(II)	d^9	4	müstəvi kvadrat	CuO , $[\text{Cu}(\text{py})_4]^{2+}$
Cu(II)	d^9	6	təhrif olunmuş oktaedr	$[\text{CuEDTA}]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$

Cu(II) birləşmələrinin kimyası yaxşı öyrənilmişdir. Mis(II) komplekslərinin quruluşu müxtəlifdir (müstəvi kvadratdan oktaedre qədər). Bütün bunlara, trans vəziyyətdə yerləşən iki müxtəlif uzunluqlu əlaqə saxlayan oktaedr kimi baxmaq olar.

Bir sıra hallarda kristal vəziyyətində Cu(II) kompleksləri kvadrat piramida quruluşuna (koordinasiya ədədi = 5) malik olur. Misin peptid komplekslərinin hamısı həmin quruluşludur. Görünür ki, kristallik vəziyyətdə Cu(II) , koordinasiya ədədləri 4, 5 və 6 olan müxtəlif simmetriyalı quruluşlar əmələ gətirə bilər. Bu komplekslərin quruluşunu liqandların

konformasiyası və kristal qəfəsinin tələbləri müəyyən edir. Məhlulda təhrif olunmuş oktaedrik quruluş üstünlük təşkil edir.

Mis(II) ionlarının koordinasiya ədədi 5 olan komplekslər əmələ gətirməsini ümumi halda belə izah etmək olar: bölünməmiş elektron cütü oktaedrin təpələrindən birini blokada edir və nəticədə kvadrat piramida quruluşu meydana çıxır. Bu hal mis(II) ionları zülal quruluşuna müdaxilə etdikdə baş verir. Məsələn, C vitamininin oksidləşməsi prosesinin katalizatoru olan askorbin turşusunun oksidaza fermentində olduğu kimi. Əgər liqandlar stereokimyəvi cəhətdən mütəhərrik olarlarsa, onda daha simmetrik struktur olan triqonal bipiramida ($[\text{CuCl}_5]^{3-}$ və ya $[\text{CuDipy}_2]^{+}$) əmələ gəlir.

Digər ağır metal (Pb, Hg) duzları ilə müqayisədə demək olar ki, misin birləşmələri az toksiki maddələrdir. Qida məhsulları adətən (1 kq-a bir neçə milliqram) öz tərkibində az da olsa mis saxlayır. Mis bu məhsulların tərkibinə bitkilərdən və mis qab-qacaqdan keçir. İnsan üçün misin toksikoloji miqdarı çox böyükdür (~10 q).

İbtidai heyvan (xərçəngvari və mollyusk) orqanizmlərinin boyaq maddəsi olan hemosianinin (yunan dilində göy qan deməkdir) tərkibində mis var və o, onurğalı canlılarda hemoqlobinin daşıdığı (oksigen daşıyıcısı) funksiyasını icra edir.

Hemosianin molekulyar oksigen mübadiləsinin daşıyıcısı olan, tərkibində mis saxlayan proteindir. Hemosianin, digər oksigen daşıyıcı proteinlərdən əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir. Onun subvahidlərinin molekül kütləsi 25000-75000 civarındadır. Bütöv metalproteinin molekül kütləsi isə təxminən dörd milliona yaxınlaşır (cədvəl 38).

Hemosianinin oksigenudma qabiliyyətinə kəskin təsir edən faktor pH-dir. Belə ki, pH-in 0,13 vahid dəyişməsi, hemosianindən 1/3 hissə oksigenin ayrılmasına səbəb olur.

Hemosianinin geoksisiforması rəngsizdir. Bu isə onun tərkibində Cu (I) ionlarının mövcudluğuna dəlalət edir. Hemosianinin oksisiforması göy rəngdədir, yəni bu formada Cu (II) ionları mövcuddur. Molekulyar oksigen saxlayan qurumun quruluşu tam bəlli deyil. Yalnız məlumdur ki, bir molekül oksigənə iki atom mis düşür. Hemosianinlər üçün də hemoqlodinlər üçün olduğu kimi oksigenin bağlanması kooperativ effekt xarakterdir.

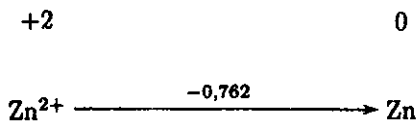
Mis duzları orqanizmin böyüməsinə, inkişafına, zülalların və hemoqlobinin sintezinə, eritrositlərin əmələ gəlməsinə müsbət təsir göstərir. Proteində mis atomlarının nə ilə və necə birləşdiyi aydın deyil.

Yalnız müəyyən edilmişdir ki, iki fəal mis atomu yaxınlığında reduksiyaedici (sulfhidrilqrup) olmamalı, suyun miqdarı isə minimal olmalıdır.

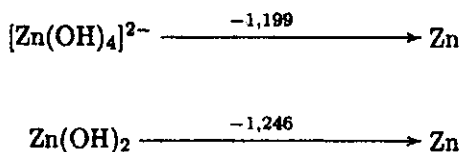
Bəd xassəli şiş hüceyrələrində misin miqdarı az olduğundan tibbdə misin birləşmələri onların müalicəsində tətbiq edilir. Cu (I) duzları yosun və göbələklər üçün toksikdir.

Birinci keçid elementləri dekadasının sonuncu elementi $\dots 3d^{10}4s^2$ elektron konfigurasiyalı sink elementidir. Kimyəvi xassələrə istinadən demək olar ki, sink d-elementləri sırasına daxil olmur. Onun üçün yeganə mümkün olan oksidləşmə dərəcəsi +2-yə bərabərdir və Zn^{2+} ionu qapalı $\dots 3d^{10}$ elektron quruluşuna malikdir. Məhz buna görə də sinkin sulu məhlullarda kimyası xeyli sadədir.

Turş mühit



Qələvi mühit



Sinkin oksidləşmə potensiallarının kiçikliyi, onun kimyəvi cərəyan mənbəyi kimi (qalvanik elementlər, gümüş-sink akkumulyətorları) tətbiqini əsaslandırır.

Zn^{2+} ionu hidratlaşmış və kompleks birləşmələr şəklində mövcuddur. Sink(II) ionu $3d^{10}$ dolmuş elektron quruluşuna malik olduğundan, kristallik sahə effektləri yoxdur. Ona görə də komplekslərin stereokimyası elektrostatik və ya kovalent qarşılıqlı təsir qüvvələri və liqandın ölçüləri ilə müəyyən olunur. Sink birləşmələri üçün ən çox yayılmış tetraedrik quruluşdur. Müəyyən miqdar oktaedrik quruluşlu kompleksləri də məlumdur. Triqonal bipiramida və kvadrat piramida quruluşlu birləşmələr çox az rast gəlinir.

Sink komplekslərinin labilliyi və bunun nəticəsi kimi yüksək reaksiyaya girmə qabiliyyəti onlara olan marağın əsasında durur. Sink ditiokarbomatlar ($[R_2NCS_2]^-$ törəmələri) kənd təsərrüfatında fungisid, kauçukun vulkanlaşdırılmasında sürətləndirici kimi tətbiq edilir. Bir sıra fermentlər sink in kompleksləridir.

Cədvəl 34

Sinkin kompleks birləşmələri

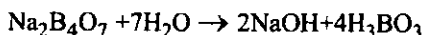
koordinasiya ədədi	həndəsi quruluş	misal
4	tetraedr	$[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
5	pozulmuş triqonal bipiramida və ya kvadrat piramida	$[Zn(asas)_2OH_2]$, $[Zn(terpy)Cl_2]$
6	oktaedr	$[Zn(OH_2)_6]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$

Bioelementlər sırasına daxil olmayan bir sıra elementlərin bəzi biokimyəvi xassələrini nəzərdən keçirək.

Gümüş ionu cüzi miqdarda insan orqanizmində beyində, qaraciyərdə, qanda, sümüklərdə, göz piqmentində və daxili sekresiya vəzilərində olur. Gümüş ionu yoluxucu mikrobları məhv etmək xassəsinə malik olduğundan gümüş qablarda saxlanılan su uzun müddət xarabə olmur. Gümüş duzları bir sıra xəstəliklərin müalicəsində tətbiq edilir.

Bor mikroelementlər sırasına aiddir. İnsan orqanizmində borun miqdarı 0,001% təşkil edir. Bor təbabətdə bioloji müdafiə vasitələrinin hazırlanmasında istifadə edilir. Bu da onun neytronları udma qabiliyyətinə əsaslanır.

Borat turşusu dezinfeksiyaedici xassəyə malik olduğundan onun 1-2 %-i məhlulları təbabətdə istifadə olunur. Boraksın $Na_2B_4O_7$ sulu mühitdə asanlıqla hidrolizə uğrayaraq, zəif əsasi mühit yaratması onun təbabətdə istifadə sahəsinin olmasını izah edir:



Alüminium da mikroelementlər qrupuna daxildir. Canlı orqanizmdə onun miqdarı 0,005% təşkil edir. Alüminium preparatları təbabətdə büzüşdürücü, quruducu və az da olsa antimikrob təsirə malik olan maddə

kimi tətbiq edilir. IIIA qrup elementləri sırasına aid olan tallium üçün kükürd əlaqə yaratmaq xarakterdir. Bu isə onun toksikoloji xassələrini izah edir.

Orqanizmə həzm sistemi ilə daxil olan sürmə birləşmələrinin tərkibindəki sürmə demək olar ki, arsen kimi toksikoloji təsir göstərir. Sürmə birləşmələrinin qismən az toksiki təsiri, hidroliz SbO_3^+ məhsullarının – stibil duzlarının cüzi miqdarda həll olması ilə əlaqədardır. Buna görə də əmələ gələn stibil duzları həzm traktının divarları tərəfindən udula bilmir. Sürmənin birləşmələri mədə sinirlərini qıcıqlandıraraq öyüməyə səbəb olur.

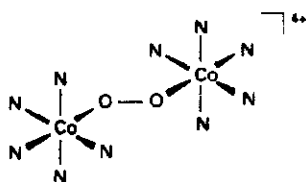
XV əsrdə Benedikt rahibi Bazil Valentin özünün «Antimoniumun zəfər arabası» tərkatında xəbər verir ki, sürmənin birləşmələri yatrokimya dövründə təbabətdə geniş surətdə tətbiq olunmuşdur. Müasir dövrdə sürmə birləşmələrini dərman preparatları kimi tətbiq etmək üçün hələ ki, heç bir əsas yoxdur.

Orqanizmə inyeksiya şəklində daxil olan bismut birləşmələri yüksək toksikoloji təsir göstərir. Lakin həzm sistemi ilə orqanizmə düşən bismut birləşmələri tamamilə zərərsizdir. Bu isə onların həll olmamaları ilə əlaqədardır. Buna görə də əsasi bismut nitrat və əsasi bismut karbonat bağırsağ dezinfektantı kimi təbiətdə tətbiq edilir.

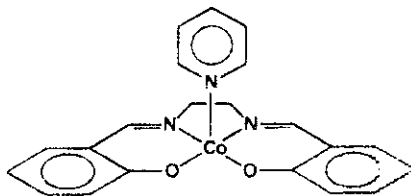
Ümumiyyətlə p-metalları sırasına aid olan Tl, Sn, Pb, Sb, Bi elementlərin zülalların tərkibinə daxil olan kükürd atomları ilə birləşmə qabiliyyəti onların toksik xassələrini və bu baxımdan sinergist elementlər kimi fəaliyyətini izah edir.

Kobalt saxlayan model sistemlər

Oksigen daşıyıcılarının iş mexanizmini, O_2 molekulunun keçid elementlərin omələ gətirdiyi bir çox komplekslər ilə qarşılıqlı təsiri təsdiq etmişdir. Qoyulmuş problemin öyrənilməsi məqsəduyğun nəticələrin alınması ilə bərabər, molekulyar oksigenin iştirakı ilə gedən oksidləşmə proseslərinin mexanizminin tədqiqi baxımından da çox maraqlı idi. Molekulyar oksigenin kobalt kompleksləri ilə qarşılıqlı təsir proseslərinin öyrənilməsi qoyulmuş problem çərçivəsində daha ümumi nəticələr almaq üçün imkan yaratmışdır.

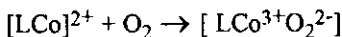


73

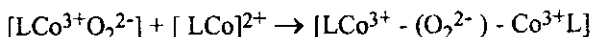


74 [Co(salen)(py)]

Əvvəla Co(II) komplekslərinin O_2 molekulı ilə qarşılıqlı təsiri, sadə Fe(II) komplekslərində olduğu kimi, elektron keçidi ilə başlayır:

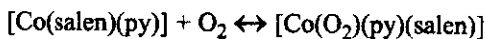


Reaksiya məhsulunu formal olaraq tərkibində O_2^{2-} peroksid ionu saxlayan Co(III) kompleksi kimi müəyyən etmək olar. Bu kompleks yenidən reaksiyaya daxil olaraq, körpücük tipli O_2^{2-} peroksid ionu saxlayan kompleksə çevrilir:



Bununla əlaqədar olaraq $[(H_3N)_5 - Co - O_2 - Co - (NH_3)_5]^{4+}$ kompleksinin quruluşu öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, kompleksin tərkibinə daxil olan -O-O- qrupunda atomlar arası məsafə 0,147 nm bərabərdir, bu isə peroksidlər üçün xarakter məsafə ilə (0,147 nm) üst-üstə düşür.

Co(II) ionunun salen (N, N¹- bis(salisiliden)) etilendiamin – şiff əsası və xelat əmələgətirici liqand (65) və piridin tipli liqandlarla əmələ gətirdiyi komplekslər O₂ ilə çox tez və dönər reaksiya üzrə qarşılıqlı təsirdə olur:



Bu tipli reaksiyalar hemoqlobin (Hb) və mioqlobin (Mb) üçün də doğrudur.

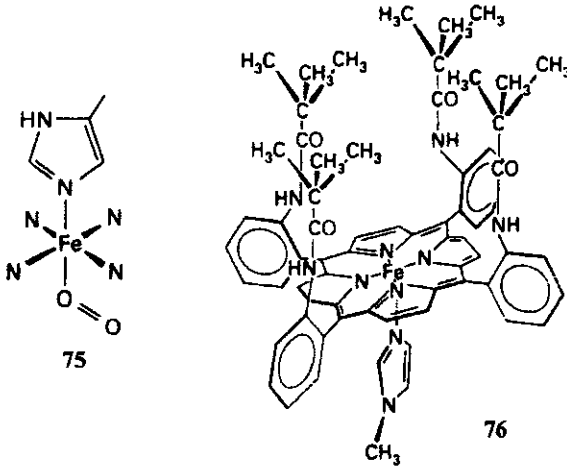
Rentgen-struktur analizinin nəticələrinə əsasən verilmiş kompleks birləşmədə O-O əlaqəsinin uzunluğu 0,126 nm bərabərdir. Bu isə O₂ (0,121nm) və O₂⁻ (0,134 nm) arasında aralıq yer tutur. EPR spektrlərinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, ⁵⁹Co nüvəsi ilə qarşılıqlı təsirdə olan qoşalaşmış elektron mövcuddur. Co²⁺ ionunun yüksək spinli d⁷ kompleksi üç qoşalaşmamış elektron daşımalı olduğundan, bu elektron Co(II) ionuna məxsus ola bilməz. Eksperimental nəticələr, Co(III) (d⁶) ilə O₂⁻ ionu arasında aşağı spinli kompleksin mövcudluğu ilə daha çox uyğun gəlir.

Molekulyar oksigendə müəyyən edilmiş O-O əlaqəsinin uzunluğunun alternativ izahı ondadır ki, O₂ həm σ-donor və həm də π -akseptor kimi çıxış edə bilir Co-O -əlaqəsi O₂ molekulunun bölünməmiş elektron cütü və kobalt (II) ionunun boş orbitalı hesabına yarandığı halda, σ-bağlanma kobalt atomunun d_{zx}- və d_{yz}- orbitallarının bölünməmiş elektron cütlərinin O₂-nin π -orbitalına keçidi ilə əmələ gəlir. Bu zaman O – O əlaqəsi zəifləyir və uzanır. Əgər O₂ molekuluna nəzərən trans-vəziyyətdə yerləşən liqand da π -akseptor xassələrinə malikdirsə, onda onun xassələrinin oksigenin bağlanma prosesinə çox böyük təsiri olmalıdır.

Beləliklə, təbii oksigen daşıyıcıları sırasında kobalt ionlarının rast gəlməməsinə baxmayaraq, kobaltın sintetik kompleksləri, oksigenin bağlanma və daşınma proseslərinin modelini qurmaq üçün xüsusi əhəmiyyət kəsb etmişdir.

Dəmir saxlayan model oksigen daşıyıcıları

Oksigenin potensial daşıyıcıları olan dəmirporfirin komplekslərinin modelini almaq üçün aparılan ilk təcrübələr müvəffəqiyyətsizliyə uğramışdı.



Bu da həmin komplekslərin körpücük şəkilli oksigen atomları saxlayan dimerlərə oksidləşməsi ilə əlaqədar idi. Qoyulmuş problemin həlli yalnız bu tipli oksidləşməyə qarşı davamlı və oksigeni dönər reaksiya mexanizmi üzrə apara bilən əvəz edilmiş porfirinlərin sintezi ilə aradan qaldırmaq mümkün oldu.

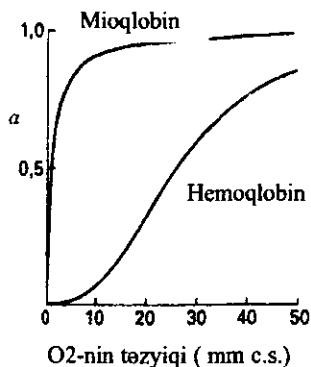
Bu aparılan tədqiqatların gedişində üç istiqamət daha böyük əhəmiyyətə malik idi:

1. Porphirin molekuluna böyük ölçülü əvəzedici daxil edilirdi ki, iki molekulun dimer əmələ gətirməsi üçün vacib olan məsafəyə yaxın gələ bilməsinlər. Təbii birləşmələrdə məhz bu üsul həyata keçir.

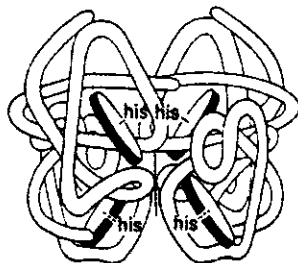
2. Oksidləşdirici dimerləşmə reaksiyasının sürətini azaltmaq üçün aşağı temperaturlar tətbiq edilir.

3. Müəyyən səthlər üzərində (məs.silikagel) komplekslərin immobilizasiyası yəni bağlanması. Bu zaman komplekslərin oksidləşdirici dimerləşməsi mümkün olmur. Birinci üsul ilə alınan komplekslər özünün xarakterinə görə hemoqlobin və mioqlobini xatırladır.

Qeyd edək ki, «çəpər» tipli porfinlərdə dimerləşmə prosesinə sterik qadağa vardır. Belə porfinlərdə, müstəvi tsiklin bir tərəfindən çıxan «çəpər» təcrid (mühasirə) edici əvəzedici qruplarından təşkil olunur. Burada həcmi liqandın, məsələn, N-alkilimidazolun koordinasiyası yalnız əks tərəfdən mümkündür. İmidazol (Im)-trans vəziyyətdə π -akseptor koordinasi-



Şək.36. Mioqlobin və hemoqlobin üçün oksigenlə doymalılıq ayrılıqları (nisbi doymalılığın oksigenin parsial təzyiqindən asılılığı $pH=7,2$)



Şək. 37. Hemoqlobinin quruluş sxemi. Zülalın 4-lü quruluşunu müəyyən edən dörd fraqmentin qarşılıqlı yerləşməsi göstərilmişdir.

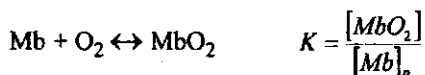
yasını (əsasən də O_2) asanlaşdırən, effektiv σ -donor xassələrinə malikdir. Bu zaman mioqlobinə oxşar olan, oksigenə həris kompleks əmələ gəlir. O_2 molekulu üçün «çəpər» əvəzediciləri tərəfindən cib yaranır ki, bu isə $[Fe(porph)(Im)_2]$ kompleksinin yaranmasına imkan vermir. «Çəpər» eyni zamanda kompleksin ikinci $[Fe(porph)(Im)]$ molekulu ilə reaksiyasının qarşısını alaraq, kimyəvi cəhətdən az fəal olan peroksidin əmələ gəlməsinə imkan vermir. Belə komplekslərdən biri 67 saylı sxemdə göstərilmişdir. Bu kompleksə oksigen molekulu birləşməsi (75) göstərilən quruluşa oxşar olan birləşmənin əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır ($\angle FeOO = 135^\circ$; $r_{O-O} = 0,125$ nm). Verilmiş sistemə Hb və Mb-nin oksigenlə kompleksi kimi baxmaq olar.

Kompleks (76) aşağı spinli və diamagnet xassəlidir. Bu sistemi ikivalentli dəmirin (d^6 konfigurasiyalı) sinqlet O_2 molekulu ilə kompleksi kimi qəbul etmək olar.

Beləliklə, oksigen daşıyıcısı olan, modeləşdirilmiş dəmirsaxlayan komplekslərin tərkibinə «çəpər» tipli porfinlər daxil olur. Bu komplekslərdə sterik qadağalar dimerlərin əmələ gəlməsinə maneə törədir.

Kooperativ effekt. Hemoqlobinin əsas funksiyası, ağ ciyər toxumalarında parsial təzyiqli yüksək olan oksigeni bağlayaraq, onu itkisiz olaraq, qan vasitəsilə hüceyrə toxumalarındakı mioqlobinə ötürməkdir. Bu o deməkdir ki, mioqlobinin kiçik parsial təzyiqlərdə oksigənə olan hərisliyi hemoqlobinə nisbətən yüksəkdir və eksperimental olaraq, bu fakt tamamilə təsdiq edilir (şək. 36.).

Mioqlobinin oksigenlə doyarlıq əyrisi sadə asılılıqla əks olunur:



- burada p – oksigenin parsial təzyiqidir.

$$\alpha = \frac{[\text{MbO}_2]}{[\text{Mb}] + [\text{MbO}_2]}$$

Oksigenlə doyarlığın dərəcəsi – α , oksigenlə bağlı mioqlobinin qatılığı ilə onların cəminin qatılığına olan nisbəti kimi ifadə edilir:

Buradan da
$$\alpha = \frac{K_p}{1 + K_p}$$

Verilmiş tənlik mioqlobinin oksigenlə doyarlıq əyrisini əks etdirir. Hemoqlobin üçün analogi əyri yoxdur. Hemoqlobin üçün bu əyri daha mürəkkəb funksiya ilə ifadə edilir. Bu zaman p (parsial təzyiq) p^n ($2 < n < 3$) ilə əvəz olunur.

Hemin aktiv mərkəzinin turşu qrupu saxlamamasına baxmayaraq, hemoqlobinin oksigenlə doyarlığı pH-dan asılıdır. Müəyyən edilib ki, pH-ın nisbətən aşağı qiymətlərində, hemoqlobin oksigeni daha asan ayırır. Beləliklə, oksigenin hemoqlobindən ayrılması prosesi maddələr mübadiləsi (metabolizm) daha fəal olan hüceyrələrdə asan gedir və bunun səbəbi isə proses nəticəsində CO_2 -nin qatılığının artması və bir nəticə kimi mühitin pH-ının kiçilməsidir.

Bundan əlavə, oksigenin hemoqlobin ilə bağlanma prosesi, zülal molekulasında (hətta aktiv mərkəzdən böyük məsafədə belə) üzvi fosfat qruplarının mövcudluğuna qarşı çox həssasdır.

Mioqlobin ilə hemoqlobinin quruluşundakı fərq ondan ibarətdir ki, mioqlobin bir, hemoqlobin isə dörd hem qrupu daxil edir. Ona görə də hemoqlobinə mioqlobinin tetrametri kimi də baxmaq olar (şək.37.).

Qeyd etmək lazımdır ki, bu fərq çox əhəmiyyətlidir. Belə ki, molekullardan birinin oksigenlə başlanması, qonşu aktiv mərkəzin oksigenə hərisliyini qüvvətləndirir və bir nəticə kimi kooperativ effektin yaranması imkanları meydana çıxır. Bu effektin təbiəti, hemoqlobinin kristallik quruluşunu müəyyən etmiş alim Peruts tərəfindən izah edilmişdir. Müstəvi porfirin həlqəsindən 0,04nm yüksəkdə yerləşən yüksək spinli Fe(II) atomu O₂ molekulunu bağladıqda, onun konfigurasiyası aşağıspinliyə dəyişir və o, porfirin müstəvisinə doğru yerdəyişərək, zülalın histidin qalığını peptid zəncirinin uyğun sahəsi ilə bərabər itələyir. Nəticədə, zülal zənciri öz konformasiyasını qismən dəyişir və bu da digər aktiv mərkəzlərə öz təsirini göstərir. Bu hadisənin mühitin pH-dan və fosfat qalıqlarından asılılığını, zülal zəncirinin belə konformasion dəyişiklikləri ilə bağlayırlar. Bütün bunlar bioloji makromolekul strukturlarının böyük məsafələrdəki təsirlərə qarşı həssaslığını təsdiq edir.

Beləliklə, kooperativ effekt, oksigenin hemoqlobindən, toxumalarda oksigen toplanması üçün cavabdeh olan mioqlobinə oksigen daşınmasını asanlaşdırır.

Fotosintez

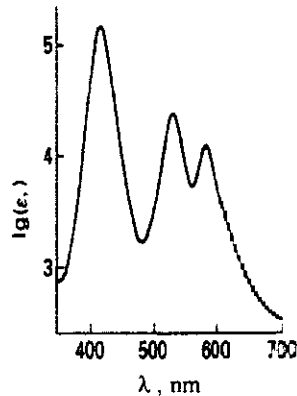
Xüsusi əhəmiyyət kəsb edən oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarından biri fotosintezdir. Termodinamik nöqteyi-nəzərdən tamamilə səmərəsiz olan prosesdə, Günəş enerjisi hesabına H_2O və CO_2 -nin karbohidrat və oksigenə çevrilməsi baş verir. Həyatın əsasını təşkil edən fotosintez prosesində qida üçün xüsusi əhəmiyyət kəsb edən karbohidratlar və tənəffüs prosesinin əvəzənilməz komponenti olan oksigen əmələ gəlir. Burada əlbəttə ki, anaerob bakteriyalarda gedən fotosintez nəzərə alınmır, çünki bu proses zamanı onlarda oksigen əvəzinə hidrogen sulfid yaranır. Formal olaraq, fotosintez prosesi zamanı CO_2 -nin reduksiyası və H_2O -nun O_2 -yə qədər oksidləşməsi baş verir. Fotosintezdə iki fotokimyəvi reaksiya mərkəzi mövcuddur:

- fotosistem I (FC-I)- anaerob bakteriyaların istifadə etdiyi mərkəz
- fotosistem II (FC-II)- yaşıl bitkilərin və yosunların istifadə etdiyi mərkəz

Biz, yaşıl yarpaq hüceyrələrinin orqanlarında (xloroplastlar) baş verən ikinci reaksiya sxemini (FC-II) nəzərdən keçirəcəyik.

Fotosistem II. Fotosintez prosesi üçün vacib olan enerji, günəş şüalarından maqneziumun makrotsiklik diqidroporfinin liqandlı kompleksi – xlorofill a_1 vasitəsi ilə udulur (61).

Fotohəyəcanlanmadan sonra FC-II dəmir-kükürd kompleksini reduksiya edərək, elektronları yalnız CO_2 molekuluna yönəldir. Elektron ötürümündən



Şək.38. Xlorofill a_1 görünən diapazonda udma spektri.

sonra FC-II-nin oksidləşmiş forması suyu O_2 -yə qədər oksidləşdirə bilmir. Onun reduksiyası zamanı bir sıra aralıq məhsullar mərhələlərindən keçərək ATF və ADF alınır. Bu aralıq məhsullar dəmir saxlayan oksidləşmə-reduksia cütleri və xinondur (plastxinon).

Aktiv mərkəzin quruluşu və fəaliyyət mexanizmi. Xlorofill hesabına toplanmış enerji, tərkibində oksigen körpüçükləri ilə bağlanmış 4 manqan atomlu klaster saxlayan FC-II-yə ötürülür. 1 saylı tsikldə bu klasterlər S_0 - S_4 kimi qeyd olunur. İndekslər hər bir klasterin oksidləşmə dərəcəsini ifadə edir. Ayrı-ayrı kristalları yetişdirmək mümkün olmadığından onların quruluşu haqda dəqiq məlumatlar yoxdur. Lakin rentgen quruluş analizinin nəticələri aktiv mərkəzin oksokörpüçüklərlə bağlanmış dörd Mn atomunun C- bənzər formaya malik olmasına dələlət edir. Ardıcıl olaraq dörd oksidləşmiş formanın yaranması haqda fərziyyə eksperimentlər əsasında irəli sürülmüşdür. Belə ki, sistemin impulsu fotohəyəcanlanması zamanı oksigen, yalnız hər dördüncü impulsdan sonra ayrılır.

Şəkilə göstərilədiyi kimi, ehtimal olunur ki, klasterin «açıq» hissəsində yerləşən terminal okso-liqandlar, yeni O - O rabitəsinin yaranmasında iştirak edərək, sonradan O_2 molekulunu ayırır. Oksigen molekulu ayrılıqdan sonra yenidən ilkin reduksiya olunmuş forma əmələ gəlir və hidratlaşaraq katalitik tsiklə qayıdır.

Xlorofill. Fotosistemin xromoforu olan xlorofill a_1 -in udulma spektri şəkl. 36 verilmişdir. Qırmızı hissədəki intensiv zolaq (Q-zolaq) və mavi nahiyədəki zolaq (Cope zolağı) porfirin hissəsinin xarakteristik zolaqlarına aiddir və elektronların pi-BMO-dan π -DMO-a həyəcanlanaraq keçidinin nəticəsində meydana çıxır. Bu zolaqlar arasındakı şəffaf nahiyə xlorofill və bitkilərin yaşıl rəngini müəyyən edir. Yarpaqlarda digər pigmentlər (antenna) də mövcuddur. Onlar xlorofill üçün şəffaf olan nahiyədə işıq şüalarını udaraq, onun enerjisini fotosistemə ötürürlər.

Xlorofill molekulu udduğu enerji hesabına əsas sinqlet vəziyyətdən həyəcanlanmış 1Q sinqlet vəziyyətə keçir (Q zolağına uyğun). Məhlulda izolə olunmuş molekullar interkombinasion konversiya hesabına daha aşağı enerjiyə malik olan triplet (3Q) vəziyyətinə keçirək, məhlulda elektron keçidi reaksiyalarına daxil olur. Fotosintez prosesində əksinə olaraq, fotosistemin reaksiya mərkəzi interkombinasion konversiyaya məruz olmur. Onlar elektronları 1Q formasından birbaşa olaraq, molekulları xloroplasta xlorofillə yanaşı yerləşən akseptorlara yönəldir. Beləliklə, burada da fəza konfigurasiyası biokimyada əsas rolun daşıyıcısıdır.

Bu sistemin sadələşdirilmiş modeli olan tərki binde porfirin fraqmenti və xiron saxlayan molekul (70) fluorespent xassələrə malikdir. Müəyyən edilib ki, həyəcanlaşmış vəziyyətdə molekulun bir hissəsindən digərinə yükün daşınma sürəti, sinqlet vəziyyətdən triplet vəziyyətə keçid sürətindən 10^4 dəfə böyükdür.

Beləliklə, xlorofil molekulu işıq şüalarını udaraq, enerjini reaksiya mərkəzinə verir. Reaksiya mərkəzinin tərkibinə daxil olan xlorofil molekullarının «xüsusi cütlüyü» enerjini akseptorlara ötürür.

Metallofermentlər

Orqanizmdə biometalların daşdığı ən mühüm funksiyalardan biri həyat üçün əhəmiyyətli olan reaksiyalarda fermentlərin tərkibində katalizator kimi iştirakıdır.

Biometallar çox vaxt koferment şəklində (prostetik qrup) çıxış edirlər. Fermentin asanlıqla ayrılan hissəsi koferment adlanır. Fermentin az fəal qalıq hissəsi apoferment adlanır:

Ferment koferment + apoferment

Fermentativ katalizgə (biokataliz) metal ionlarının rolu çox böyükdür. Eyni zamanda fermentlərin böyük bir hissəsinin tərkibinə metal ionları heç daxil olmur. Biokatalitik reaksiyaları iki qrupa bölmək olar:

1. hidrolitik reaksiyalar
2. oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları.

Hidrolitik reaksiyalarda katalizator rolunu ifa edən fermentlərin tərkibinə Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} metal ionları daxil olur. Oksidləşmə-reduksiya proseslərini katalizə edən fermentlərin tərkibinə isə demir, mis, molibden və kobalt daxil olur. Sonuncu fermentlər qrupu daha çoxsaylı olub, həyati proseslər üçün mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Hidrolitik prosesləri katalizə edən metallofermentlər

Məlum olduğu kimi, mərkəzi metal ionunun oksidləşmə dərəcəsi artdıqca, hidratlaşmış metal ionlarının turşuluq aktivliyi (həm Brenstedə və həm də Lyuisə görə) artır. Bu fundamental xassə metallofermentlərin fəaliyyətinin əsasını təşkil edir. Belə ki, metallofermentlər, metal ionunun özünü Lyuis turşusu kimi aparması və yaxud metal ionuna koordinasiyası hesabına asanlıqla proton ayıraraq, liqandların hesabına Brensted turşusu kimi fəaliyyətdə olan, turşu təbiətli katalizator rolunu görür.

Bir sıra hallarda metallofermentin tərkibinə daxil olan metal ionunun fəaliyyəti kiçik komplekslərə məhlulunda mümkün olur. Məsələn, fermentin aktiv mərkəzi ətraf mühətdən qismən ekranlaşmış olur və buna görə də hidratlaşmanın qarşısını alır. Hemoqlobinin aktiv mərkəzi buna misal ola bilər.

Lyuis turşusu kimi özünü göstərən bioloji sistemlərin bir çoxunun aktiv mərkəzlərinin tərkibinə Zn^{2+} ionları daxil olur. Bu ion ölçülərinə görə ondan az fərqlənən Mg^{2+} və Cu^{2+} ionlarına nisbətən daha çox rast gəlinir. Zn^{2+} ionu Mg^{2+} və Cu^{2+} ionlarına nisbətən bir çox bioloji molekulalara qarşı yumşaq akseptordur və buna görə də daha qüvvətli Lyuis turşusudur. Cu^{2+} ionunu da yumşaq akseptordur. Lakin o, Zn^{2+} ionundan fərqli olaraq, asanlıqla Cu -ionuna qədər reduksiya olunur ki, bu da oksidləşmə-reduksiya proseslərinin gedişini labüd edir.

Bütün bunlardan başqa, bir qayda olaraq, kataliz prosesi atomların yeni-dən qruplaşmasını tələb edir. Buna görə də, reaksiya metal ionunun əhatəsində tez gedir. Qeyd edək ki, Zn^{2+} ionunun komplekslərinin labilliyi, uyğun Mg^{2+} və Ni^{2+} ionlarının komplekslərinə nisbətən daha yüksəkdir. Bundan başqa Zn^{2+} ionuna ən yaxın olan Cd^{2+} ionudur. Lakin kadmiyum sinkə nəzərən daha nadir elementdir. Zn^{2+} ionunun xüsusi xassələri cədvəl 35 verilmişdir.

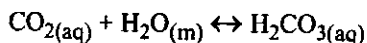
Hidrolitik proseslər zamanı elektron keçidi və substrat atomlarının oksidləşmə dərəcəsinin dəyişməsi baş vermir. Ona görə də bu tip reaksiyalarda katalizator kimi çıxış edən fermentlərin tərkibinə sabit oksidləşmə dərəcəli biometal ionları daxil olur: $Zn(II)$, $Mg(II)$, $Ca(II)$ və çox nadir hallarda oksidləşmə dərəcəsinə dəyişməyə qabil olan $Mn(II)$.

Hidrolazalar sinfinə aid olan və ətrafı öyrənilmiş sink saxlayan karboanhidraza fermentini nəzərdən keçirək. Karboanhidraza sadə, lakin

Zn²⁺ ionunun xüsusi xassələri

1.	Ni, Cd, Fe, Cu nisbətən geniş yayılmışdır
2.	Mn(II), Fe(II) ionlarına nisbətən daha davamlı komplekslər əmələ gətirir
3.	Ni(II), Mg(II) ionlarına nisbətən liqandlarını asan dəyişir
4.	Cu(II), Fe(II), Mn(II) ionlarından fərqli olaraq, oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına daxil olmur
5.	Ni(II), Mg(II) komplekslərindən fərqli olaraq, komplekslərinin quruluşu sort deyil
6.	Me ²⁺ ionları arasında ən qüvvətli lyuis turşusudur (Cu ²⁺ müstəsna olmaqla)

mühüm əhəmiyyət kəsb edən karbon dioksidinin hidratlaşma prosesini katalizə edir:

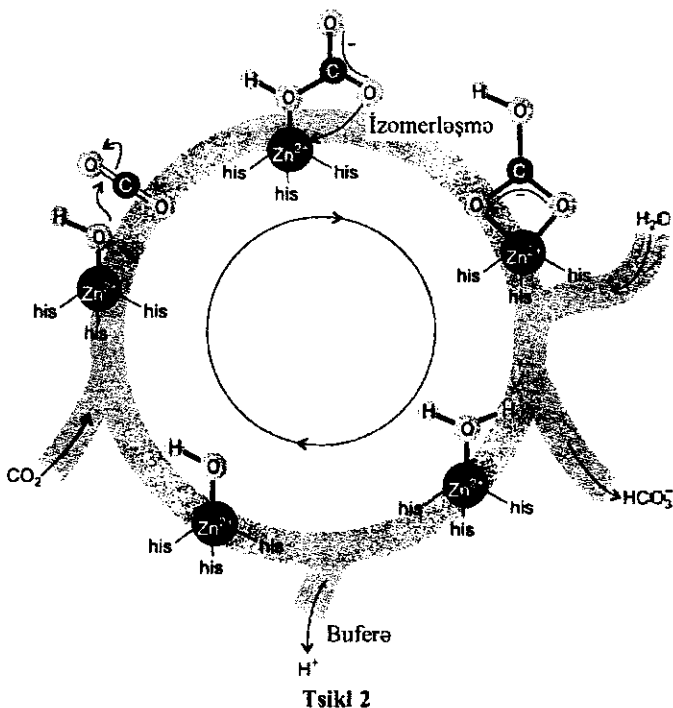


Verilmiş reaksiya katalizatorsuz da gedir. Lakin həyati proseslərin normal fəaliyyət etməsi üçün bu reaksiyanın sürətlənməsi çox vacibdir. Bu reaksiyanın sürəti sink saxlayan ferment karboanhidrazanın iştirakı ilə xeyli artır. Karboanhidraza fermenti üç formada mövcud olur. Onun molekül kütləsi təxminən 30000-ə bərabərdir. Karboanhidraza fermentinin tərkibinə 260 amin turşu qalığı daxil olur.

Fermentlərin katalizator kimi iştirak etdiyi əksər reaksiyalarda olduğu kimi çevrilmələrin ardıcılığını müəyyən etmək çox çətin məsələlərdəndir. Bunun üçün bir neçə variant nəzərdən keçirilməlidir ki, seçilmiş variantın etibarlı olması üçün əminlik yaransın. Sink saxlayan bu ferment bir neçə izoferment şəklində, yəni I-VII rəqəmləri ilə qeyd olunana müxtəlif genetik formalarda mövcuddur. Karbohidraza – hidrolitik fermentlər (hidrolazalar) sırasına aiddir. Bu sıranın digər iki nümayəndələrindən biri – karboksipeptidaza, zülal molekullarından amin turşuların qopma prosesinin katalizatoru, digəri – əsasi fosfotaza, fosfat turşusu efrirlərinin hidrolizi prosesinin katalizatoru kimi çıxış edir.

Karboanhidrazanı xarakterizə etmək üçün müxtəlif üsullar cəlb edilmişdir. Belə ki, kinetik inqibitorların iştirakı ilə bir neçə izofermentin kristal quruluşu müəyyən edilmişdir. Bütün hallarda Zn üçün xarakterik koordinasiya yeri, histidin qalıqlarının imidazol qruplarının azot atomları tərəfindən tutulub, 4-cü koordinasiya yerində isə su molekulu və ya hidroksil ionu yerləşir.

CO₂ ilə suyun qarşılıqlı təsirinin düz və əks reaksiyalarının sürəti pH-ın yüksəlməsi ilə artır. Aparılan müşahidələr belə bir fərziyyənin meydana çıxması üçün zəmin yaratdı - sink atomuna koordinasiya olunmuş su



molekulu, asanlıqla və döner olaraq OH⁻ ionuna çevrilərək, CO₂-yə qarşı nukleofil rolunda çıxış edir. Bu mexanizm tsikl 2-də təsvir olunmuşdur. Burada sinklə koordinasiya olunmuş OH⁻ ionu CO₂-yə qarşı nukleofil təsir göstərərək, aralıq beşdi koordinasiyalı kompleks əmələ gətirir. Bu kompleksdə hidrokarbonat HCO₃⁻ ionunun izomerləşməsindən sonra su molekulu sıxışdırılıb çıxılır. Bu molekulun deprotonlaşması ilkin hidroksil

kompleksinin əmələ gəlməsinə səbəb olur və yaranmış kompleks digər CO₂ molekulu ilə qarşılıqlı təsire girir. Bu mexanizm, qismən karboanhidrazanın rentgenquruluş tədqiqatlarının nəticələrinə əsaslanır. Müəyyən olunmuşdur ki, bu quruluş tərkibində olan hidrofob boşluqlar (burada qeyri-polyar CO₂ molekulu yerləşə bilər) fərz olunan aktiv mərkəzin yaxınlığında yerləşirlər. Bundan əlavə İQ tədqiqatları da alınan nəticələri təsdiq etmişdir. Beləliklə, katalizator kimi karboanhidrazanın iştirakı ilə CO₂-nin sürətlə gedən hidratlaşma və dehidratlaşma reaksiyaları aktiv mərkəzin yaxınlığında hidrofob zonada gedir.

Karboanhidrazada sink ionu kobalt, manqan, nikel, mis, cıvə, qurğuşun, dəmir, berillium, maqnezium və kalsium ionları ilə əvəz oluna bilər. Sink kobalt ilə əvəz olunduqda ferment özünün yüksək aktivliyini saxlamış olur. Sink nikel və manqan ilə əvəz olunduqda fermentin aktivliyi azalır. Digər hallarda katalitik aktivlik tamamilə itir. Kapbohidraza bir sıra aldehidin hidratlaşma prosesini katalizə edir.

Sinkin kobaltla əvəz olunması zamanı fermentin katalitik aktivliyinin azalmaması, bu ionların eyni cür koordinasiya olunmasına dələət edir.

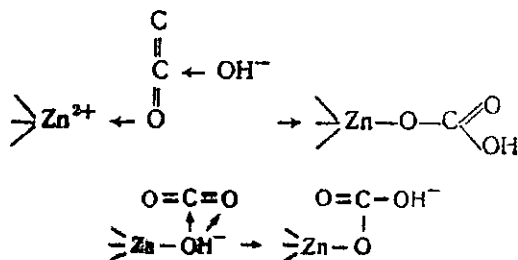
Co²⁺- karboanhidrazanın udulma spektrlərinin tədqiqi göstərir ki, kobalt ionlarının koordinasiyası təhrif olunmuş tetraedrik simmetriyalıdır. Bu spektrlər, ətrafında tetraedrin təpələri boyunca dörd benzimidazol molekulunu koordinasiya etmiş Co²⁺ spektrlərinə uyğundur. Belə fərz olunur ki, fermentlərdə metal ionu yaxın əhatəsində olan atomlarla entatik, yəni gərilmiş qeyri-stabil quruluş əmələ gətirir. Məhz buna görə də fermentlər yüksək katalitik aktivliyə malik olurlar.

Bu ferment üçün onu kəskin surətdə dezaktivasiya edən, anion tipli inqibitorların mövcudluğu xarakterdir. Belə inqibitorlara N₃⁻, CN⁻, CNO⁻, S₂O₄²⁻ ionları və sulfanamid molekulları X-SO₂-NH₂ aid edilir. Bu hissəciklər Co²⁺-karboanhidrazanı da dezaktivasiyaya uğradır. İnqibitorlar əlavə edildikdən sonra kobalt saxlayan fermentlərin spektrləri dəyişir. Bu dəyişikliklər əsasında belə nəticəyə gəlmək olar ki, Co(II) tetraedrik koordinasiyası dəyişməz olaraq qalır, lakin əhatədəki yerlərdən biri inqibitorla tutulmuş olur.

Ferment makromolekulunun boşluğuna CO₂ -nin daxil olması onun İQ spektrində əhəmiyyətli dəyişikliklərə səbəb olur. Bu isə CO₂ ilə metal arasında koordinasiyanın olmamasına dələət edir. Peaksiya nəticəsində alınan hidrokarbonat ionu şübhəsiz ki, sink və kobalt ionları ilə koordinasiya əlaqəsi yaradır.

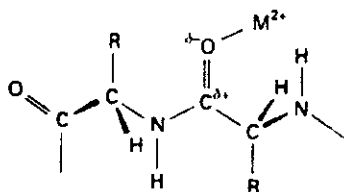
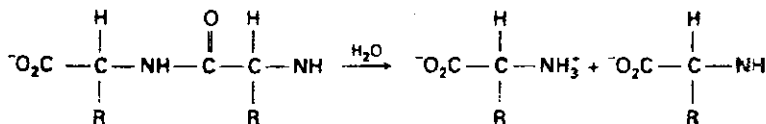
Verilmiş reaksiya üçün uzlaşdırılmış («konsert») mexanizmi daha uyğun gəlir. Bu zaman qarşılıqlı təsir 2 mexanizm ilə gedə bilər:

1. CO₂ molekulu iki tərəfdən iki reagentlə - sink ionu və hidroksil ionu ilə eyni vaxtda qarşılıqlı təsire məruz qalır:



2. Mexanizmlərdən hansının daha əlverişli olması hələ də aydın deyil.

Karboksopeptidazalar da Zn saxlayan fermentlər sırasına aiddir. Onların əsas funksiyası peptid əlaqələrinin katalitik hidrolizini aparmaqdır:

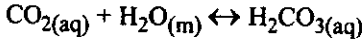


Bir Zn²⁺ ionu ilə birləşmiş yalnız bir polipeptid zəncirindən ibarət olan öküz karboksipeptidazası daha geniş öyrənilmişdir. Rentgen quruluş tədqiqatlarının nəticələri Zn²⁺ ionlarının qismən pozulmuş tetraedrik koordinasiyasına dəlalat edir. Burada da karboanhidrazada olduğu kimi, Zn²⁺ ionuna su molekulu koordinasiya olunması, H₂O ilə nukleofil OH⁻ ionu arasında tarazlığın yaranmasını sürətləndirə bilər. Zn²⁺ ionu (Lyuis turşusunun katalizatoru rolunda çıxış edərək) peptid zəncirinin karbonil

qrupunu koordinasiya edərək onu karbon atomu üzərində elektron sıxlığının azalması hesabına hidrolizə qarşı davamsızlığı üçün şərait yaradır.

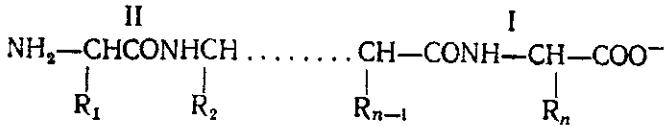
Karboksipeptidazanın təsiri altında gedən zülalların katalitik parçalanma reaksiyasının şəhri üçün həm Lyysis turuş katalizinin və həm də hidroksil qrupunun təsiri mexanizmləri cyni dərəcədə yararlıdır.

Peptidlərin çoxsaylı hidroliz reaksiyaları ilə

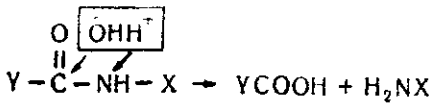


reaksiyası arasında oxşarlıq çoxdur. Cədvəl 36-də peptidlərin hidrolizinin katalizatoru olan bir sıra ferment təqdim olunmuşdur. Peptid əlaqəsinin hidrolizi zamanı peptid rabitələrindən birinin qırılması baş verir.

Karboksipeptidazanın iştirakı ilə I peptid qrupunun, aminopeptidazanın iştirakı ilə isə II peptid qrupunun hidrolizini asanlaşdırır.



Reaksiyalar aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Bu fermentlər apasında geniş miqyasda öyrənilmiş kapboksipeptidazadır. Karboksipeptidaza ilə kapboksianhidraza arasında oxşarlıq çoxdur:

- təxminən eyni molekul kütləsi
- hər iki makromolekula elleptik formalıdır
- aminurşularının hidrofob qalıqları ilə döşənmiş boşluqların mövcudluğu
- boşluğun dərinliyində sink atomunun mövcudluğu və s.

Karbonhidradan fəpqli olaraq, kapboksipeptidazada sink, histidinin yalnız iki imidazol qrupu ilə bağlanır. Üçüncü yer qlutamin qalığı, dördüncü yer isə fermentativ reaksiya nəticəsində substrat molekulunun sıxışdırıb çıxartdığı su molekulunu tutur. Substrat sinklə peptid rabitəsinin C = O qrupu ilə bağlanır. Peptidin sonundakı COO-qrupu isə metalloproteinin tərkibinə daxil olan arginin, qvanid qrupu ilə bağlanmış olur.

Peptidlərin hidroliz peaksiyalarını katalizə edən bəzi fermentlər

reaksiya	Ferment	Fermentin tərkibinə daxil olan biometal	Mol. kütləsi
Peptidin uc C-qalığının hidrolizi	Karboksi peptidaza	Zn ²⁺	34600
Peptidin uc N-qalığının hidrolizi	aminopeptidaza	Mg ²⁺ Mn ²⁺ Zn ²⁺	400000
Dipeptidlərin hidrolizi	Dipeptidaza	Zn ²⁺	47200
Peptidlərin hidrolizi	Proteaza	Ca ²⁺	-

Substratın fermentin boşluğuna daxil olması zamanı, protein makromolekulunda bəzi konformasion dəyişikliklər baş verir. Bu dəyişiklik tirozinin C₆H₄OH qrupunun ferment boşluğuna tərəf dönməsi hesabına baş verir.

Metallofermentlər arasında məhz karboksipeptidaza daha dəqiq öyrənilmişdir. Fermentin rentgenquruluş analizinin nəticələri karboksipeptidazanın dörd müxtəlif formalarının mövcudluğuna dəlalət edir. Karboksipeptidazanın formasından asılı olaraq, fermentin tərkibinə 300-dən 307-yə qədər aminturşu daxil olur.

Karboksipeptidazanın tərkibində sink, Co²⁺ ilə əvəz oluna bilər. Bu zaman metallofermentin aktivliyi artmış olur. Sink nikel, manqan və dəmir ilə əvəz olunduqda peptidazanın aktivliyi nisbətən azalır, sinkin kadmium, cıvə, mis, qurğuşun və ya radium ilə əvəz olunması metallofermentin peptidaza aktivliyi tamamilə itir.

Karboksipeptidazada sink və eləcə də kobaltın koordinasiyası təhrif olunmuş tetraedrdir. HMR tədqiqatlarının nəticələrinə görə tərkibində sinkin əvəzinə Mn(II) olan karboksipeptidazada koordinasiya olunmuş su molekulu çox mütəhərrikdir və substrat molekulu ferment boşluğuna daxil olduqda asanlıqla ayrılır.

Karboksipeptidazanın iştirakı ilə peptid əlaqəsinin hidroliz reaksiyasının mexanizmi hələ ki, tam aydınlaşdırılmamışdır. Bununla əlaqədar olaraq iki fərziyyə irəli sürülmüşdür:

- peptid əlaqəsinin C=O qrupu sink ilə koordinasiya olunur və bu qrupda müsbət polyarlaşmış karbon atomu su molekulunun hidroksil qrupunu özünə birləşdirir.

Sonuncu amin qrupunun yaxınlığında yerləşən peptid əlaqəsinin hidrolizi aminopeptidazanın iştirakı ilə baş verir. Aminopeptidazalar yüksək molekul kütləsi (~400000), tərkibinə gaxil olan metal atomlarının rəngarəngliyi (Mg, Mu, Zu, Ca) və miqdarının çoxluğu ilə (1 mol fermentə 20 atoma qədər) xarakterizə edilir.

Dipeptidlərin hidrolizində dipeptidaza iştirak edir. Dipeptidaza nisbətən kiçik molekul kütləsi (47200) və koferment şəklində mütləq Zn^{2+} ionlarının mövcudluğu ilə xarakterizə olunur.

Peptid əlaqəsinin hidrolizində katalizator kimi iştirak edən bir sıra başqa metalfermentlərin tərkibinə kalsium və digər ionlar daxil olur.

Mürəkkəb efir əlaələrinin və xüsusən də fosfat qrupları ilə əlaqələrin hidrolizində katalizator kimi iştirak edən bir çox fermentlər (fosfatazalar) da mövcuddur. Onların bəziləri cədvəl təqdim olunmuşdur.

Hidroliz proseslərinin katalizatoru olan fermentlər

Cədvəl 37

reaksiya	ferment	Biometal	Mol. kütləsi
$P_2O_7^{4-} + H_2O = 2HPO_4^{2-}$	pirofosfotaza	Mg^{2+}	-
$ATP + H_2O = ADF + H_2 PO_4^-$	ATFaza	Mg^{2+}	-
Fosfotokarbohidratlar + H_2O = karbohidrat + HPO_4^{2-}	fosfotaza	Mg^{2+}	-
Müxtəlif fosfor efriləri + OH^-	Qələvi fosfotaza	Zn^{2+}	89000
Fosfolipidlər + H_2O	Fosfolihaza C	-	-
Qlükozid + H_2O	-amilaza	Ca^{2+} (Zn^{2+})	50000

Mürəkkəb efir əlaqələrinin hidrolizində katalizator kimi çıxış edən fermentlər

Analoji metallofermentlər eyni zamanda fosforil qrupunun (PO_3^-) keçid peaksiyalarında katalizator kimi iştirak edə bilər:



Bu və digər oxşar peaksiyalarda (bir substratdan digərinə keçid reaksiyaları) katalizator rolunda çıxış edən fermentlər kinazalar adlanır. Bu prosesdə katalizator kimi iştirak edən təxminən 100 kinaza məlumdur. Bütün kinazaların tərkibinə Mg^{2+} ionları Mn^{2+} ionları ilə əvəz oluna bilər. Bu zaman fermentlər öz aktivliyini itirmir.

Mn^{2+} ionunun daxil edilməsi aralıq komplekslərin quruluşunu, fermentlərin iştirakı ilə gedən peaksiyaların kinetika və mexanizmini EPR və HMP üsulları ilə tədqiq etməyə imkan verir. Müəyyən olunmuşdur ki, ən azı iki növ aralıq kompleks $\text{M} - \text{S} - \text{E}$ və $\text{S} - \text{M} - \text{E}$ əmələ gələ bilər. Burada E-ferment, M-metal, S-substratdır. (ATF^{4-} və ya ADF^{3-}).

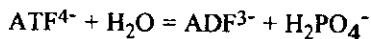
$\text{M} - \text{S} - \text{E}$ komplekslərində metalın rolu substratın elektrik yükünün neytrallaşdırılmasıdır. M - kimi müxtəlif metallar iştirak edə bilər və kataliz reaksiyası bu halda xüsusi xarakter daşıyır.

$\text{S} - \text{M} - \text{E}$ komplekslərində metal ionlarına qarşı kataliz prosesi spesifik xarakter daşıyır. Katalitik aktivliyə malik $\text{M} - \text{E}$ mərkəzlərini yalnız müəyyən miqdar ion əmələ gətirir.

Bu fermentlər arasında ən yaxşı öyrənilmiş qələvi fosfotazadır. Qələvi fosfotaza ortofosfat turşusunun çoxsaylı efiirlərinin hidroliz reaksiyalarının katalizatorudur. Hər mol fosfotazaya 4 sink atomu düşür. Metalloferment məhluluna turşu əlavə etdikdə qələvi fosfotaza iki subvahidə parçalanır.

İlkin quruluşun bərpası üçün məhlulun qələvililiyi artırılmalı və sink ionları əlavə olunmalıdır. Qələvi fosfotazanın aktivliyi Hg və Co ionları daxil edildikdə də saxlanılır. Sink kobalt ilə əvəz edildikdə fosfotazanın hidrolizə qarşı aktivliyinin 10% saxlanılır, tranferaz aktivliyi isə tamamilə itir.

Bioloji proseslərin əksəriyyəti üçün adenzintrifosfatın hidroliz reaksiyası çox əhəmiyyətlidir.



Bu proses zamanı müəyyən porsiyalarla vacib olan qədar enerji ayrılır. Reaksiya Be^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ionları ilə katalizə edilir. Maraqlı faktıdır ki, sadə Mg^{2+} və Ba^{2+} ionları prosesdə katalizator kimi çıxış etmir.

İonların katalitik təsirinin tərtibi məhlulun pH-dan asılı olur. Belə ki, pH = 5 kəmiyyətində Cu^{2+} və Zn^{2+} ionları, pH = 2 olduqda isə Ca^{2+} və Mn^{2+} ionları daha yüksək effektivliyə malik olur.

Görünür ki, yüksək katalitik aktivliyə yalnız metalloprotein sistemləri malikdir. Sadə ionlar ən yaxşı halda reaksiya sürətinin 10-60 dəfə artırabilir.

Digər hidroliz reaksiyalarında katalizator kimi çıxış edən fermentlərə misal olaraq - amilazanı göstərmək olar. - Amilaza qlükozidlərin hidrolizini katalitik olaraq sürətləndirir. Metalloproteinlər sırasına aid olan -amilozanın molekül kütləsi ~50000 olub, tərkibinə fermentin quruluşunu stabiləşdirən bir və ya iki kalsium ionu və fermentin dimer quruluşunu müəyyənəşdirən bir-iki Zn atomu daxil edir.

Biooloji 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 (yükələri 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. Məsələn, fotosintez prosesi zamanı, yarpağın işıqlanan və qaranlıqda qalan hissələri arasında yaranan potensiallar fərqi göstərmək olar. Bu zaman yarpağın işıq şüaları altında qalan hissəsi qaranlıqda qalan hissəsinə nəzərən müsbət yüklənmişdir.

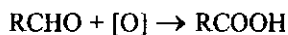
Birinci qrupa aid olan bioloji oksidləşmə-reduksiya prosesləri əsas xüsusiyyətlərindən biri onların çoxmərhələli olmasıdır. Onlar bir sıra aralıq mərhələlərdən keçərək, çoxsaylı oksigenli birləşmələr (spirtlər, aldehidlər, ketonlar, karbon turşuları) əmələ gətirir. Sonda bu birləşmələr tam oksidləşərək 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 döner olduğundan, orqanizmdə oksidləşmə - reduksiya homeostazını tənzimləyir.

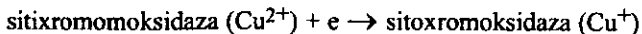
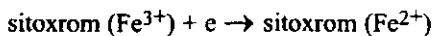
Elektron keçidli proseslər. Bu növ oksidləşmə - reduksiya proseslərini üç qrupa bölmək olar:

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

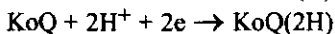
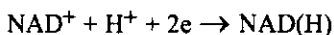
2. Oksigen atomlarının və oksidaza fermentlərinin iştirakı ilə gedən proseslər, məsələn, substratın aldehid qrupunun turşu qrupuna oksidləşməsi:



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.



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:



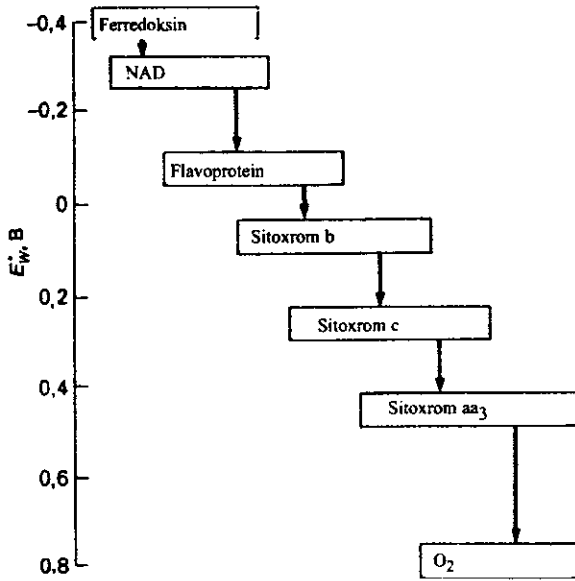
Göstərilən oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının hamısı, daxili membranın üzərində - dehidrogenaza fermentləri, kofermentlər (NAD^{+} və KoQ) və b, c₁, c₂, a sitoxromlar seriyası, eləcə də sitoxromoksidaza fermentindən təşkil olunmuş ansamblar şəklində yerləşən mitoxondriya substratlarında baş verir.

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 daxilə 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 həyəcanlanması və fəaliyyətə başlaması zamanı həyəcanlanmış sahə, həyəcanlaşmamış sahəyə nəzərən mənfi yüklənir və bunun sayəsində elektrik cərəyanı əmələ gəlir.

Biotokların qeydiyyatı tibbi diaqnostikada, xüsusilə də elektrokardiografiyanın (ürək əzələlərinin işi zamanı yaranan potensiallar fərqi qeydiyyatı), elektroensifalografiyanın (beyinin fəaliyyəti zamanı sinir hüceyrələrində yaranan potensiallar fərqi qeydiyyatı) əsasında durur.

Oksidləşmə - reduksiya reaksiyalarını katalizə edən metallofermentlər

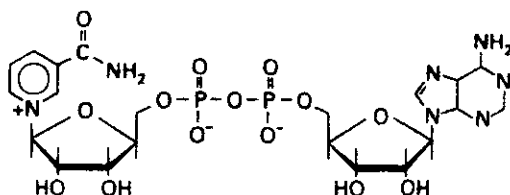
Fotosintez və tənəffüs enerjinin çevrilməsi prosesləri olaraq, canlı təbiətdə baş verən ən mühüm oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarıdır. Buna görə də, oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında katalizator rolunun ifaçısı olan fermentlər xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Məlum olduğu kimi, belə reaksiyalar atom və atom qruplarında elektron keçidi vasitəsi ilə baş verir. Metallofermentlər müxtəlif növ reaksiyalarda katalizator rolunu oynayır. Bütün canlı orqanizmlərdə rast gəlinən yeganə metal olan – dəmir saxlayan fermentləri nəzərdən keçirək.



Şək. 39. Bioloji sistemlərdə (pH=7) elektron keçidi proseslərinin bir sıra mühüm iştirakçılarının oksidləşmə - reduksiya potensialları.

Canlı hüceyrələrdə baş verən oksidləşmə - reduksiya reaksiyaları mürəkkəb proses olub, bir sıra müəyyən ardıcılıqla gedən oksidləşmə mərhələlərindən ibarətdir. Bu zaman hər bir oksidləşmə mərhələsi tənzimlənə bilər, çünki nəzərdə saxlanması mümkün olmayan oksidləşmə

prosesi məhz yanmadır. 39 sayılı şəkildə mitoxondranın (oksigen sərfi gedən orqanellalar) daxilində gedən oksidləşmə proseslərində iştirak edən birləşmələrin standart potensialları verilmişdir. Bu sıraya eyni zamanda üzvi

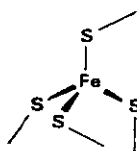


77 NAD

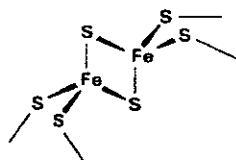
molekullara oksigenini nüfuzu reaksiyalarında iştirak edən, tərkibində hem saxlayan sitoxrom və flavoprotein də aid edilir.

Reduksiya proseslərində hidrogen ionlarının (H-) donoru kimi iştirak edən geniş yayılmış maddə nikotinamidadenindinusmotuddur (NAD) (77). Bu sıranın ən qüvvətli reduksiyaediciləri ferredoksinlərdir. Onlar dəmir və kükürd atomlarından ibarət klasterləri özünə daxil edən zülallardır.

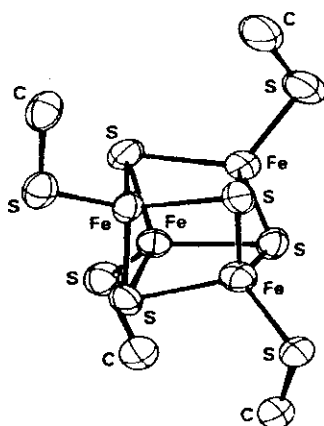
(Fe-S)-lü zülallar və qeyri-hem təbiətli dəmir ionları. Hemoqlobin və mioqlobin porfirin molekulu ilə bağlı olan dəmir ionu, fermentlərinin iştirakı ilə gedən oksidləşmə-reduksiya prosesləri üçün də mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Ona görə də, porfirin liqandları ilə bağlı olan dəmir atomları mühüm



78



79



80 $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{Ph})_4]^{2-}$

fermentlərin çoxunda rast gəlinir. Digər dəmir saxlayan zülalların hamısı qeyri-hem zülalları kimi təsnif edilir. Onların içərisində ən əhəmiyyətliləri kükd atomlarının tetraedrik əhatəsində dəmir atomu saxlayan fermentlərdir.

Belə fraqmentləri daxil edən fermentlərin oksidləşmə-reduksiya potensialları 0- 0,5 V civarındadır və onlar NAD-ın NADH-ə və N_2 -nin NH_3 -ə reduksiya proseslərində iştirak edir.

Belə fermentlərin aktiv mərkəzləri bir və ya daha çox dəmir atomu saxlaya bilir. Məsələn, (78) sistemində RS^- qruplarının tetraedrik əhatəsində olan Fe atomunu, körpücük S^{2-} ionları ilə tillər üzrə bağlanmış iki FeS_4 tetraedri daxil edən iküvəli ferredoksin klasterlərini (79), aktiv mərkəzi model quruluşa bənzər olan $4Fe, 4S$ - ferredoksinləri (80) göstərmək olar.

Ferredoksinlərin Fe-S klasterləri boşluğun içərisində yerləşir və ona görə də substratın miqdarına nəzarət etmək üçün imkan yaradır. Yüksək sınıllı Fe(III) ionunun yüksəkionlu Fe(II) ionuna reduksiyası zamanı Fe-S əlaqəsinin uzunluğu cüzi olaraq dəyişir. Buna görə də molekulun həndəsi quruluşunun dəyişməsi ilə əlaqədar olan elektron keçidi reaksiyasının baryeri çox kiçikdir.

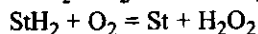
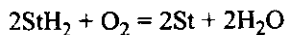
Belə fermentlər adətən bir elektron keçidli proseslərdə iştirak edirlər. Müxtəlif yan qruplar molekulun bütövlükdə hidrofiliyini və ya lipofiliyini müəyyən edir və bundan asılı olaraq, molekula sitoplazmada hüceyrənin daxilində və ya membranın səthində yerləşir. Hal-hazırda müasir qeyri-üzvi kimyanın fəal inkişaf edən sahələrindən biri məhz Fe-S klasterlərini modelləşdirən birləşmələrin sintezi və onların quruluşunun tədqiqidir. Belə ki, müəyyən edilmişdir ki, $FeCl_3, NaOCH_3, NaHS$ və benzilmerkaptanın metanolda qarşılıqlı təsir reaksiyası $[Fe_4S_4(SCH_2Ph)_4]^{2-}$ (80) alınması ilə nəticələnir. Bu birləşmənin maqnit nüfuzluğu, elektron spektrləri, oksidləşmə-reduksiya xassələri, Mösbauer spektrləri (^{57}Fe) təbii ferredoksinlərlə analojidir. Formal mülahizələr əsasında söyləmək olar ki, burada iki dəmir atomu +2; iki dəmir atomu isə +3 oksidləşmə dərəcəsinə malik olmalıdır.

Lakin rentgen-quruluş üsulları ilə aparılan tədqiqatlar dörd dəmir atomunun ekvivalentliyinə dəlalət edir. Bu baxımdan qeyd edilən komplekslərin elektron quruluşunun təsviri üçün yükün delokallaşma konsepsiyası daha uyğun gəlir və elektron keçidi reaksiyalarında bütün klaster boyu delokallaşan orbitallar iştirak edir.

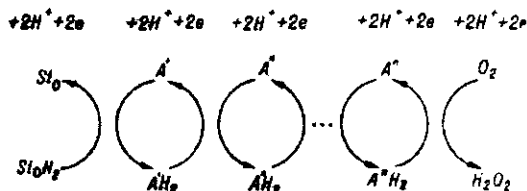
Orqanizmdə gedən bir sıra oksidləşmə- reduksiya reaksiyalarının gedişi nəticəsində çoxsaylı həyati funksiyaların işləməsi üçün vacib olan sərbəst

enerji ayrılır. Bu proseslər zamanı əsas oksidləşdirici molekulyar oksigen, reduksiya məhsulları isə su və bəzi hallarda hidrogen peroksiddir.

Orqanizmdə gedən oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarını ümumi halda aşağıdakı tənliklər ilə göstərmək olar:



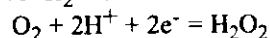
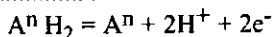
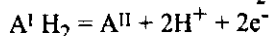
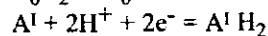
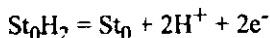
Burada St - substratın oksidləşmiş forması. StH₂ isə substratın reduksiya olunmuş formasıdır.



Bu iki reaksiya, bir qayda olaraq, aralıq mərhələlərdə metallofermentlərin iştirakı ilə çoxpilləli mexanizm üzrə zəif gedir. Bu mərhələləri tsikllər şəklində ifadə etmək qəbul olunub.

Tsiklin yuxarı hissəsində oksidləşmiş, aşağısında isə reduksiya olunmuş forma yazılır. Yuxarıya yönəlmiş ox işarəsi oksidləşmə reaksiyasını, aşağıya yönəlmiş isə reduksiya reaksiyasını göstərir. Zəncirin tsiklləri oksidləşmə-reduksiya potensiallarının artması sırasında yerləşdirilir.

Verilmiş zənciri daha sadə redoks proseslər ardıcılığı kimi qeyd etmək olar:

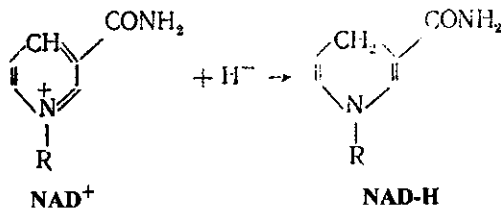


Zəncirə eyni zamanda oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının bir elektronlu mərhələlərini də daxil etmək olar.

Redok. zəncirin əvvəlində ən kiçik oksidləşmə-reduksiya potensiallarına malik olan birləşmələr cütlüyü yerləşir. Zəncirin sonunda ən yüksək redoks potensiallı birləşmələr cütlüyü durur.

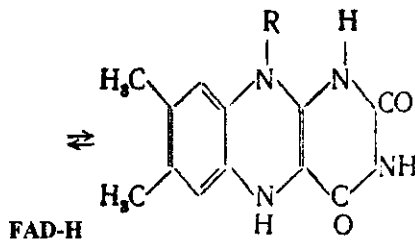
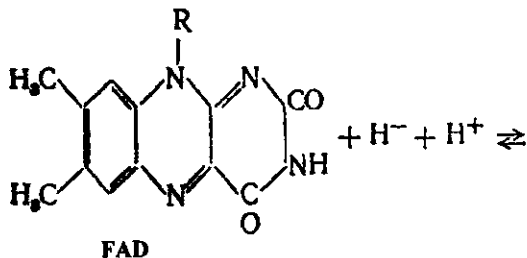
O_2/H_2O_m - cütlüyü üçün oksidləşmə-reduksiya potensialı $+0,30V$ bərabərdir, $RCHO/RCH_2OH$ cütlüyü üçün isə $-0,20V$ -dur. Bu iki cütlük arasında yerləşən aralıq cütlüklərin potensialları aralıq qiymətlərə malik olmalıdır. Verilmiş proses geniş yayılmış olmasına baxmayaraq, fərdi xarakter daşıyır.

Zəncirin əvvəlində karbohidratlar, aldehidlər, fenollar, bəzi turşular, hidrogensulfid, hidrosulfit və s. yerləşir. Zəncirin sonunda isə oksigenini iştirakı ilə yaranan oksidləşmə-reduksiya cütlüklərindən başqa nitrat (nitrit, azot), ammoniyak və bir sıra başqa maddələr yer tutur.



Nikotinamidodenindimukleotid

Göstərilən çoxmərhələli zəncirə ya elektron və ya hidrogen atomlarının, hidrid H^- ionlarının St_0H_2 -dən O_2 qədər, bir sıra aralıq A^I, A^{II}, \dots, A^n məhsullarından keçərək ötürülməsi prosesi kimi baxmaq olar



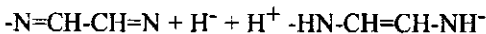
Bu proseslərin sürətlənməsi, əsasən metalloproteinlər qrupuna aid olan çoxsaylı fermentlərin iştirakı ilə mümkün olur.

Oksidləşmə-reduksiya proseslərində kofermentlər kimi yalnız metal ionları və onların kompleksləri deyil, eyni zamanda bir sıra üzvi maddələr də çıxış edir. Xüsusi əhəmiyyətə NAD və FAD kofermentlər malikdir. Bu maddələr asanlıqla hidrid ionunu birləşdirərək NAD-H və FAD-H-a qədər reduksiya olunurlar

NAD⁺-də nikotinamid qalığı azot atomu vasitəsilə R-ə birləşir. R - iki kondensləşmiş fosfat qruplu adeninnukleotiddir. Əgər adeninnukleotidin tərkibinə üç kondensləşmiş fosfat qrupu daxil olarsa, onda sistem NADR⁺-NAD-RH kimi qeyd edilir. Belə sistemin oksidləşmə-reduksiya potensialı çox kiçik olub -0,32 V bərabərdir.

Flavinnukleotid oksidləşdirici cütü nisbətən yüksək potensialı ilə xarakterizə edilir: «»formul yasım

FAD reduksiyası zamanı əsaslı dəyişikliklər dörd həlqədən ibarət olan zəncirdə baş verir:



Metalloproteinlərin tərkibindəki aktiv mərkəzlərin təsir mexanizmi tam aydın deyil.

Bir sıra hallarda mezanizm uyğun oriyentasiyalı müxtəlif liqandlı kompleksin və substrat molekulunun polyarlaşması ilə izah edilir. Digər tərəfdən metallofermentlərin təsir mexanizmi metal ionunun növbələşən oksidləşmə-reduksiyasına əsaslanır.

Birinci mexanizm, tərkibində sink və NAD saxlayan dehidrogenazaların redoks – fermentlərinin təsiri zamanı mümkün olur. Dehidrogenazalar spirt oksoturşu və başqa reduksiyaedicilərdən hidrid anionunun ayrılma prosesini kəskin sürətləndirir. Bu zaman oksidləşmə məhsulları əmələ gəlir. 36 sayılı cədvəldə bir sıra sink saxlayan dehidrogenazalar, onların funksiyası və tərkibindəki metalın miqdarı verilmişdir

Görünür ki, metallofermentin tərkibinə daxil olan Zu atomları (ionları) onun quruluşunda və təsir mexanizmində müxtəlif cür rol oynayır.

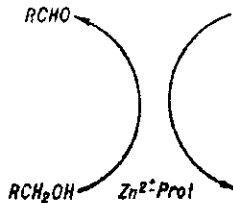
Belə fərz olunur ki, sink atomlarının yarısı birbaşa proteinin tərkibinə daxil olaraq, katalitik aktda birbaşa iştirak etmir. Burada zülalın üçlü və dördlü quruluşu qorunub saxlanır. Digər- sink atomları proteinin aminturşu atomları NAD adenin qalığı və spirtin hidrosil qrupu ilə koordinasiya

Sinksaxlayan dehidrogenazların bəzi xarakteristikaları.

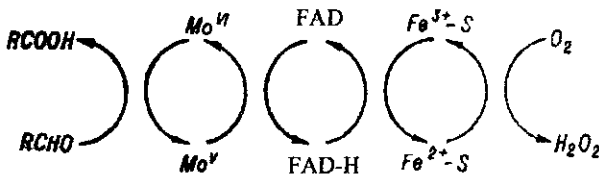
ferment	Mol. kütləsi	kofaktor	reaksiyalar
Alkoqoldehidrogenaza	84000	2-4 Zn 2-4NAD	$RCH_2OH + HAD^{+} =$ $RCHO + HAD-H + H^{+}$
Malatdehidrogenaza	40000	1-2Zn nNAD	Malat + $HAD^{+} =$ oksaloaset + $HAD-H + H^{+}$
Qlutamat dehidrogenaza	106000	2-4Zn nNAD-p	Qlutamat + $HAD-P^{+} =$ -ketoqlutarat + NH_3 + $HAD-PH^{+}$

olunur. Spirt molekuluna digər tərəfdən nikotinamid qalığı yaxınlaşaraq, spirdən hidrid ionunun H^{-} ayırır.

Burada biokatalizin ən sadə halı- sinksaxlayan fermentin iştirakı ilə birpilləli oksidləşmə-reduksiya reaksiyasının sürətlənməsi prosesi gedir.



Aldehid və ya hipoksantinin oksidləşməsi zamanı daha mürəkkəb bir neçə mərhələli oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları zamanı daha mürəkkəb bir neçə mərhələli oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları zəncir təşkil edir:

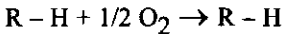


Aldehidoksidaza

Bu zəncirin mühüm iştirakçıları- sitoxromlardır. Həmsaxlayan zülallar qrupuna aid olan sitoxromlarda dəmir atomu porfirinəbənzər liqandların əhatəsində olur. Sxemdə göstərilən ardıcılıq bir neçə ATF molekulunun sintezi və eləcə də üzərində sitoxrom yerləşən membranın müxtəlif tərəflərində ayrı-ayrı mərhələləri lokallaşdırmaq üçün imkan yaradır.

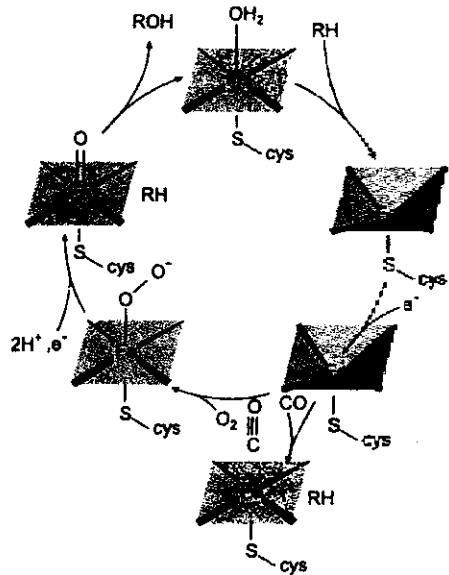
Beləliklə, elektron ötürülmə zəncirinin iştirakçısı olan sitoxromlar O_2 -ni mərhələ-mərhələ reduksiya edən həm tərkibli zülallardır.

Sitoxrom P-450 fermentləri. «Sitoxrom P-450» termini dedikdə- dəmir porfirin aktiv mərkəzli fermentlər nəzərdə tutulur. Bu fermentlər oksigen atomunun karbohidrogen substratına nüfuzu prosesinin katalizatorlarıdır. P-450 ifadəsi bu birləşmələrin spektral analizinin nəticələri ilə bağlıdır. Bu fermentlərin katalizə etdiyi ən mühüm reaksiya ümumi halda aşağıdakı kimi qeyd edilir:



$R - H$ əlaqəsinə oksigen atomunun daxil edilməsi (atom keçidi mexanizmi ehtimal olunan oksidləşmə-reduksiya reaksiyası) - orqanizmin hidrofob toksik agentlərini (məsələn, dərmanların, steroid birləşmələrin, pestisidlərin) daxil olmasına qarşı mühafizə funksiyasıdır. $RH \rightarrow R - OH$ tipli hidrosilləşdirmə prosesi bu birləşmələrin suda həll olma qabiliyyətini yüksəldir və bunun nəticəsində onların orqanizmdən yuyularaq kənar edilməsi üçün şərait yaradır.

Sitoxrom P-450-in fərz olunan təsir mexanizmi 3 saylı tsikldə əks edilmişdir. Zəncirin (a) mərhələsində ferment ilkin $Fe(III)$ kompleksi şəklində mövcud olduğu yerdə başlayır. Artıq (b) mərhələsində $R-H$



Tsikl 3

Ən çox yayılmış dəmir saxlayan metallofermentlərin bəzi xassələri

Metalloferment və ya redoks sistemi	M2	Qeyri-üzvi hissələrin tərkibi	E	Funksiya
$\text{Fe(phen)}_3^{3+} + e^- = \text{Fe(phen)}_3^{2+}$	-	-	1,10	-
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	-	-	0,77	-
Yüksək redoks potensiallı dəmirproteinlər	9500	3 Fe_4S_3 cys	0,35	-
Sitoxrom P -450	12000	1 Fe- hem	0,22	Elektron «nöqlüyatı»
$[\text{Fe(CN)}_6]^{3-} + e^- = [\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$	-	-	0,22	-
Methemoqlabin/hemoqlabin	-	4Fe, hemlər	-	O_2 daşıyıcısı
Adrenodoksin	13000	2Fe, 2S	0,15	-
Sitoxrom B	-	-	0,050	-
Metmioqlabin/mioqlabin	-	1Fe, 4cys	0,046	-
$\text{Fe(C}_2\text{O}_4)_3^{3-} + e^- = \text{Fe(C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$	-	-	0,020	-
rubredoksin	6000	1Fe, 4cys	-0,057	-
peroksidaza	-	-	-0,170	-
$\text{FeIII(oxim)}_2 - \text{FeII(oxim)}_3$	-	-	-0,251	-
ferrodoksin	6000	7Fe, 8S 7 cys	-0,42 -0,49	Reduksiyaedici, elektron ötürücüsü

karbohidrogen substratının birləşməsi və bir elektron keçidi hesabına (c) məhələsinin əmələ gəlməsinə baş verir. Əmələ gəlmiş Fe(II) kompleksi oksigen molekulunu birləşdirərək (d) çevrilir. Bu mərhələdə əlavə olaraq CO ilə reaksiya üçün imkan yarana bilər və nəticədə (e) birləşməsi əmələ gəlir və bu birləşmə asanlıqla spektroskopik üsulla müəyyən olunur. Burada əsas reaksiya porfirin tsiklinin (d) ikinci elektronla reduksiyasıdır ki, bu zaman radikal-anion meydana çıxır. 2H^+ ionlarının birləşməsi Fe(IV) okso-

kompleksinin əmələ gəlməsinə səbəb olur və o, RH substratı ilə əlaqədə olaraq oksigen atomunu ötürür. ROH-ın ayrılması və boşalmış koordinasiya yerinə H₂O molekulunun birləşməsi ilkin (a) vəziyyətinin yenidən yaranmasına gətirib çıxarır. Tsiklin əsas bağlayıcı mərhələsi Fe(IV) saxlayan (c) oksokompleksinin əmələ gəlməsi hesab olunur.

Aktiv mərkəzin quruluşu nəzərdən keçirildikdə məlum olur ki, R-450 sitoxromunun aktiv mərkəzinin dəmir ionu məhluldan kənarında, molekulun zülal hissəsi ilə ekranaşdırılmış oksigen molekulu isə qismən məhlulda yerləşmişdir.

Müqayisə üçün dəmirin nisbətən sadə birləşmələrinin oksidləşmə-reduksiya potensialları da verilmişdir. Dəmirsaxlayan fermentlər özünün kimyəvi quruluşuna görə iki qrupa bölünür:

- tərkibinə dəmir daxil olan porfirin həlqəli hem proteinləri;
- qeyri-hem proteinləri.

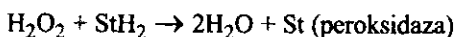
Oksigen daşıyıcısı olan hem proteinləri ayrıca nəzərdən keçirilib. Burada biz, ferment xassəli dəmirsaxlayan proteinlərin xüsusiyyətlərini qısa şəkildə nəzərdən keçirəcəyik. Belə proteinlərə ilk növbədə sitoxromlar aiddirlər. Onların sayının 50-dən çox olmasına baxmayaraq, yalnız bir neçəsi, xüsusən də sitoxrom s daha əsaslı surətdə öyrənilmişdir.

Sitoxromların B və P-450 mərkəzi atomun beşinci və altıncı vəziyyətində yerləşən qruplar liqandların qüvvətli sahəsi ilə xarakterizə edilir və buna görə də aşağı spinli komplekslərə aid edilir. Sitoxrom A-da beşinci və altıncı yerlər su-molekulu uyğun olaraq, imidazolla tutulub. Buna görə də bu ferment su molekulunu sıxışdırıb çıxararaq oksigeni birləşdirə bilər.

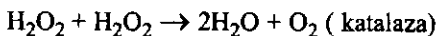
Sitoxromlar oksidəşdirici fosforilləşmə reaksiyalarında iştirak edirlər. Sitoxroms makromolekulu sferoid formalı (3,0 x 3, 4 x 3,4 nm) olub, 104 aminturşu qalığından ibarətdir.

Dəmirsaxlayan porfirin həlqəsi aminturşu qalıqlarının hidrofob həlqələri ilə əhatə olunub. Burada səthdən hidrofob sahəyə və hem dəmirinə tərəf iki kanal mövcuddur. Elektron keçidi eyni zamanda, - qoşulmuş protein sistemi vasitəsilə ilə də həyata keçirilə bilər.

Canlı orqanizmlərin həyat fəaliyyətində dəmirsaxlayan peroksidaza və katalaza, fermentlərin rolu çox əhəmiyyətlidir. Peroksidaza, müxtəlif substratların hidrogen peroksidlə oksidləşmə reaksiyalarının katalizatorudur:



Katalaza, hidrogen peroksidin parçalanma reaksiyasını katalizə edir:



Hər iki reaksiya hidrogen peroksidin iştirakı ilə getdiyindən peroksidaza ilə katalazanın xassələrində oxşar cəhətlər çoxdur.

Peroksidazanın quruluşu ilə mioqlobin arasında oxşarlıq çoxdur. Lakin onlar redoks- potensialları ilə xeyli fərqlənirlər.

Peroksidazanın katalitik təsiri qeyri-spesifik xarakter daşıyır. Belə ki, əksər substratların hidrogen peroksid ilə oksidləşməsində peroksidazadan başqa bir sıra metal ionları, turşu anionları, nisbətən sadə kompleks birləşmələr də katalizator kimi çıxış edir.

Fizioloji rolu axıra qədər məlum olmayan katalaza. Digər hemoprotein fermentlərindən fərqlənir. Tərkibinə dörd hem qalığı daxil olan katalazanın molyar kütləsi 240000-ə bərabərdir.

Hemoqlabinin komponentlərindən fərqli olaraq, bu dörd hem qalığı bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmur. Katalazada dəmirin oksidləşmə dərəcəsi +3-dür. Bu metalloproteinini tərkibində dəmir hətta qüvvətli reduksiya edicilərlə də reduksiya olunmur. O, hidroperoksid (OOH^-) anionu ilə davamlı kompleks əmələ gətirir.

Tərkibinə hem qrupları daxil olmayan böyük miqdar dəmirsaxlayan protein məlumdur.

Bu proteinlərin bir neçsini biz artıq nəzərdən keçirmişik. Onlar molekulyar oksigenini daşıyıcıdırlar. Bir sıra dəmirsaxlayan proteinlər dəmir «toplayıcısı» rolunu nun ifaçısı olub, onun orqanizm boyu nəqlinin aparıcısıdırlar. Belə proteinlərə ferritin və transferrini aid etmək olar. Dəmir və fosfat qrupları saxlayan fermentin makromolekulunun tərkibinə 24 subvahid daxil olur. Onun molekulyar kütləsi 460000-ə bərabərdir. Transferrinin molekulyar kütləsi nisbətən azdır (77000). Onun tərkibində dəmir üç tirozin qalığı və iki imidazol qrupu ilə bağlanmış olur.

Kükürd saxlayan proteinlər də xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Onların tərkibinə dəmir, sulfid kükürdü və sistein qrupları daxil olur. Belə metalloproteinlər nisbətən kiçik olan molekulyar kütlələri və çox kiçik oksidləşmə-reduksiya potensialı (-0,43) ilə xarakterizə edilir. Ona görə də bu metallofermentlər bir sıra mühüm bioloji proseslərdə iştirak edir. Əsasən də molekulyar azotun fiksasiyası prosesində, fotosintezdə, mitoxondriyalarda baş verən oksidləşdirici fosfilləşmədə və s. iştirak edir.

Göstəriləq qrup dəmir saxlayan metalloproteinlərin ən mühüm nümayəndələrindən biri ferredoksindir. Ferrodoksinin bir neçə şəkildəyişməsi mövcuddur. Molekulyar kütləsi ~6000, oksidləşmə-reduksiya potensialı - 0,42 V bərabər olan ferrodoksin daha dərinədən öyrənilmişdir. Ferrodoksin makromolekulunun tərkibinə 7-8 dəmir atomu, 7-8 kükürd atomu, 8 sistein qalığı daxil olur. Ehtimal olunur ki, bunların hamısı özünəməxsus quruluşlu, çox atomlu klaster əmələ gətirir:

Rentgenquruluş tədqiqatlarının nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, bu metalloproteinlərdə dəmir atomları düz xətt üzrə yerləşmişdir.

Reduksiya olunmuş ferredoksinin tərkibində eyni miqdarda Fe(II) və Fe(III) atomları olur. Tərkibinə görə ferredoksina oxşar maddələr bəzi bakteriyalardan alınmışdır. Bu maddələrin oksidləşmə-reduksiya potensialları xeyli yüksəkdir +0,35 V. Ədəbiyyatda bu maddə «yüksək potensiallı dəmirprotein» adlanır.

Metalloproteinlərin ən az öyrənilmiş qrupu misəsaslı proteinlərdir. Müəyyən edilmişdir ki, mis ionları protein ilə davamlı olaraq bağlanmışdır və onların kənar edilməsi çox vaxt dönməz proses olur. Bu metalloproteinlər içərisində ən yaxşı öyrənilmiş gemosionindir.

Bir mol proteinə bir mis atomu saxlayan proteinlər bir neçə növ olur:

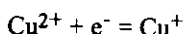
- bu qrup proteinlər göy rəngli maddələr olub elektron ötürülməsində aktiv iştirak edirlər,

- Cu(II) saxlayan çəhrayı rəngli metalloproteinlər işıq şüalarını intensiv udması ilə xarakterizə edilir,

- tərkibində Cu(I) saxlayan daimi O₂ qarşılıqlı təsirdə olan və bu molekula elektron ötürən metalloproteinlər bəzi hallarda St-Cu(I)-O₂ üçlü kompleksi əmələ gəlir və burada elektron substratdan oksigenə mis atomlarının köməyi ilə ötürülür.

Mis saxlayan çoxsaylı metalloproteinlər bir makromolekulda bir neçə mis atomu saxlayır. Protein makromolekulunda mis atomları müxtəlif əhatəli və müxtəlif hündəsi quruluşlu yerləri tuturlar. Bunların içərisində tez-tez rast gəlinən diomaqnit xassəli biri-birinə çox yaxın yerləşən (Cu... Cu) qruplaşmasıdır.

Sitoxrom a₃-də mis hem qrupuna daxil olaraq, elektron ötürücüsü rolunu oynayır və asanlıqla oksidləşmə dərəcəsinə dəyişir:



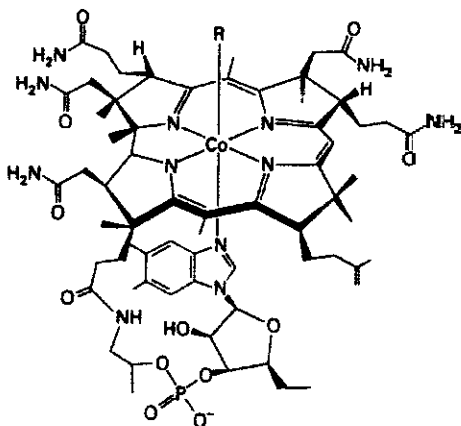
Mis saxlayan proteinlərin xassələri

Metalloferment və ya redoks-sistem	Molekul kütləsi	Qeyri-üzvi hissələrin tərkibi	E	Funksiyaları
Tirozinaza	120000	4Cu(I)	-	Fenolun oksidləşməsi
Lakkaza	120000	4Cu(II); Cu(I)	0,415	Difenolun oksidləşməsi
Askorbin turşusunun oksidazası	146000	6Cu(II)	-	Askorbin turşusunun oksidləşməsi
Seruloplazmin	151000	8Cu(II)	0,37	Əgər substratları oksidləşməsi
Aminooksidazalar	100000-300000	nCu(II)	-	Amin+O ₂ → aldehid+NH ₃
Sitoxromoksidaza	100000-100000	1Cu-hem	-	Sitoxromun redoks-prosesləri
Azurin	16400	Cu(II)	-	Tənəffüs zəncirində iştirakı sitoxrom-sitoxromoksidaza
Plastosiagein	21000	2Cu	-	-
Cu(NH ₃) ₂ ²⁺ - Cu(NH ₃) ₂ ⁺	-	-	0,340	-
Cu(imiqdar) ₂ ²⁺ - Cu(imiqdar) ₂ ⁺	-	-	0,345	-
Cu(II)(dlu) ₂ - Cu(I)(dlu) ₂	-	-	-0,16	-

Bir sıra missaxlayan metalloproteinlər heyvanlarda dəri pigmentlərinin hazırlanmasında iştirak edir.

Koferment B₁₂. Koferment B₁₂ Yer qabında yayılmasına görə otuzuncu yeri tutan kobalt, bir sox bioloji proseslərdə iştirak edən litium və brom nisbətən daha tez-tez rast gəlinir. Lakin onun bioloji rolu bir birləşməyə- B₁₂ konformentinə aid edilir. Bu birləşmədə metal atomu beş azot atomu və adezoninin karbon atomu (76) ilə birləşmiş olur. Kobalt karbon əlaqəsinin mövcudluğu bu molekulu bioloji metal-üzvi birləşmələrin ilk nümayəndəsi kimi təsnif etməyə imkan verir.

Vitamin B₁₂ ilə oxşar birləşmədə kobalt atomu adenozin əvəzinə sian liqandı ilə bağlanmış olur. Kobaltın başqa bu tipli kompleks birləşmələri də məlumdur. Bu tip bütün birləşmələr kobalamin adı altında məlumdur. B₁₂ vitamini 1929-cu ildə qara-ciyər ekstraktından ayrılmışdır. Sonralar müəyyən edilmişdir ki, konforment və yaxud B₁₂ vitaminin olmaması insanlarda bədxassəli anemiyasının inkişafına səbəb ola bilər. Vitamin B₁₂-nin rentgen-quruluş analizinin nəticələri bu



81 Koferment B₁₂ (R = adenozil)

birləşmədə Co – CN əlaqəsinin mövcudluğunu təsdiq etmişdir. Bu işlər üçün 1964-cü ildə D.Holdkin Nobel mükafatına layiq görülmüşdür.

B₁₂ konformentinin kimyası çox rəngarəng və maraqlıdır. Cədvəl 41-də B₁₂ konformentinin bəzi reaksiyaları əks olunmuşdur. Reaksiyaların su mühitində getməsinə baxmayaraq, xüsusi liqand əhatəsi kobaltı üç valent halında stabiləşdirir. Co(III) saxlayan forma elektrofil və oksidləşdirici xassələrə malikdir. O, asanlıqla Co(II)-yə qədər reduksiya olunur. Reduksiya prosesi davam etdikdə, sulu məhlulda kobalt üçün tipik olmayan Co(I) əmələ gəlir. Co(I) qüvvətli nukleofil xassələrə malik olmaqla asanlıqla metilləşməyə məruz qalır. Alınan metilkobalamin metil qruplarının daşıyıcısı rolunu ifa etməsinə baxmayaraq, məsələn, metioninin sintezi zamanı kənar reaksiyalara daxil olaraq, qüvvətli zəhərlər (Hg(CH₃)₂ və ya Pb(CH₃)₄) əmələ gətirir. Liqand əhatəsinə görə kobalt müxtəlif qeyri-adi reaksiyalara daxil olur. Bu reaksiyalar nəticəsində porfirinəbənzər korrin tsikli əmələ gəlir və burada 4 donor xassəli azot atomları kompleksin ekvatorial müstəvisi üzərində yerləşir. Beşinci pozisiyada qoşulmuş liqandın donor xassəli azot, altıncı pozisiyada isə karbon atomlu liqand yerləşmiş olur. Beləliklə, B₁₂ konformenti biologiyada tək-tək hallarda rast gələr metal üzvi birləşmələrə misal ola bilər. Bu rabitə davamsızdır və homolitik üsulla parçalanaraq bir tək elektronlu karbon radikalı əmələ gətirir. Bu radikal digər C – H rabitələrindən hidrogen ayırmağa qabildir. B₁₂ konformentindən radikal üsulu

Koferment B₁₂ -yə oxşar fermentlər ilə katalizə olunan reaksiyalar

Substrat	Ferment	Mohsul
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{SCoA} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Metilmalonid KoA - mutaza	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{C}-\text{SCoA} \\ \\ \text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Glutamatmutaza	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{C}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Dialdehidrataza (H ₂ O-nun ayrılması)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$		
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Etanolamin- ammoniyakliaza (-NH ₃)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$		
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{H} \quad \text{NH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	L-β- Lizinmutaza	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Ribonukleo- tidreduktaza	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{H} \end{array}$

ilə hidrogenin ayrılması, substrat molekullarında C – C və C – H rabitələrinin yenidən qurma proseslərində müşahidə olunur.

Koferment B₁₂ (vitamin) müstəsna olmaqla kobaltsaxlayan bioloji sistemlər çox az öyrənilmişdir. Koferment B₁₂ həm kimyəvi və həm də bioloji nöqtəyi-nəzərdən böyük əhəmiyyət kəsb edir. Onun quruluşu fiziki-kimyəvi üsulların tətbiqi ilə çox dəqiq öyrənilmişdir. B₁₂ konformentinin tərkibinə porfirinin analoqu olan korrin daxil olur. Korrində kobalt atomu dörd azot atomu ilə əhatə olunub. Beşinci və altıncı yerlər isə başqa liqandlarla əvəz oluna bilər.

Adətən bu liqandalar imidazol və sianid qruplarıdır. Əgər CN⁻ qrupu başqa liqandlarla əvəz olunubsa- belə birləşmələr kobalaminlər, əgər imidazol qrupu da əvəz olunbsa, onda onlar kobinamidlər adlandırılır. Qeyri-üzvi biokimya üçün rabitəsi Co – C birləşmələri daha əhəmiyyətlidir.

B₁₂ kofermenti orqanizmdə bir sıra funksiyaların icraçısıdır:

- CH₃ qrupunun ötürülməsində. Yəni metilləşdirmədə;
- bir çox molekulların skeletinin yenidən qurulmasında;
- üzvi substartların reduksiyasında.

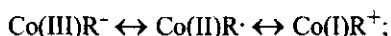
Koferment B₁₂ və onun analoqları üçün koordinasiya ədədinin (k.ə.) asanlıqla altıdan beşə dəyişməsi və bu formalar arasında tarazlığın yaranması xarakterdir.

Co(III) birləşmələrində transeffekt meydana çıxır və bu aşağıdakı tarazlıq halının yaranması ilə ifadə olunur:

Kompleks Co(III) (k.ə.6) Kompleks Co(III) (k.ə.5)

Co(III) komplekslərinin adi tarazlıq hallarından fərqli olaraq bu tarazlıq çox tez yaranır.

Bu birləşmələrin ikinci xarakter xüsusiyyəti ondadır ki, onlar asanlıqla reduksiya olunur və bir sıra hallarda, xüsusən də üzvi radikal (R) ilə qarşılıqlı təsir zamanı oksidləşmə dərəcəsi müəyyən olmur:



Co(I) və Ni(II) elektron analoqudur (elektron quruluşları d⁸).

Bu vaxta qəqəd nəzərdən keçirdiyimiz redoks proseslər oksigen və hidrogenini iştirakı ilə gədirdi. Lakin oksidləşmə-reduksiya prosesləri müxtəlif

oksidləşmə dərəcəli azot birləşmələri ilə də gedə bilər. Belə reaksiyalar adətən çox mürəkkəb tərkibli metallofermentlərin iştirakı ilə gedir. Bu proseslər arasında ən əhəmiyyətliləri bunlardır:

- molekulyar azotun ammoniyaya çevrilməsi ilə fiksasiyası ($N_2 \rightarrow NH_3$); bu proses ancaq mikroorqanizmlərin və yaxud da onların ali orqanizmlərlə simbiozu ilə həyata keçir;

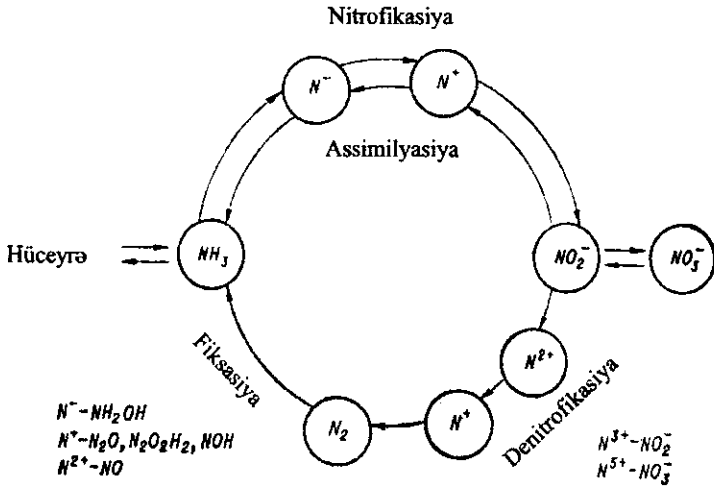
- nitrofikasiya – ammoniyak və aminlərin nitrit və nitratlara qədər oksidləşməsi;

- assimilyasiya – canlı orqanizmlər tərəfindən nitratların udulması və onların aminlərin törəmələrinə qədər, xüsusən də zülalların mühüm quruluş vahidi olan aminturşulara qədər reduksiyası;

- denitrifikasiya- nitrit və nitratların sərbəst azota qədər reduksiyası.

Sxematik olaraq bu proseslər azot tsikli kimi göstərilir (şək 41).

Bu proseslərdən ən yaxşı öyrənilmiş nitritlərin oksidləşdirilməsi - nitratların reduksiyasıdır. Molibdensaxlayan proteinlərin iştirakı ilə gedən bu



Şək. 41. Biosistemlərdə azotun dövranı prosesi.

proseslərdə oksidləşən substrat $FAD-H_2$, reduksiya olunan substrat isə FAD -dır. Sxematik olaraq bu proses aşağıdakı kimi ifadə olunur:

Son zamanlar azotun müxtəlif səviyyələrdə mülayim fiksə olunması önəmli problemlərdən biridir:

- bütöv orqanizmdə;

- hüceyrə səviyyəsində;
- canlı hüceyrə saxlamayan substart səviyyəsində;
- mikromolekulyar səviyyədə;
- molekulyar səviyyədə.

Molekulyar azotun bioloji substrat tərəfindən hüceyrədaxili fiksasiyası zamanı bir sıra mühüm amillər müəyyən olunmuşdur:

- azotün fiksasiyası yalnız molekulyar oksigen olmayan şəraitdə mümkündür;

- azotu fikse edən bioloji substratda iki fraksiya - hidrogen-donor sistemində azotu fəallaşdıran sistem olmalıdır;

- azotu fikse edən sistemlərdə bir və ya bir neçə qüvvətli reduksiyaedici olmalıdır.

- molekulyar azotun fiksasiyası üçün bioloji sistemlərdə universal enerji mənbəyi adenosintrifosfat (ATF) olmalıdır. Azotun mülayim şəraitdə fiksasiyası zamanı ATF rolu tam aydınlaşdırılmamışdır. Lakin müəyyən olunub ki, hər bir ötürülən elektrona 2 mol ATF sərf olunur.

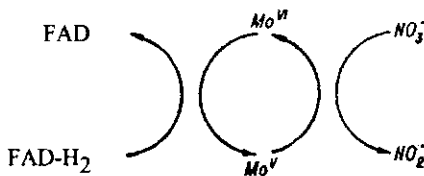
Azotfiksəedici sistemlərdə molekulyar oksigenə qarşı həssas olan ən azı iki metalloprotein mövcuddur:

- nitrogenezə-molekul kütləsi təxminən 270000 – 300000 olan, tərkibində Mo, Fe sistein qalıqları, labil kükürd (1:20:20:15 nisbətində) saxlayan protein;

- molekul kütləsi ~40000 olan 1 mol-da 2 Fe və 2 labil kükürd atomları saxlayan metalloprotein.

Molekulyar azotun fiksasiya olunması üçün substratda hər iki proteinin eyni vaxta mövcudluğu vacibdir. Eyni zamanda hər iki protein eyni bioloji sistemə (aerob və ya anaerob) malik olmalıdır.

Son zamanlar nitrogenezəninin tədqiqi geniş miqyasda aparılır. Müxtəlif



modellər hazırlanır, inhibitorların təsiri öyrənilir. Tədqiqatlar əsnasında müəyyən olunmuşdur ki, nitrogenaza (N₂) substratına qarşı spesifik xassələr

göstərilir. O, eyni zamanda bir sıra başqa maddələri də reduksiya edir (N_2O , N , CN^- , C_2H_2 , CH_3NC və s.)

Yuxarıda nəzərdən keçirilmiş materiallara əsasən demək olar ki, oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının katalizatorları olan metallofermentlər rəngarəng və çoxsaylıdır.

Metallopolinukleotidlər

Son zamanlara qədər metalların nukleotidlərinə, yəni metalların nuklein turşularını ilə komplekslərinə az diqqət yetirilirdi. Molekulyar bioloqiyanın əldə etdiyi nailiyyətlər əsnasında, nuklein turşularının orqanizmin fəaliyyətində göstərdiyi aparıcı rol, bu problemə olan marağı qat-qat artırmışdır.

Keçən əsrin 50-60-cı illərinə qədər nuklein turşularının tərkibinə daxil olan metalların funksiyası tam aydın olmadığından, nuklein turşularında, onların müəyyən miqdarı «çirklənmə» kimi qəbul edilirdi.

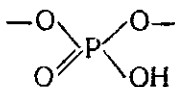
XX əsrin II yarısında aparılan tədqiqat işlərinin nəticəsində məlum oldu ki, metallonukleotidlərin tərkibinə daxil olan metallar, dezoksiribonuklein turşusunun ikizəncirli spiral quruluşunun stabiləşməsində, bu biopolimerin müəyyən konformasionalının yaranmasında və bununla əlaqədar olaraq, zülalları sintez proseslərində mühüm rol oynayır. Bu baxımdan xərçəng xəstəliyi ilə mübarizədə xüsusi kimyəvi-terapevtik aktivliyə malik effektiv vasitələrin tədqiqi çox vacibdir. Bu vasitələr dezoksiribonuklein turşusuna təsir edərək, müəyyən proseslərin qarşısını alır (hüceyrənin bölünmə proseslərini), bir sıra prosesləri isə (hüceyrələrin bölünməsini) fəallaşdırır. Tibb və biologiya üzrə mütəxəssislərin fikrinə görə xüsusi effektivliyi ilə fərqlənən xərçəng xəstəliyinə qarşı preparatların əsas rolu, polinukleotid zəncirlərinin öz aralarında davamlı olaraq «tikilməsi»dir.

Polinukleotid zəncirləri müxtəlif tərkibli nukleotidlərdən tikilmişdir. Hər bir nukleotid üç komponentdən ibarətdir:

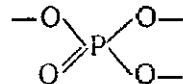
Burada B-purin və ya piramidin sırasının, karbohidratla azot atomu vasi-



təsilə birləşmiş azotlu əsasdır, R – RNT olduqda karbohidrat qalığı riboza, DNT olduqda isə dezoksiribozadır (reduksiya olunmuş riboza), R – qalığı azot əsası və iki fosfat qrupu ilə bağlanır; P – fosfat turşusunun qalığı olub,

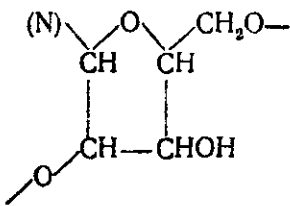


iki riboza və ya dezoksiriboza qalığı ilə oksigen körpücüyü vasitəsi ilə birləşir. Hidroksil qrupundakı hidrogen ionu asanlıqla elektrolitik dissosiasiyaya uğrayaraq yüklənmiş qalığı əmələ gətirir.

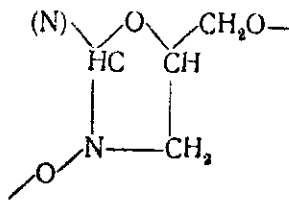


Qeyd edək ki, R qalıqlarının quruluşu aşağıdakı

kimidir:

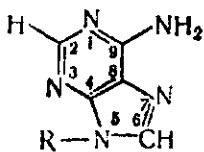


Riboza qalığı



dezoksiriboza qalığı

Purin sırası azot əsaslarının quruluşu aşağıdakı formullar ilə ifadə olunur:



Adenin

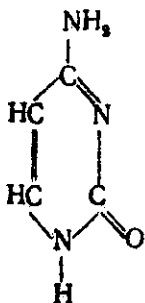


qvanin

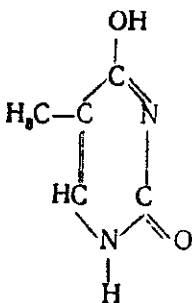
Göründüyü kimi, hər iki əsas təmamilə eyni cür imidazol (4,5,6,7,8) həlqəsinə malikdirlər. 1,2,3 və 9 vəziyyətlərində də eyni atomlar durur. Lakin 2 və 9 vəziyyətində əvəzedicilər müxtəlifdir. Adenin molekulunda H və NH₂, qvanin molekulunda isə NH₂ və OH durur.

Qonşu zəncirin pirimidin əsasları ilə hidrogen əlaqəsinin yaranmasında N-1 azot atomu, qvanin qrupunun C-9 atomunda yerləşən hidrosil qrupu və amin qrupu iştirak edir. – N = COH fraqmenti tautomer qruplaşmaya məruz qalaraq –NH – C = O fraqmentini əmələ gətirir.

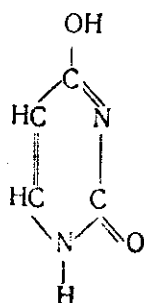
Pirimidin sırası əsaslarının quruluşu aşağıdakı kimidir.



Sitozin

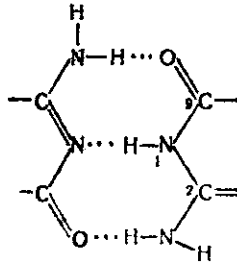


timin



urasil

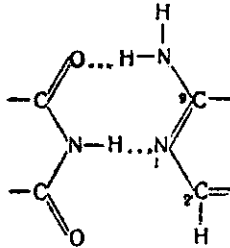
DNT- ikili spiralında sitozin qanin ilə üç hidrogen əlaqəsi ilə bağlanır:



Sitozin qalığı

qanin qalığı

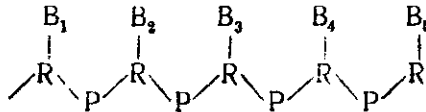
Eyni cür ikili DNT spiralında timin adenin ilə iki hidrogen əlaqəsi ilə bağlanmış olur:



Timin qalığı

adenin qalığı

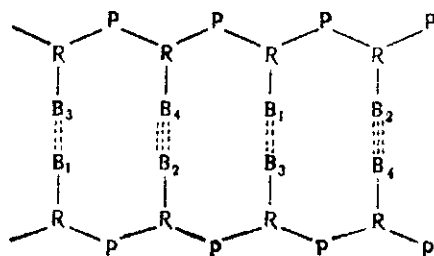
Nuklein turşusu zəncirinin ümumi formulu aşağıdakı kimidir:



DNT halında B_1 , B_2 , B_3 , B_4 , B_5 və s. yuxarıda sadalanan azotlu əsaslardır

Adenini, qanin, sitozin, timin); RNT olduqda isə B_1 , B_2 , B_3 , B_4 , B_5 , ... demək olar ki, həmin azot əsaslarıdır, yalnız timin urasil ilə əvəz olunur.

Əgər adenin və qanin uyğun olaraq B_1 , B_2 -dirsə, sitozin və timin isə B_3 , B_4 -dirsə, onda ikili zəncirdəki kimyəvi rabitələri aşağıdakı kimi göstərmək olar.



Alınmış ikili zəncir ikiqat spiral əmələ gətirir. Spiralın hər burumunda on monomer həlqəsi olur. İkiqat spiralın «daxilində» bir-biri ilə hidrogen əlaqəsi ilə bağlanmış azot əsasları, «xaricində» isə turşu təbiətli dissosiasiya zamanı mənfəi yüklənmiş oksigen atomlarından təşkil olunmuş lay əmələ gətirən fosfat qrupları yerləşir. Belə atom layları arasındakı qarşılıqlı dəfətmə qüvvələri, çoxsaylı hidrogen rabitələri hesabına yaranmış ikiqat spiralı qıraraq, onu iki fərdi polimer zəncirinə çevirir.

İzolə edilmiş nuklein turşularında hidrogen rabitələrinin dağılması kiçik temperatur intervalında baş verir. Bu zaman tənzimlənmiş molekula daxili quruluşun elə bil ki, «əriməsi» baş verir.

RNT makromolekulunun tərkibinə daxil olan riboza qalıqları dezoksiribozadakı sərbəst hidroksil qruplarının mövcudluğu (hər bir monolirə bir belə qrup düşür) ilə fərqlənir. Bundan əlavə bu molekulara timin əvəzinə urasil daxil olur.

RNT makromolekulu yüksək elektrofilliyə malik olduğundan yalnız bir elastik polinukleotid zəncirindən ibarət olur. Bu zəncir bəzi yerlərdə ikiqat dolaşaraq, çox mürəkkəb və mütəhərrik ikili və üçlü quruluşlar əmələ gətirir.

Nuklein turşuları, öz üzərində böyük miqdarda yük daşıyan (hər bir monomemukleotiddəki aniona bir mənfəi yük) tipik polielektrolitlərdir.

Məhz buna görə də məhlulda olan kationların qatılığı və təbiəti, nuklein turşularının duzlarının fiziki xassələrinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir.

Belə xassələrə makromolekulyar konfigurasiya (RNT makromolekullarının konfigurasiyası), sedimentasiya sürəti, nuklein turşularının məhlullarının özlülüyü və spektral xassələr aid edilir.

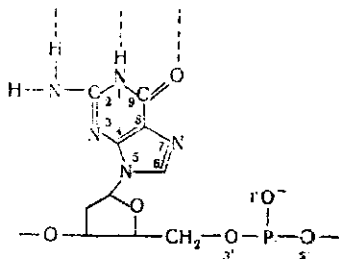
Qeyd etmək lazımdır ki, spektrlər DNT-nin təkcə fiziki deyil, eyni zamanda kimyəvi xassələrini də əks etdirir. Belə ehtimal olunur ki, kationların xarici, mənfəi yüklənmiş zonaya birləşməsi, DNT zəncirləri arasındakı elektrostatik dəfətmə qüvvələrini zəiflədir. Bunun nəticəsində onlar bir-biri

ilə daha davamlı əlaqələrlə bağlanır, bu isə DNT-nin «ərimə temperaturunun» yüksəlməsinə səbəb olur. Əgər metal ionları azot əsaslarının hidrogen rabitəsinin yaranmasında iştirak edən azot və ya oksigen atomlarına birləşirlərsə, onda DNT-nin ərimə temperaturu kiçilir.

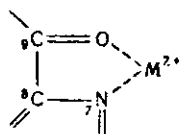
Beləliklə, ərimə temperaturundakı dəyişikliklər və bununla əlaqədar olaraq, spektrdəki dəyişikliklər, metal ionları ilə nuklein turşuları arasında kimyəvi rabitələrin yaranması ilə izah edilir.

Aşağıda DNT monomerlərindən birinin quruluşu verilmişdir.

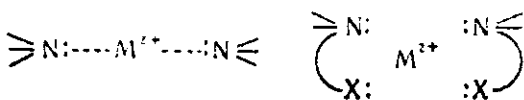
Metal ionları monomernukleotidin müxtəlif atomları ilə birləşə bilər. Belə ki, metal ionu fosfat qrupunun (O-1') mənfə yüklənmiş oksigen atomuna və heterotsikllərin sərbəst azot (N-7 və N-3) atomlarına monodentat birləşməsi mümkündür. Eyni zamanda keçid metal ionları hidrogen əlaqələrinin yaranmasında iştirak edən azot və ya oksigen atomlarına birləşə bilərlər.



Nukleotidin müxtəlif atomlarının iştirakı ilə metal ionlarının bidentat, yəni xelat birləşməsi də mümkündür. Bu zaman əsasən beşüzvlü tsiklik quruluşlar əmələ gəlir.



Bir sıra alimlərin fikrinə görə N(7)...M...O-(1') xelat tipli 11 atomlu makrotsikllərin (makrotsiklə daxil olan metal ionu ilə birgə) əmələ gəlməsi mümkündür. Bundan başqa -O...M²⁺...O- tipli qonşu nukleotidlərə aid fosfat qrupları arasında, eləcə aşağıda göstərilmiş tiptə də zəncirlər arası kimyəvi rabitələr əmələ gələ bilər.



Beləliklə, metal ionu ilə nuklein turşusu makromolekulu arasında bir-birindən fərqli çoxsaylı koordinasiya üsulları mövcuddur.

Aşağıda müxtəlif koordinasiya üsulları sadalanmışdır:

Monodentat koordinasiya	Bidentat koordinasiya
I. O-(1)	
II. N(7)	VII N(7)...C(9)-O
III. N(3)	VIII N(7)... O-(1')
IV. N(1)	Nukleotidlər arası
V. C(2)-N	IX. O-(1') O-(1)
VI. C(9)-	X. N(7) ...N(3)
	Zəncirlər arası
	XI. N(I)...N(II)
	XII.N(I)...O(II)

Göstərilən 12 üsul mümkün olan bütün koordinasiya imkanlarını əhatə etmir.

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 döner 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.

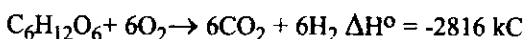
Sənaye inqilabına qədər, insanlar ətraf mühitə çox böyük diqqətlə yanaşmış, onu qoruyurdular. Ekoloji problemlər XVIII-XIX əsrlərdə meydana çıxdı və hal-hazırda qədər uyğun problemlərin çoxunun həlli üsulları əldə edilməmişdir. Bəşəriyyət qarşısında duran əsas problemlərdən biri kənd təsərrüfatı və sənaye 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 artırır. 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 həlli olan fosfat və hidrosidlərin ($Mn_3(PO_4)_2$; $Fe(OH)_2$; $FeO(OH)$) əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır.

Herbisid və intektisidlərin 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 cümlə

lədən də insanın bütün həyatı tələblərini ödəyə bilər. Lakin bunların rolu müxtəlifdir. Belə ki, insan havasız cəmi bir neçə dəqiqə, susuz təxminən bir həftə, qidasız isə bir aya yaxın müddət ərzində yaşaya bilər. Orqanizmin havaya olan yüksək həssaslığı, həyat üçün vacib olan enerjinin bilavəstə atmosfer oksigenindən asılı olması ilə əlaqədardır. Bu enerji oksigen ilə qida maddələrinin qarşılıqlı təsiri zamanı ayrılır. Belə ki, həzm prosesi zamanı karbohidratlar qlükozoya 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. Butipli proseslər digər qida maddələri ilə də gedir.

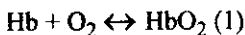
Sənaye, nəqliyyat və energetikanın inkişafı Bəşəriyyəti qlobal bir problem qarşısında qoymuşdur. Bu problem ətraf mühitin yeni bizi əhatə edən atmosfer, litosfer və hidrosferin mühafizəsidir. Hal-hazırda texnikanın inkişafı ekologiyanın pozulmasına – Yer kürəsinin müxtəlif regionlarında iqlim şəraitinin 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 yanacaqın yanması, metallurqiya, 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 vacibdir 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 alilərinin müşahidə və tədqiqatlarının əsasında durur. Bu tədqiqatlar əsasında müəyyən

edilmişdir ki, son illiklər ərzində atmosferdə karbon dioksidin miqdarı təcridən 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 küresinin temperaturu Günəş enerjisi ilə Yerə əks istiqamətdə şüalandırdığı enerji 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 akumulə edilməsinin sürəti və təsiri haqqında irəli sürülən məsələlər diskussiya 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.



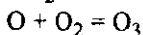
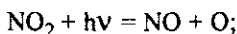
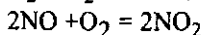
Oksigenin parsial təzyiqi artdıqca (1) tənliyi üzrə tarazlıq sağa yönəlmiş olur. Uyğun tarazlıq Hb, CO və HbCO arasında da yaranır. Havanın tərkibinə CO daxil olduqda, oksigenlə karbon monooksid arasında hemoqlobinlə birləşmə əmələ gətirmə uğrunda rəqabət meydana çıxır. Hemoqlobinin CO-ya qarşı hərisliyi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

Əslində orqanizmdə bu proses belə gedir. Ağ ciyər toxumalarında hemoqlobinin tərkibinə daxil olan hem oksigenlə birləşərək, oksihemoqlobin əmələ gətirir. Qan vasitəsi ilə oksihemoqlobin hər bir hüceyrəyə çatdırılaraq, orada oksigeni özündən ayırır. Hüceyrələrə çatdırılmış oksigen

yanma proseslərində iştirak edir. Havada az miqdarda karbon monooksidin meydana gəlməsi hemoqlobinin korboksohemoqlobinə 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 əz da yüksəlir. Məhz buna görə də karbon monooksidin havanın tərkibində cüzi miqdan da həyat üçün təhlükə törədə bilər.

Atmosfer havasını çirkəndirən 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 atmosfərə 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 damcılıq şəklində havanın tərkibində asılıq kimi qalmış olur. Havanın tərkibindəki tüstü şəkilli bərk hissəciklər kiçik duman damcılarını 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 gəlinən azot monooksiddir. NO – azot monooksid atmosferdə baş verən elektrik boşalmaları, üzvi maddələrin bakterioloji çevrilmələri, daxiliyanma mühərriklərinin fəaliyyəti zamanı və s. hallarda əmələ gəlir. Daxiliyanma mühərriklərinin işi əsnasında yaranan NO-nun əmələ gəlməsi və bunun əsasında sonradan baş verən çevrilmələri aşağıdakı kimi göstərmək olar:



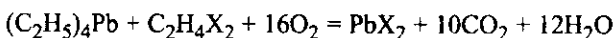
Bu prosesdə əmələ gələn ozon çox qüvvətli oksidləşdirici və qıcıqlandırıcı təsirə malikdir. Proses nəticəsində eyni zamanda karbohidrogenlərin natamam yanma məhsulları olan sərbəst radikalın da əmələ gəlməsi istisna olunmur. NO sinir sisteminə təsir edir və oksihemoqlobini meta-hemoqlobinə çevirir.

Böyük miqyasda qaz tullantıları (SO_2 , NO_2 , CO_2) bulud suları ilə turş mühit yaradaraq, «turş yağışlar» termini altında məlum yağıntı şəklində yer üzünə düşür. Adətən yağış suyu üçün $\text{pH} = 5,6$ 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. Turşuluğun artmasının mənfi cəhətlərdən biri də ondadır ki, turş mühit metalları oksidlərinin tərkibindən məhlula keçirir. 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 hesablamalar göstərilmişdir ki, flüor- və xlorəvəzli birləşmələrin tətbiqi daha da intensivləşdirilsə (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 qurğusunun alkil törəmələrindən istifadə edirdilər. Benzinin yanma temperaturunda qurğusunun uçucu halogenidlərini almaq üçün dibrometan və dixloretandən (mühərriki çirkləndirən uçucu olmayan birləşmələrini əmələ gəlməsinin qarşısını almaq üçün) istifadə olunurdu:



Qurğusunun (II) halogenidləri atmosferdə 10 – 50 mq/m³ qatılığında aerozollar əmələ gətirir. Müəyyən olunmuşdur ki, bir sıra rayonlarda atmosferdə qurğusunun faktiki miqdarı təbii səviyyədən təxminən 1000 dəfə çoxdur.

Sənaye tüstüləri ilə çirklənmiş havanın tərkibində qurumdan başqa konserogen birləşmələr və ağır metallar toplanır ki, bu isə ağır ağciyər

xəstəliklərinin meydana çıxmasına səbəb olur. Belə metalların udulması həm sanitariya-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 çirklənmə sularının üzərinə düşür. Belə ki, sənaye proseslərinin böyük hissəsi yuma, soyutma və s. əməliyyatların aparılması üçün çoxlu miqdarda su tələb edir. İstifadə olunmuş su yenidən su hövzələrinə qaytarılır. Bu proseslərin nəticəsi kimi çirklənmə 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.

Qeyri-üzvi biokimyayın tətbiq sahələri

Hal-hazırda qeyri-üzvi biokimyayın nəzəri nailiyyətləri özünün tətbiq sahəsini tapmışdır. Bu nailiyyətlər ən çox təbabətdə, kənd təsəppüfatında əsasən də bitkiçilikdə geniş miqyasda tətbiq edilir. Qeyri-üzvi biokimyayın 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 öyrənilir və sənaye proseslərində modifikasiya olunmuş tərzdə tətbiq edilir (məlayim şəraitdə azotun fiksasiyası, qiymətli mikroelementlərin ayrılması və s.).

Təbabətdə qeyri-üzvi biokimyayın 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 çatışmamazlığı damarların destruksiyasına, sinkin çatışmamazlığı bir sıra fermentin aktivliyinin kəskin azalmasına, maqneziumun çatışmamazlığı 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, Vilsen xəstəliyini (qaraciyərdə, beyin və böyrəklərdə mis artıqlığı), siderozis xəstəliyini (orqanizmdə dəmir 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 ionunun 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, psoriasis, 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 biokimiya 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 cıvə, apsen, bismut və plümbum 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.

Dimerkaproi (Britaniya antilyuiziti-BAL)

$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHSH}-\text{CH}_2\text{SH}$ maddəsi orqanizmdən As, Hg, Te, Tl, Au çıxarır.

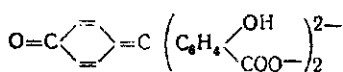
D-penisillamin

$\text{HSC}(\text{CH}_3)_2\text{-CHNH}_2\text{-COOH}$, mis ionları ilə çox davamlı kompleks əmələ gətirən maddə Vilson xəstəliyinin müalicəsində tətbiq edilir.

Etilendiamintetraasetat

$[(-\text{OOCCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{-}]_2^{4-}$ 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 etilendiamintetraasetat 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.

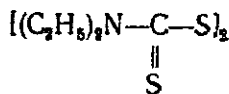
Ferrioksiamin-B-polihidroksam turşusu- çox böyük molekul kütləsinə malik olan birləşmədir. Dəmir ilə çox davamlı xelatlar əmələ gətirərək onları orqanizmdən çıxarır.

Orqanizmdə metal çaişməməzliyi 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 məpközələrinin blokadasına əsaslanır. Məlumdur ki, sianidlər mərkəzi dəmir atomuna birləşərək, tənəffüs fermentlərini blokada 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

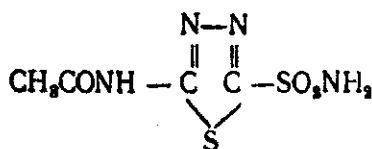


qədər oksidləşir. Orqanizmdə toplanan asetaldehid xoşagəlməz hisslərin və xəstəlik əlamətlərinin meydana çıxmasına səbəb olur.

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 əvəzəilməzdir. Onların ürək qlükozidlərinə təsiri xüsusi maraq doğurur. Digitalis bitkisindən alınan qlükozidlər, ürək əzələlərinə qüvvətli təsir edərək, yığılmaları intensivləşdirərək, yığılmaların tezliyini azaldır. Ürək qlükozidlərin 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 etilendiomintetrasetat daxil edilməlidir. Lakin ürək qlükozidlərinin qələvi və qələvi-torpaq metalları ilə qarşılıqlı təsirini molekulyar səviyyədə mexanizmi tam açıqlanmamışdır.

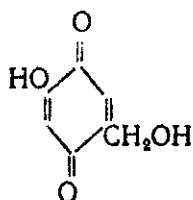
Hal-hazırda bəzi ruhi xəstəliklərin müalicəsi üçün orqanizmə litium və rubidium ionları daxil edilir.

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 nisbətində 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.

Antiverəm aktivliyə malik olan tuaesemazona preparatının aktivliyi mis ionlarının iştirakı ilə yüksəlir. Bu əmələ gəlmiş komp-



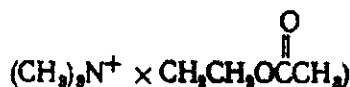
leks birləşmələrin membrandan nüfuzu ilə əlaqədardır. Mis ionlarının iştirakı ilə koy turşusunun və bir sıra başqa antibiotiklərin antibakterial aktivliyi yüksəlmiş olur.



Tetratsiklin maqnezium ionları ilə bəzi qanaraq mikroorqanizmlərin ribosomlarına dağıdıcı təsir göstərir. Tetratsiklinin köməyi ilə mikroorqanizmlərin çoxalması üstələnməmişə, Mg²⁺ ionlarının əlavə edilməsi onların miqdarının bərpasına səbəb ola bilər.

Bakterisid və funqisid metallokomplekslərinin fəaliyyət mexanizmi həp 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.



Misal olaraq, tris- (2,2 bipiridil)- dəmir (II) sulfatı və tris - (1,10 fenantrolin)-rutenium (II) yodidi göstərmək olar. Bu komplekslər kurare tipli preparatların əmələ gətirdiyi ifliclərə oxşar olan ifliclərə səbəb olur. Məlumdur ki, kurare tipli zəhərli maddələr asetilxolinor ilə (CH₃)₃N⁺·CH₂CH₂OOCCH₃ qarşılıqlı təsirdə olan sinir uclarına dezaktivasiya edir. Asetilxolinin müsbət yüklənmiş N(CH₃)₃⁺ «başlıqın» diametri (~0,64 nm) yuxarıda göstərilən kompleks kationun diametri ilə eynidir. Elektroneytral komplekslər hiss olunacaq dərəcədə xüsusi effektlərə malik deyillər. Müsbət yüklənmiş [Co(NH₃)₅NO₂]²⁺ və [Co(NH₃)₅]³⁺ kompleksləri qüvvətli təsire malikdirlər.

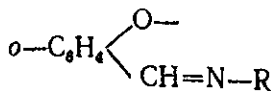
XX əsrin sonunda xərçəng xəstəliyinə qarşı (bəd xassəli şişlərə) potensial aktivliyə malik birləşmələrin axtarışı və tədqiqi kəskin sürətlə apılmışdır. Keçən əsrin 70-ci illərində ABŞ-da tədqiq olunmuş 150000 maddədən yalnız 20-si qeyri-üzvi birləşmələr sıpasına aid idi.

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 antivirüs 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 (məqan malonat). Leykimiyada mis preparatlarından (dimetilqliksimat, tiosemikarbazon və hidrogen rubeanat turşuları), istifadə olunur. Sapkoma kobaltın şiff əsasları ilə əmələ gətirdiyi birləşmələrə qarşı həssasdır.



Xərçəng xəstəliyinin bir sıra növləri üçün $[Cr(NH_3)_4C_2O_4]$ $[Cr(C_2O_4)_2(NH_3)_2]$ duzu inqibitordur.

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 $-\text{[PtA}_2\text{X}_2]$ tipli komplekslərin xassələrinin A - amin və X- anionların təbiətindən asılılığı tədqiq olunmuşdur.

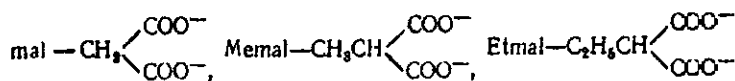
Məlumdür ki, anionların reaksiya qabiliyyəti aşağıdakı sırada azalır:



Aparılmış tədqiqatların nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, antixərçəng aktivliyinə Cl^- və Br^- ionlarını daxil edən birləşmələr qabildir. Aminoakvokationlar $-\text{[PtA}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 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 haqda fəpziyyələr irəli sürülmüşdür.

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



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

$[\text{Pt}n\text{X}_2]$ tipli komplekslər içərisində $[\text{Pt}n\text{C}_2\text{O}_4]$ kompleks birləşməsi yüksək toksikoloji xassələrə malikdir.

Müxtəlif amin qruplu (A) kompleks birləşmələrin də tədqiqi aparılmışdır. Bu zaman sapkomanın müalicəsində $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$ komplekslərində amin qruplarının xərçəng şişlərinə qarşı aktivliyinin dəyişməsi haqda 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 radikalı ilə əvəz edilməsi platin birləşmələrinin kimyəvi terapevtik xassələrinin tam itirilməsinə gətirib çıxarılır.

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

Xərcəng xəstəliyinin müalicəsində tətbiq edilən kompleks birləşmələr

Komplekslər	t/s
Sis- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 (\text{NO}_3)_2$	54
Sis- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2$	1
Sis- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{Br}_2$	30
Sis- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{I}_2$	110
Sis- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 (\text{SCN})_2$	70
Sis- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 (\text{NO}_2)_2$	90
Sis- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2$	83
trans- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2$	85
trans- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{Br}_2$	110
Pten Cl_2	4
Pten Br_2	31
Pten I_2	82
Pten $(\text{SCN})_2$	83
Pten $(\text{NO}_2)_2$	71
Pten Cl_2	79
İr $(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_3$	73
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2 \text{O}_4$	25
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$ mal	12-20
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$ metal	7
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$ Et mal	17
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$ mal	55
Pten $\text{Cl}_2 \text{O}_4$	73
Pten mal	18
Pten Metal	4
PtenEt mal	51
Pden mal	75

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 sürətdə qarşısını alır (trans-diaminlər belə xassəyə malik deyil).

Bu zaman RNT və proteinlərin sintezinə bu birləşmələrin inqibitor kimi təsiri çox cüzdür. 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 $[\text{PtA}_2(\text{nukl})_2]$ tipli komplekslər də alınmışdır. Burada nucl -nukleotid anionudur. Platin fəsiəlsinin digər metallarının birləşmələrinin xərcəng xəstəliyinə qarşı aktivliyi xeyli zəifdir. Pt(II)-yə analogi olan sis- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ birləşməsinin antixərcəng atıvliyi nisbətən kiçik ($t/s = 83$), palladium diaminomaloat birləşməsi isə nisbətən yüksək antixərcəng ($t/s = 55$) aktivliyinə malikdir.

Bəzi məlumatlara əsasən Pd(II)-nin O,O'-dimetilditiofosfat (1:2) və Pd(IV)-ün $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ birləşmələri müəyyən dərəcədə perspektividirlər. Ir(III) kompleks birləşmələri antixərcəng 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 artırların 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 təsəppüfatı və ilk növbədə bitkiçilikdə geniş tətbiq sahəsinə malik ola bilər.

Əhəngli torpaqların yükək 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 nüfuz etmə 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 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 effektiv olan komplekslər dietilentriaminpentaasetat (DTPA), trietilentetraaminheksaasetat (TTHA), tetraetilenpentaaminheptaasetat (TPHA) idi. Bu liqandların dəmir (III) ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin davamlılıq sabiti, EDTA 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 təsəppüfainda geniş tətbiqi mümkün olmuşdur.

Kompleksonların seçimi zamanı eyni zamanda onların mikroorqanizmlərə qarşı davamlılığı, bitkilər üçün kiçik toksikliyi və eyni zamanda kompleksatların 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.

İnsan 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» sıpasına 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 sulfhidril qruplarını blokada edirlər.

Cədvəl 44

Toksikoloji xassələrə malik olan elementlərin Dövri Sistemdə yerləşməsi

Dövrələr	Qruplar						
	VIII	I	II	III	IV	V	VI
II	-	-	Be	-	-	-	-
IV	Ni	(Cu)	(Zn)	-	-	As	Se
V	Pd	Ag	Cd	-	Sn	Sb	Te
VI	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	-

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 toksikliyi ilə seçilir.

Civə ətraf mühitə elektrokimyəvi (civə və amalgam 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 apmışdır.

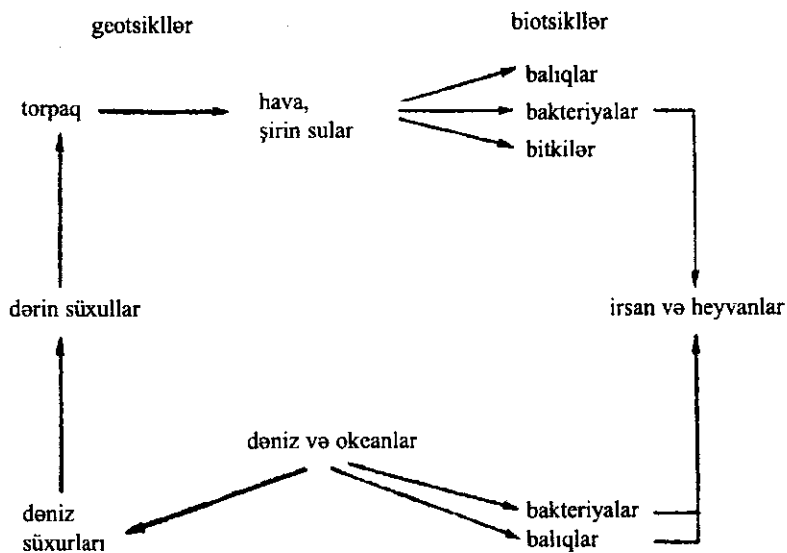
Platinin ətraf mühətdə meydana gəlməsi neft məhsullarının çevirmə proseslərində istifadə olunan platin katalizatorlarının tətbiqi ilə bağlıdır.

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 hidrokisidlərinin 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 mutagenəzin 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.



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

40 sayılı şəkildə civə və apsenin biotsiklləri təsvir olunmuşdur. Bu sxemə əsasən mikroorqanizmlərin iştirakı ilə gedən metilləşmə reaksiyaları da xüsusi əhəmiyyətlidir. Müxtəlif biotsikllərdə Se, Te, S özlərini apsenlə analogi aparmalıdır.

Qeyri-üzvi biokimyayın «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 qatılardırma üsulu ilə alınma prosesinin mexanizmi maraqlı problemlərdən biridir. Məlumdur ki, dəniz yosunları dəniz suyunu tərkibindəki yodu udaraq özlərində toplayırlar. Buna görə də onlar yodun alınması üçün sənaye mənbəyi ola bilərlər.

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

Belə proseslərə misal olaraq aşağıdakıları göstərmək olar:

- xalkopiritdən misin ayrılması (4 gün ərzində 80% mis alınır);
- az miqdarda Mn saxlayan karbonat filizlərdən manqanın ayrılması;
- qatılardırılmış 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 biokimyayın bütün imkanlarını əhatə etmir.

ƏLAVƏLƏR

Element	Bioloji funksiyaları	Fizioloji təsiri	Qeyd
¹ H	Molekulyar hidrogen bəzi bakteriyaların metabolizmində iştirak edir	-	Su və bütün üzvi molekulların tərkib hissəsidir. D ₂ O məməli heyvanlar üçün toksikoloji xassələr göstərir
² He	Məlum deyil	-	Yüksək təzyiqliq altında işlədikdə tənəffüs sistemlərində azotla zəhərlənmənin qarşısını almaq üçün azot əvəzinə oksigen helium qarışıqlarının hazırlanmasında istifadə olunur
³ Li	Məlum deyil	Zəif toksiki xassəli	Psixi xəstəliklərin müalicəsində farmakoloji preparat kimi tətbiq edilir
⁴ Be	Məlum deyil	Yüksək toksikoloji xassələrə malikdir	Ətraf mühitə sənaye qaz tullantıları ilə daxil olur
⁵ B	Məlum deyil, lakin yaşıl yosunların və ali bitkilərin həyat fəaliyyəti üçün xüsusi əhəmiyyətə malikdir	Bitkilər üçün orta, məməlilər üçün isə zəif toksikoloji xassələr göstərir	-
⁶ C	Bütün üzvi molekulların və biogenetik karbonatların sintezi	Karbon monooksid bitkilər üçün zəif, məməlilər üçün isə qüvvətli toksiki xassələrə malikdir; CN- bütün orqanizmlər üçün yüksək səviyyədə oksidir	Yanacağın yanma proseslərində ətraf mühit CO və CO ₂ ilə çirklənir; CN- filiz mədənləri yaxınlığında çay sularını çirkləndirir
⁷ N	Protein, nuklein turşularının və s. sintezi. Azotun dövrəsində iştirak edir: üzvi azot NH ₃ NO ₂ - NO ₃ - N ₂ üzvi azot; müəyyən mikroorqanizmlərin fəallığını təmin edir.	Yüksək qatılıqlarda ammoniyak toksiki xassələrə malik olur	Azotlu gübrələrin tətbiqi və azotsaxlayan çirək sularının axıdılması nəticəsində təbii su hövzələrində toplanır
⁸ O	Əksər orqanizmlərin tənəffüs prosesi üçün əvəzədiməzdir.	Oksigenin yüksək təzyiqliklərində qıcolma halları meydana çıxır; ozon, superoksidlər, peroksidlər və hidrosidlər toksikdir	Suyun və bioloji sistem molekullarının tərkib hissəsidir.

9F	Həyati əhəmiyyətli elementdir; dişləri möhkəmləndirir və CaF ₂ şəklində bezi mollusqlar tərəfindən mənimsənilir	Az toksikdir; artıq miqdarlarda dişlərin dağılmasına səbəb olur.	Supercfosfat gübrələrinin tətbiqi ətraf mühitin flüoridlərlə çirklənməsinə səbəb olur.
11Na	Canlıların sinir fəaliyyəti üçün əhəmiyyətlidir. Qan plazmasının komponentidir. Bəzi fermentlərin işini fəallaşdırır	Nisbətən zərərsizdir (artıq miqdarda toksikdir)	NaCl şəklində bitki və heyvanat aləmi həyatı üçün mühüm əhəmiyyət kəsb edir
12Mg	Bütün canlı orqanizmlər üçün həyatı əhəmiyyətli elementdir. Xlorofilin tərkib hissəsidir. Fermentativ və elektrokimyəvi funksiyalara malikdir.	-	Digər elementlərin çatışmamazlığının səbəbi ola bilər (məs. qələvi torpaqlarda fe çatışmamazlığı)
13Al	Porfirin sintezində iştirak edən bir sıra dehidrogenaza və hidrolazların aktivliyini artırır	Əksər bitkilər üçün orta səviyyəli, canlılar üçün isə az toksiki xassələrə malikdir.	-
14Si	Az miqdarda heyvanların skeletinin əmələ gəlməsində və inkişafında iştirak edir, bitkilərin inkişafı üçün əhəmiyyətlidir	Kimyəvi cəhətdən toksik deyil. Silikat tozunun böyük miqdarı silikoza səbəb olur.	Tikinti işləri üçün narin üyüdülmüş asbest silikoza səbəb ola bilər. İcməli suda silisiusun artıq miqdarda ilə ürək xəstəlikləri arasında asılılıq müəyyən edilib.
15P	RNT, DNT, membran fosfolipidləri, ADF, ATF və metabolizm proseslərində iştirak edən başqa maddələrin tərkib hissəsidir.	Qeyri-üzvi fosfatlar nisbətən zərərsizdir. P ₄ və PH ₃ heyvan və balıqlar üçün çox toksikdir. Fosfat turşusunun efriləri insektisid kimi tətbiq edilir.	Gübrələrin tətbiqi; çirkab sularının axıdılması nəticəsində torpaq və təbii su hövzələrində toplanır.
16S	Zülal və vitaminlərin tərkibinə daxil olur, maddələr mübadiləsində iştirak edir. H ₂ SO ₄ bir sıra dəniz heyvanlarının həzm prosesinin komponentidir; bir sıra bakteriyaların fotosintez proseslərində H ₂ S, suyu əvəz edir, H ₂ S və S ⁸ bakteriyalar ilə oksidləşir.	Sərbəst halda kükürd, əksər bakteriyalar və göbələklər üçün yüksək toksik xassələr göstərir. İnkişaf etmiş orqanizmlər üçün nisbətən zərərsizdir, H ₂ S və SO ₂ yüksək toksik xassəlidirlər.	SO ₂ , atmosfer havasının və təbii suların çox təhlükəli çirkləndirici amildir.

17Cl	Bitki və ali heyvanlar üçün həyati əhəmiyyətli elementdir. Xlor çatışmamazlığı orqanizmlərin böyüməsini ləngidir. NaCl - biokimyəvi elektrolitdir. HCl mədə şirəsinin tərkib hissəsidir.	Cl ⁻ ionu nisbətən zərərsizdir. Cl ₂ , ClO ⁻ , ClO ₃ ⁻ yüksək toksikoloji xassələrə malikdirlər.	
19K	Yosunlar müstəsna olmaqla bütün orqanizmlər üçün mühüm həyati əhəmiyyətə malikdir. Sitoplazma kationu sinir və ürək fəaliyyəti üçün əhəmiyyətlidir.	Venadan kənar inyeksiyalar zamanı orta səviyyəli toksiki xassələrə malik olur.	
20Ca	Bütün orqanizmlər üçün mühüm həyati əhəmiyyətə malikdir. Hücyrə divarlarının, sümük və bezi çanaqların tərkibinə daxil olur. Qanın laxtalanmasında iştirak edir.	Nisbətən zərərsizdir	Digər elementlərin çatışmamazlığının səbəbi ola bilər (məs. qələvi torpaqlarda fe çatışmamazlığı)
22Ti	Məlum deyil. Silisium saxlayan toxumalarda toplanmaq xassəsinə malikdir.	Nisbətən zərərsizdir	
23V	Bezi dəniz və dəcər heyvanlar üçün əhəmiyyətlidir. Vanadium çatışmamazlığı boyatma, çoxalma, davamlılıq və sümük mctabolizmi ləngiyir. Ehtimal olunur ki, istiqanlılarda xolesterinin sintezini ləngidir.	Məməlilərdə venaxarici inyeksiyalar zamanı yüksək toksikoloji xassələr göstərir	Sənaye qaz tullantıları vasitəsi ilə ətraf mühiti çirkəndirir
24Cr	Həyati əhəmiyyətə malik elementdir. Bioloji roluna görə insulina çox yaxındır	Cr(VI) birləşmələri çox toksikdir. Cr(III) orta səviyyəli toksikliyə malik olub, konserogen xassəlidir	Ətraf mühiti çirkəndirir
25Mn	Bütün orqanizmlər üçün əhəmiyyətlidir. bir çox fermentləri aktivləşdirir. Torpaqda Mn çatışmamazlığı məhsuldarlığı azaldır, cücələrin sümüklərinin boyunu ləngidir		
26Fe	Bütün orqanizmlər üçün mühüm həyati əhəmiyyətə malikdir.	Aztoksikdir, artıq miqdarı gemoxromatozisə səbəb ola bilər	

27Co	Orqanizmlərin əksəriyyəti üçün mühüm həyati əhəmiyyətə malikdir. Bir çox fermentləri aktivləşdirir, B12 vitamininin tərkibinə daxil olur.	Bitkilər üçün çox, məməlilər üçün venaxarici inyeksiyalarda orta səviyyəli toksik xassələr göstərir.	
28Ni	Həyati əhəmiyyətə malik mikroelementdir. Ni çatışmamazlığı qaraciyər xəstəliklərinə səbəb olur. Burulmuş ribosomları stabilizə edir.	Bitkilərin əksəriyyəti üçün çox toksikdir. Məməlilər üçün isə orta səviyyəli toksik xassələrə malikdir, konserogendir.	Yerli sənaye müəssisələrinin tullantıları hesabına tabi su hövzələrini və havanı çirkəndirir.
29Cu	Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının iştirakçısı olan fermentlərin və hemosianinin tərkib hissəsidir.	Bitkilərin əksəriyyəti və onurğasız heyvanlar üçün çox toksikdir. Məməlilər üçün isə orta səviyyəli toksik xassələrə malikdir.	Sənaye tullantıları hesabına ətraf mühiti çirkəndirir.
30Zn	Bütün orqanizmlər üçün mühüm həyati əhəmiyyətə malikdir. Fermentlərin tərkibinə daxil olur, Burulmuş ribosomları stabilizə edir. Cinsi yetişmə və nəslin davamı üçün vacibdir.	zəif toksiki xassələrə malikdir.	Sənaye müəssisələrinin tullantıları ağ-ciyər xəstəliklərinə səbəb ola bilər. Sənaye miqyasında sinkin istifadə olunması ətraf mühitin Cd ilə çirkənlənməsinə gətirib çıxarır.
33As	Qırmızı yosunlar və bəzi məməlilər üçün xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Funksiyası məlum deyil.	Bitkilər üçün orta, məməlilər üçün isə yüksək toksiki xassələrə malikdir.	Ətraf mühiti zəhərləyə bilən təhlükəli elementdir. Çirkəndirmə mənbələri - dağ süxurlarının işlənmə prosesləri, daş kömür istehsalı, H ₂ SO ₄ istehsalı və tətbiqi, insektisidlər, herbisidlər.
34Se	Bitki və bir sıra heyvanlar üçün əhəmiyyətli elementdir. Selen çatışmamazlığı qoyunlarda əzələ-zülal xəstəliklərinin meydana çıxmasına səbəb olur. qlükotioiperoksidazanın komponentidir, Sərbəst radikal və ağır metal (yumşaq) ionlarını oksidləşdirici təsirdən qoruyur.	Bitkilər üçün orta, məməlilər üçün isə yüksək toksiki xassələrə malikdir.	Bir sıra bitkilər özündə selen toplamaq qabiliyyətinə malik olurlar. Elə bu səbəbdən də ev heyvanlarının zəhərlənməsinə səbəb olurlar.

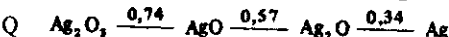
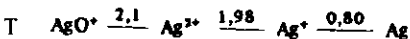
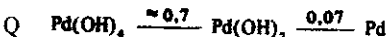
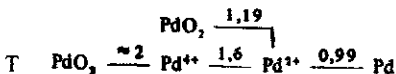
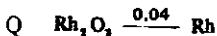
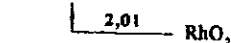
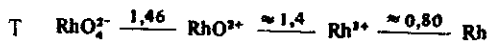
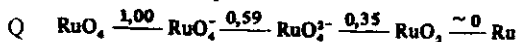
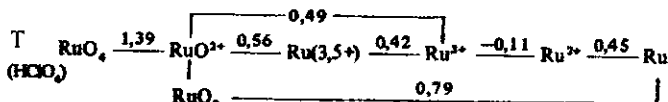
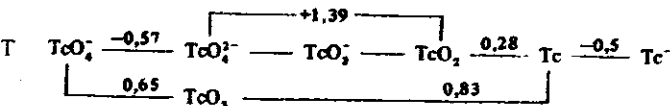
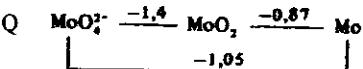
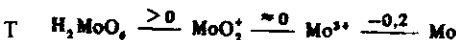
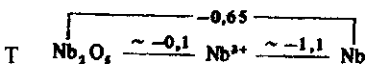
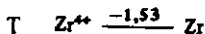
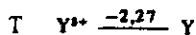
35Br	Funksiyası məlum deyil. Qırmızı yosunlar və bəzi heyvani orqanizmlər üçün əhəmiyyətli element ola bilər.	Br2 -dən başqa heç bir formada toksiki xassələr daşımır.	
42Mo	Yaşıl yosunlar müstəsna olmaqla bütün orqanizmlər üçün həyati əhəmiyyətli elementdir. Fermentlərdə azot bağlayıcısı, onun fiksasiyası və nitratların reduksiyaedici rolunu daşıyır.	Orta səviyyəli toksiki xassələrə malikdir. Molibden artıqlığı müşahidə edilən rayonlarda podaqra sindromuna tez-tez rast gəlinir.	Havanın Mo saxlayan tullantıları çirklənməsi ağ-ciyər xəstəliklərinə səbəb olur.
48Cd	Bir sıra kiçik heyvanlar üçün əhəmiyyətli element olması ehtimal olunur.	Bütün orqanizmlər üçün orta səviyyəli toksiki xassələrə malikdir. Böyrək çatışmazlığına və insanda hipertoniya xəstəliyinə səbəb ola bilər.	Ətraf mühitin Cd ilə çirklənməsi, sinkin sənayədə tətbiqi ilə əlaqədardır.
50Sn	Sıçovulların böyüməsi üçün vacib elementdir. Bioloji funksiyası aydın deyil.	Qalay-üzvi maddələr bakterisid və fungisid kimi tətbiq edilir. Ali bitki və heyvanlar üçün yüksək toksiklik göstərir.	
53I	Bir çox elementlər üçün əhəmiyyətli elementdir. trioksin metabolizm və boyun tənzimlənməsi üçün vacibdir.	Sərbəst I2 toksikdir. Yodidlərin toksikoloji xassələri müəyyən olunmayıb. Orqanizmdə yod çatışmazlığı qalxanvari vəzin xəstəliyinə səbəb olur.	Bir sıra dəniz yosunlarında toplanır.
53Pt	Məlum deyil.	Venaxarici inyeksiyalar zamanı mülayim toksiki xassələr göstərir.	Sis-dixlorodiaminplatin antixərçəng preparatı kimi tətbiq edilir.
79Au	Məlum deyil.	Toksik xassələri dəqiqləşdirilməyib.	Artritin müalicəsində tətbiq edilir.
80Hg	Məlum deyil	Həll olmuş şəkildə bitki və heyvanat aləmi üçün yüksək toksiki xassələr göstərir. Kumulyativ xassəlidir.	Civənin üzvi birləşmələrinin tətbiqi nəticəsində ətraf mühit zəhərlənir.

Əlavə I (davamı)

82Pb	Məlum deyil.	Çox toksikdir.Ö kumulyativ xassəlidir. Hemoqlobinin sintezində iştirak edən aminolevulinat-dehidratazanın təsirini zəiflədir. Mərkəzi sinir sistemi üçün toksikdir.	Tetractilquşun saxlayan benzinlərin yanması nəticəsində atmosfer havasının çirklənməsi baş verir. Qurğuşumlu pigmentlərin istifadəsi yerli miqyasda çirklənməyə səbəb olur.
Radioaktiv elementlər	Məlum deyil.	Radioaktivlikləri hesabına toksikoloji xassəlidirlər.	Nüvə yanacağının tətbiqi ətraf mühitin çirklənməsinə səbəb ola bilər.

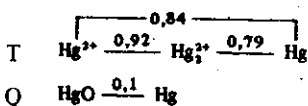
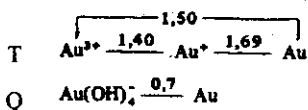
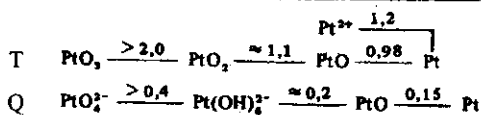
İkinci və üçüncü sıra keçid elementlərinin sulu məhlullarda standart redoks potensiallarının sxemi

(T - turş mühit, pH = 0, Q - qələvi mühit, pH = 14)



24

İkinci və üçüncü sıra keçid elementlərinin sulu məhlullarda standart redoks potensiallarının sxemi (davamı)



Ədəbiyyat

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия, М.; Высшая школа, 1998.
2. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия, М.; Высшая школа, 2000.
3. Хауксфорд К., Контебл Э. Современный курс общей химии, Пер. с англ. В 2-х томах. М.; Мир, 2002.
4. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия, Пер. с англ. В 2-х томах. М.; Мир, 2004.
5. Яцимирский К.Б. Введение в бионеорганическую химию. Киев.: Наукова думка, 1976.
6. Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов. Пер. с англ. М.: Мир, 1983.
7. Зеленин К.Н., Алексеев В.В. Химия общая и биоорганическая. СПб.: Химиздат, 2003.
8. Добрынина Н.А. "Биологическая роль некоторых химических элементов". Химия в школе, № 2, 6 (1991).
9. Qarayev Z.Ş. Bioqeyri-üzvi və biofiziki kimya. Bakı.: Maarif, 1988.
10. Суворов Н.С., Никольский А.Б. Общая химия, СПб: Химиздат, 2000.
11. Горбунов А.И. и др. Теоретические основы общей химии. М.: изд. МГТУ, 2001.
12. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия, М.: Химия, 1973.
13. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений, М.: Высшая школа, 1985.
14. Хьюн Дж. Неорганическая химия (строение вещества и реакционная способность). М.: Химия, 1987.
15. Неорганическая биохимия под редакцией Эйхгорна, пер. с англ. т. 1, 2, М., Мир, 1978.

Mündəricat

Ön söz	3
Giriş	5
Canlı təbiət və kimyəvi elementlər	7
Bioloji sistemlərdə mikroelementlər	11
Metal ionlarının bioloji rolu	22
Kompleks birləşmələr	26
Komplekslərin tərkibi və quruluşu	29
Tipik liqandlar və onların nomenklaturası	40
İzomerlik və xiralıq	46
Biometallar ilə qarşılıqlı təsirdə olan ion və molekullar - bioliqandlar....	48
Kompleks birləşmələrin davamlılığı	62
Oksidlənmə - reduksiya reaksiyaları	72
Biokomplekslərdə kimyəvi əlaqənin təbiəti	77
Kristallıq sahə nəzəriyyəsi	80
Liqand sahə nəzəriyyəsi	87
Turşu və əsaslar	93
Sərt və yumşaq turşular	113
Turşu və əsas adduktlarında əlaqənin uzunluğu və enerjisi.....	122
Canlı orqanizmlərdə turşu-əsas tarazlığı	128
Orqanogen və biogen elementlərin kimyası	136
Qeyri-metalların biokimyası	137
Metallar	169
Dövri sistemin s-blok metalları	172
Dövri sistemin d-blok metalları	184
Kobalt saxlayan model sistemlər	207

Dəmir saxlayan model oksigen daşıyıcıları	209
Fotosintez	213
Metallofermentlər	216
Hidrolitik prosesləri kataliz edən metallofermentlər	217
Bioloji sistemlərdə oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları	227
Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının katalizə edən metallofermentlər	229
Metallopolinukleotidlər	249
Qeyri-üzvi maddələrin ekologiyaya təsiri	255
Qeyri-üzvi biokimyayın tətbiq sahələri	261
Əlavələr.....	275
Ədəbiyyat.....	286