

**Fig. 1.** Reprezentarea schematică a hibridizării atomului de beriliu și formarea hidrurii de beriliu

## II.2. Caracterul electrochimic al elementului

Caracterul electrochimic se cuantifică prin intermediul valorii electronegativității relative, care variază între 0.7 pentru cesiu (cesiu fiind elementul cel mai electropozitiv, respectiv cel mai puțin electronegativ) și 4 pentru fluor (fluorul fiind elementul cel mai electronegativ, respectiv cel mai puțin electropozitiv) [1, 2].

În general, toxicitatea metalelor crește odată cu creșterea caracterului metalic, deci odată cu creșterea caracterului electropozitiv, iar toxicitatea nemetalelor crește odată cu creșterea caracterului nemetalic, deci odată cu creșterea caracterului electronegativ [21].

Acest sens de variație a toxicității nu se respectă întotdeauna și în cazul ionilor și a compușilor acestora [21].

### II.3. Numărul de oxidare și stabilitatea elementului la numărul respectiv de oxidare

Numărul de oxidare al elementului respectiv influențează toxicitatea ionului format prin [39]:

- viteza de pătrundere a ionilor prin membrane;

- reacțiile redox dintre elementele respective și constituenții celulari.

Spre exemplu, dintre ionii  $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$ , ionul  $\text{Fe}^{2+}$  este mai ușor absorbabil și, deci, mai ușor utilizabil de către celule, iar în cazul ionilor  $\text{As}^{3+}$  și  $\text{As}^{5+}$ , ionul  $\text{As}^{5+}$  este mai ușor absorbabil [42].

În general, în cazul elementelor tranzitionale, ionii aflați la numerele de oxidare superioare sunt mai toxici decât la stările de oxidare inferioare (de exemplu, cationul central  $\text{Mn}^{\text{VII}}$  din ionul permanganat este mai toxic decât  $\text{Mn}^{2+}$ ), toxicitatea fiind legată de caracterul oxidant, respectiv de capacitatea mare de complexare a ionilor aflați la trepte superioare de oxidare [40].

În cazul elementelor din locul p, ionii aflați la numerele de oxidare inferioare sunt mai toxici decât la stările de oxidare superioare (de exemplu  $\text{As}^{3+}$  este mai toxic decât  $\text{As}^{5+}$ , ionul  $\text{Tl}^+$  este mai toxic decât ionul  $\text{Tl}^{3+}$ ), toxicitatea fiind corelată cu caracterul polarizant mare al cationilor la numerele de oxidare inferioare și, deci, implicit, cu acțiunea lor tiolprivă. Plumbul face însă excepție de la această regulă [39].

## **II.4.Caracterul polarizant și polarizabilitatea ionilor**

A se vedea teoria HSAB [36, 41].

Caracterul polarizant și polarizabilitate ionilor influențează toxicitatea acestora prin [41]:

- solubilitatea combinațiilor în care intră în organism;
- caracterul de acid Lewis dur sau moale al ionului respectiv.

### ***II.4.1.Solubilitatea combinațiilor în care intră în organism***

Pentru combinațiile care intră în organism pe cale digestivă, toxicitatea acestora crește cu creșterea solubilității, respectiv a gradului de ionizare [37].

De exemplu, toxicitatea compușilor plumbului depinde de solubilitatea acestora în plasmă. Cei solubili dau intoxicații acute, iar cei insolubili dau intoxicații cronice [18].

Cu cât sunt mai solubili în plasmă, cu atât sunt mai toxici. Exemple de compuși ai plumbului solubili în plasmă și toxici sunt reprezentate de oxizi și de carbonat [33].

Invers, cu cât sunt mai puțin solubili în plasmă, cu atât sunt mai puțin toxici. Exemple de compuși ai plumbului greu solubili în plasmă și mai puțin toxici sunt reprezentate de cromat, sulfat și sulfură [14].

În cazul în care intră în organism pe cale respiratorie, și combinațiile practic insolubile pot fi deosebit de toxice (a se vedea, de exemplu, intoxicația produsă de oxidul de zinc, discutată în subcapitolul *XII.1.Toxicitatea zincului și a combinațiilor sale*) [33].

#### ***II.4.2. Caracterul de acid Lewis dur sau moale al ionului respectiv***

De regulă, cu cât caracterul moale al ionului respectiv este mai accentuat, cu atât ionul este mai toxic, această proprietate corelându-se cu acțiunea tiolprivă accentuată a cationilor acizi Lewis moi.

Un cation este un acid Lewis mai moale cu cât are mai mulți electroni neparticipanți pe stratul de valență, cu cât are acțiune polarizantă mai mare și este mai ușor deformabil [36, 41].

Un cation este un acid Lewis mai dur cu cât are mai puțini electroni neparticipanți pe stratul de valență, cu cât are acțiune polarizantă mai mică și este mai greu deformabil [36, 41].

Conform teoriei HSAB, acizi moi preferă bazele moi cu care interacționează prin legături preponderent covalente și acizii duri preferă bazele dure, cu care interacționează prin legături preponderent ionice [36, 41].

Interacțiunea dur-moale nu este exclusă, dar formează o combinație mai puțin stabilă decât combinația care s-ar forma în urma interacțiunii dur-dur sau moale-moale [36, 41].

Grupările tiolice ale proteinelor și enzimelor sunt grupări de tip bază moale [41].

Spre exemplu, ionii de sodiu și potasiu au rază mare, sarcină mică, configurație electronică de gaz rar extrem de stabilă, având acțiune polarizantă redusă, fiind acizi Lewis duri. Nu au acțiune tiolprivă. Sunt cei mai puțin toxici ioni [42].

La polul opus se află, spre exemplu, ionul  $Hg^{2+}$ , cu un număr mare de electroni pe ultimul strat, având acțiune polarizantă crescută, fiind acizi Lewis moale. Are acțiune tiolprivă, formând cu grupările tiolice ale proteinelor și enzimelor legături covalente, deosebit de stabile. Este unul dintre cei mai toxici ioni [42].

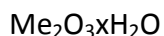
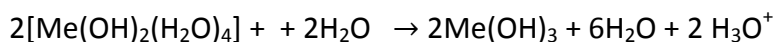
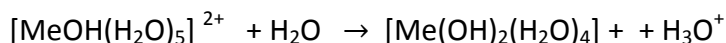
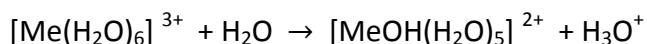
## II.5.Caracteristica covalentă

Caracteristica covalentă este în legătură cu caracterul polarizant și polarizabilitatea ionilor [1, 2, 36].

Cu cât caracteristica covalentă este mai mare (mai mare de 200), cu atât afinitatea pentru grupări tiolice (de tip bază moale) este mai mare, și acțiunea tiolprivă este mai pronunțată. Exemple de ioni cu caracter tiolpriv sunt:  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ . Prin acțiunea lor tiolprivă acești ioni inhibă acțiunea unor proteine și enzime, ceea ce justifică toxicitatea lor marcantă. Tot pe baza afinității lor pentru grupările tiolice se bazează și structura liganzilor utilizate ca antidoturi (a se vedea DMP-ul și succimerul, care au în structură grupări tiolice) [42].

## II.6.Caracteristica electrostatică

Cationii cu caracteristica electrostatică mare sunt acizi Lewis duri și au tendință crescută de a interacționa electrostatic cu anioni greu deformabili de tip hidroxid sau fluorură, de exemplu  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  sau  $\text{Cr}^{3+}$ . Acțiunea lor toxică se explică pe baza ionilor hidroniu eliberați în urma reacției de hidroliză. Hidroliza acestor cationi trivalenți se realizează în trepte, în final formându-se oxizi hidratați (care precipită), conform reacțiilor [36]:

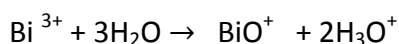


Acești cationi sunt însă mai puțin toxici decât cationii acizi Lewis moi [42].

Și cationii acizi Lewis moi au tendință de a forma oxoanioni în urma reacțiilor de hidroliză, dar interacțiunea este de natură preponderent covalentă [36].

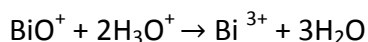
Ionul  $\text{Bi}^{3+}$  hidrolizează la  $\text{pH}>1$ , găsindu-se ca atare în soluție doar la  $\text{pH}<1$ . Reacția de hidroliză pentru ionul bismut este prezentată mai jos [36]:

La  $\text{pH}>1$ , acesta hidrolizează conform reacției:



ion bismutil

La  $\text{pH}<1$ , hidroliza este retrogradată, astfel:



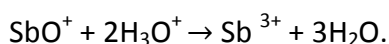
Ionul  $\text{Sb}^{3+}$  hidrolizează la  $\text{pH}>3$ , găsindu-se ca atare în soluție doar la  $\text{pH}<3$ . Reacția de hidroliză pentru ionul stibiu este prezentată mai jos [36]:

La  $\text{pH}>3$ , acesta hidrolizează conform reacției:



Ion stibil

La  $\text{pH}<3$ , hidroliza este retrogradată, astfel:



Dintre cationii **divalenți**  $\text{Sn}^{2+}$  hidrolizează cel mai puternic. Reacțiile de hidroliză ale ionilor staniului sunt prezentate mai jos [36]: