



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА



teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЧАСТЬ II

ШЕВЕЛЬКОВ
АНДРЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

ХИМФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).



БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА
СТУДЕНТКУ БИОЛОГИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ
ГУСЬКОВУ НАТАЛЬЮ ИГОРЕВНУ



Содержание

Лекция 1.	11
Комплексные соединения.	11
Лекция 2.	17
Комплексы d-металлов.	17
Метод валентных связей.	17
Теория кристаллического поля.	17
Эффект Яна-Теллера.	19
Лекция 3.	20
Метод молекулярных орбиталей для комплексов.	20
Влияние природы лиганда.	24
Устойчивость комплексов и их образование.	24
Теория Пирсона (жесткие и мягкие кислоты и основания).	24
Константа устойчивости.	25
Транс-эффект (эффект Черняева).	26
Лекция 4.	27
Обзор d-металлов. Элементы 3й группы.	27
Соединения Sc, Y, La, Ac:	30
Комплексы Sc, Y, La, Ac:	30
Особенности Sc:	31
Получение и применение Sc:	31
Основное использование:	31
Лекция 5.	32
Элементы 4 группы.	32
Химические свойства:	32
Получение титана:	33
Получение циркония:	33
Применение металлов подгруппы титана:	33
Кислородные соединения Ti, Zr и Hf.	33
Физические свойства галогенидов :	34
Комплексы Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV).	34

Сравнение Ti-Si	34
Тенденции в 4 группе:	35
Лекция 6.	36
Элементы 5 группы (подгруппа ванадия).	36
Физические свойства:	36
Химические свойства:.....	36
Получение V, Nb, Ta.	37
Применение V, Nb, Ta.....	37
Соединения V(V).....	37
Восстановление соединений.	38
Соединения V(VI).	39
Комплексы V(VI).....	39
Соединения V(III), V(II).	39
Пентагалогениды Nb(V), Ta(V).	40
Оксопроизводные Nb(V), Ta(V).....	40
Соединения Nb(IV), Ta(IV).	41
Тенденции в 5 группе.....	41
Лекция 7.	42
Элементы 6 группы.	42
Химические свойства Cr:.....	42
Химические свойства Mo, W.	43
Получение Cr.	43
Получение Mo, W.....	44
Применение Cr:	44
Применение Mo, W.	44
Соединения Cr(VI).	45
Соединения Cr (V, VI).	46
Соединения Cr(III).....	46
Лекция 8.	48
Элементы 6 группы (продолжение).....	48
Комплексы Cr(III).....	48

Соединения Cr(II).....	48
Соединения Cr (0).....	49
Соединения Mo(VI), W(VI).	49
Гетерополисоединения Mo(V), W(VI).	50
Соединения Mo(V,VI), W(V,VI).	50
Соединения Mo(III), W(III).....	51
Низшие с.о. Mo, W.	51
Биологическая роль Mo, W.	51
Тенденции в 6 группе.....	52
Лекция 9.	53
Элементы 7 группы.	53
Химические свойства Mn.	53
Химические свойства Tc, Re.	54
Нахождение в природе.....	54
Получение Mn.....	54
Получение Tc, Re.	55
Применение металлов 7 группы	55
Red/Ox свойства Mn.	55
Высшие степени окисления Mn.	56
Соединения Mn (V, VI).....	56
Комплексы Mn(III).	56
Соединения Mn(II).	57
Комплексы Mn(II).	57
Лекция 10.	58
Элементы 7 группы (продолжение).....	58
Карбонилы Mn.	58
Соединения Tc, Re (VII).	58
Соединения Tc, Re (VI).....	59
Соединения Tc, Re (V).	59
Соединения Tc, Re (IV).....	59
Соединения Tc, Re (III).....	59

Низшие степени окисления Tc, Re.	60
Сравнение свойств в группе.....	60
Сравнение свойств в периоде.....	60
Биологическая роль Mn:	60
Основные тенденции в 7 группе:.....	60
Использование технеция в радиофармации.	61
Лекция 11.	62
Элементы 8 группы.	62
Подгруппа железа (Fe, Ru, Os).....	62
Химические свойства железа:	62
Химические свойства Ru, Os:.....	62
Получение железа.	63
Применение Fe, Ru, Os.	63
Соединения Fe(VI).	63
Соединения Fe(V,IV).	64
Соединения Fe(III).....	64
Гидролиз соединений Fe(III).	64
Комплексы Fe(III).....	65
Восстановление соединений Fe(III).....	65
Соединения Fe(II).	65
Комплексы Fe (II).	66
Высшие с.о. Ru, Os.	66
Соединения Ru, Os (IV).	66
Лекция 12.	67
Элементы 9 группы.	67
Химические свойства кобальта.....	67
Химические свойства Rh, Ir.	68
Получение Co, Rh, Ir.	68
Применение Co, Rh, Ir.....	68
Соединения Co(IV).....	69
Соединения Co(III).....	69

Комплексы Co(III).	69
Соединения Co(II).	70
Комплексы Co(II).	70
Низшие с.о. Co.	71
Высшие с.о. Rh, Ir.	71
Соединения Rh, Ir(IV).	71
Соединения Rh, Ir(III).	72
Соединения Rh, Ir(II).	72
Низшие с.о. Rh, Ir.	73
Лекция 13.	74
Элементы 10 группы.	74
Химические свойства Ni.	74
Химические свойства Pd, Pt.	75
Получение.	75
Применение.	75
Соединения Ni (IV).	76
Соединения Ni (III).	76
Сравнение комплексов Fe, Co и Ni (III).	76
Соединения Ni (II).	76
Комплексы Ni (II).	77
Соединения Ni в низших с.о.	77
Соединения Pt, Pd (IV).	77
Соединения Pt, Pd (V).	78
Соединения Pt, Pd (II).	78
Комплексы Pd, Pt.	78
Соединения Pd, Pt (II, IV).	79
Низшие с.о. Pd, Pt.	79
Получение платиновых металлов.	79
Лекция 14.	80
Элементы 11 группы.	80
Химические свойства меди.	80

Химические свойства серебра и золота.	81
Получение меди.....	82
Получение Ag, Au.	82
Применение Cu, Ag, Au.	82
Высшие степени окисления Cu, Ag, Au.	83
Соединения Cu(III), Ag(III).	83
Соединения Au(III).....	84
Соединения Cu(II).	85
Лекция 15.	86
Элементы 11 группы (продолжение).....	86
Галогениды Cu(II).	86
Комплексы Cu(II).	86
ВТСП на основе меди.	87
Соединения Ag, Au.	87
Оксиды Cu, Ag, Au (I).	88
Галогениды Cu, Ag, Au (I).	88
Соединения Cu, Ag, Au (I).	89
Низшие степени окисления Cu, Ag, Au.....	90
Тенденции в 11 группе.....	90
Лекция 16.	91
Элементы 12 группы.	91
Реакционная способность Zn, Cd, Hg.....	91
Получение цинка.	92
Получение кадмия и ртути.	92
Применение Zn, Cd, Hg.....	93
Оксиды Zn, Cd, Hg (II).	93
Галогениды Zn, Cd, Hg.	93
Сульфиды Zn, Cd, Hg.	95
Соединения Hg (I).	95
Биологическая роль Zn.	95
Лекция 17.	96

F-металлы.	96
Химические свойства лантанидов.	96
Комплексы лантанидов.	98
Особенности Ce (IV).	99
Особенности Eu (II).	99
Лантаниды в природе.	99
Разделение лантанидов.	100
Лекция 18.	101
F-металлы. Actиниды.	101
Обзор actинидов.	102
Различия лантанидов и actинидов.	102
Свойства металлов.	102
Получение actинидов.	103
Химия тория.	104
Галогениды тория.	104
Восстановление тория.	105
Химия урана.	105
Соединения U (VI).	106
Соединения урана в низких степенях окисления.	106
Химия плутония.	107
Лекция 19.	108
Методы исследований.	108
Типы методов исследования.	108
Дифракционные методы.	109
Спектроскопия.	110
Лекция 20.	112
Методы спектроскопии.	112
Колебательная спектроскопия.	112
Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР).	112
Другие спектральные методы.	113
Магнетохимия.	113

Петля гистерезиса.....	114
Термопары.....	116
Микроскопия.	117
Лекция 21.	119
Химия твердого тела.	119
Процессы, характерные для химии твердого тела.	121
Лекция 22.	124
Нанотехнологии и наноматериалы.	124
«Нанобио».....	124
Наноматериалы.....	125
Нанотехнологии	125
Наноалмаз	126
Лекция 23.	129
Бионеорганическая химия.	129
Цинк.....	130
Na-K насос.....	131
Гемоцианин.....	132
Ферритин -	132
Железо	132
Кобальт.....	134
Магний	134
Марганец.....	134

Лекция 1. Комплексные соединения.

Существует множество понятий «комплексные соединения»:

Комплексы – это соединения, образованные при координировании одним атомом одного или более ионов или молекул.

Соединения, содержащие одну или несколько координационных сфер, называются *комплексными*.

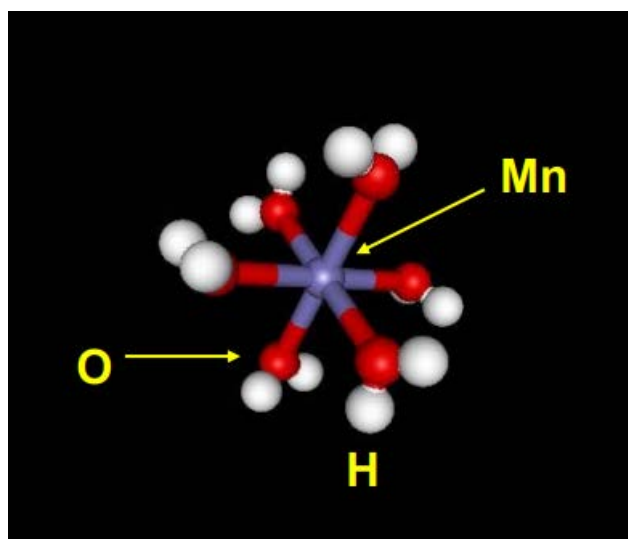
Комплексы – это ионы и молекулы, состоящие из центральной частицы и координированных вокруг нее лигандов (аддендов).

Комплекс – это центральный атом, окруженный набором лигандов.

Комплексными называют соединения, в узлах кристаллов которых находятся комплексы, способные к самостоятельному существованию в растворе.

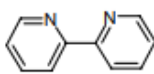
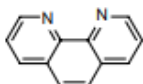
В состав координационной сферы входят центральный атом и расположенные вокруг него лиганды. *Центральный атом* – акцептор электронов, как правило, d-металл в неотрицательной степени окисления. *Лиганд* – донор электронов, может быть частицей любой сложности, имеющей один или более донорных атомов. Можно привести примеры комплексов, в которых центральным атомом будет металл в отрицательной степени, p-металл (алюминий, олово, висмут, свинец) или вообще не металл (теллур).

Рассмотрим соединение – гексагидрат хлорида марганца $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$. Марганец – центральный атом, 6 молекул воды – лиганды. Вместе они образуют координационную сферу. На внешней сфере находятся противоионы хлора, несвязанные с центральным атомом.



Координационное число марганца – 6, вода выступает в качестве простого, *монодентатного* лиганда. Дентатность зависит от количества неподеленных пар электронов лигандов. 1 пара – монодентантный лиганд, 2 – бидентантный, 3 – тридентантный лиганд и т.д. Примеры монодентантных лигандов: фторо-, хлоро-, сульфо-, гидро-, гидроксо- и т.п. Примеры бидентантных лигандов: роданидо- (NCS^-), ацетато-, оксалато- и т.п.

Таблица 1. Примеры полидентантных лигандов.

Ацетилацетонат	$[\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}(\text{CO})\text{CH}_3]^{1-}$	Acac	2: O
Оксалат	$[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$	Ox	2: O
Этилендиамин	$(\text{NH}_2\text{CH}_2)_2$	En	2: N
2,2'-бипиридин		Bipy	2: N
1,10-фенантролин		Phen	2: N
Глицинат	$[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]^{1-}$	Gly	2: O+N
1,2-диметокси-этиленгликоль	$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$	Diglyme	3: O
Диэтилентриамин	$\text{NH}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$	Dien	3: N
2,2',2''-триамино-триэтиленамин	$\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$	Trien	4: N
2,2',2''-триоксо-триэтиленамин	$\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH})_3$	H ₃ triet	4: 3O+N
Этилендиамин-тетраацетат	$[(\text{CO}_2)_2\text{N}-\text{N}(\text{CO}_2)_2]^{4-}$	EDTA	6: 4O+2N

Для существования комплексного соединения необходимо наличие одного центрального атома и двух лигандов. Максимальное разумное координационное число, т.е. количество лигандов, равно 20. Наиболее известны в химии d-металлов соединения с координационными числами от 2 до 6. Координационное число 2 встречается нечасто, типично для Cu^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , Au^+ . У ртути и серебра, а также некоторых металлов платиновой группы, встречается еще координационное число 3. Координационное число 4 встречается двумя типичными конфигурациями – тетраэдр и квадрат. Координационное число 5 часто встречается в комплексах 3d-металлов от железа до меди в форме квадратной пирамиды, реже – в форме тригональной бипирамиды. К.ч. 6 – чаще всего октаэдр. Формы комплексных соединений с координационным числом больше 6 представлены на рисунке 1.

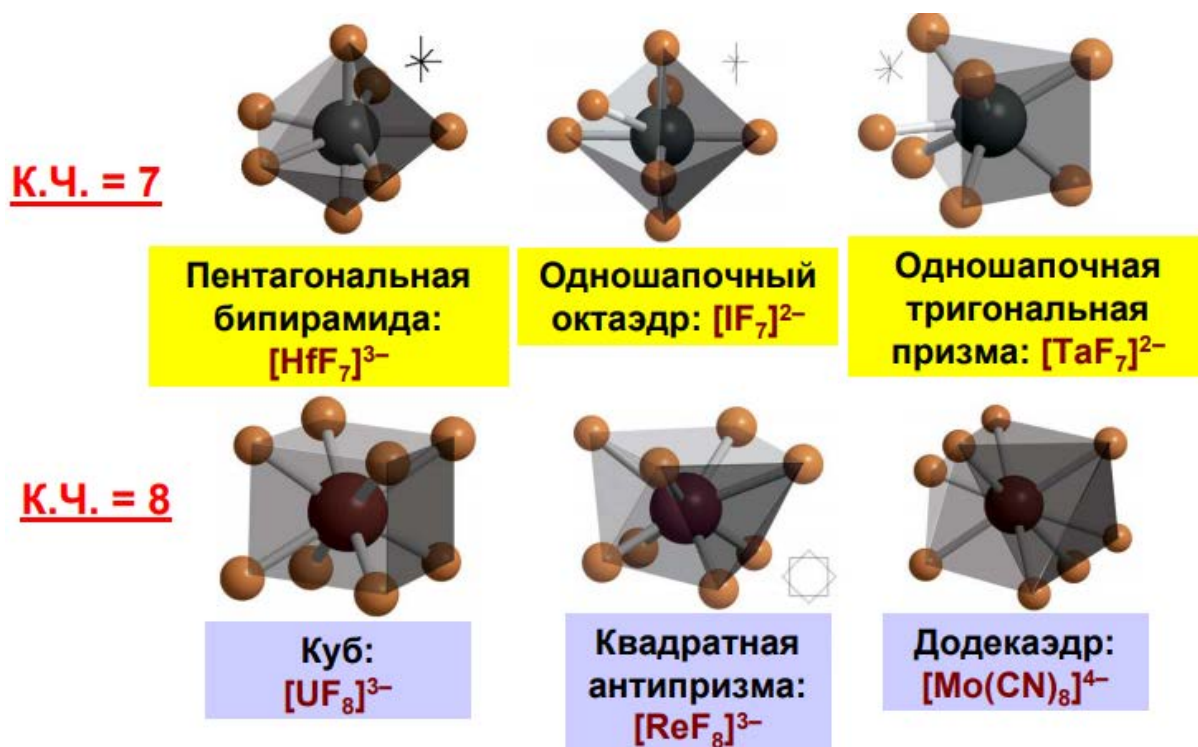


Рис.1. Формы комплексных соединений.

Номенклатура.

Используются традиционные названия (желтая кровяная соль, зеленая соль Магнуса и т.д.). Также используется номенклатура ЮПАК: вещество называется в следующем порядке – координационная сфера, мостиковые лиганды, анионные лиганды по алфавиту, нейтральные лиганды по алфавиту, центральный атом, суффикс для анионного комплекса, степень окисления центрального атома. Примеры:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	гексааквахрома(III) хлорид
$[\text{NiCl}_5]^{3-}$	пентахлороникелат(II)
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	гексаакваванадий(III)
$[\text{CoCl}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$	хлоротетрацианоаквакобальтат(III)
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	гексацианоферрат(III) калия

Изомерия.

Изомеры – вещества одинакового состава, но различного строения.

Типы изомерии:

- геометрическая;
- оптическая;
- ионизационная и гидратная;

- координационная и полимеризационная;
- изомерия связи;
- координационная.

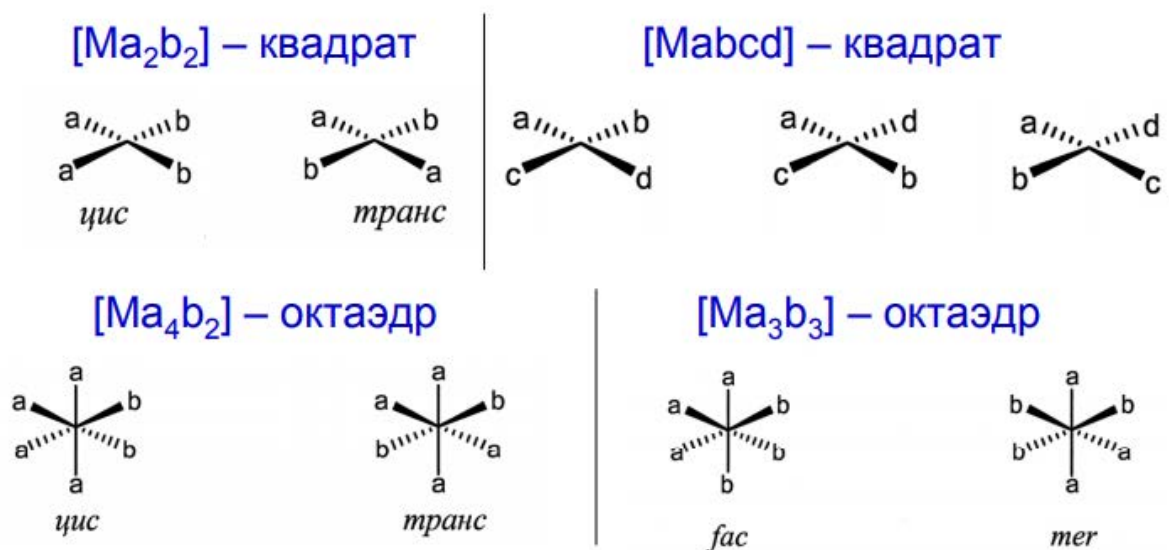


Рис.2. Геомерические изомеры.

Оптические изомеры – энантиомеры (совмещаются при отражении через плоскость симметрии); известны для тетраэдров и октаэдров.

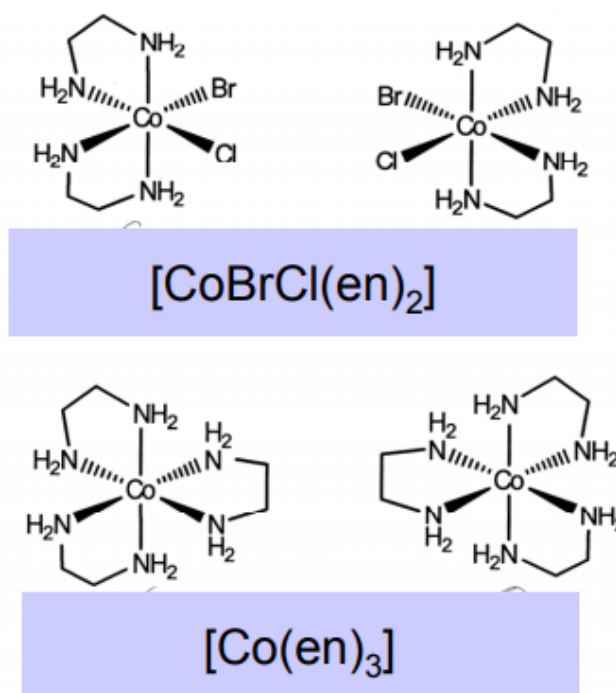
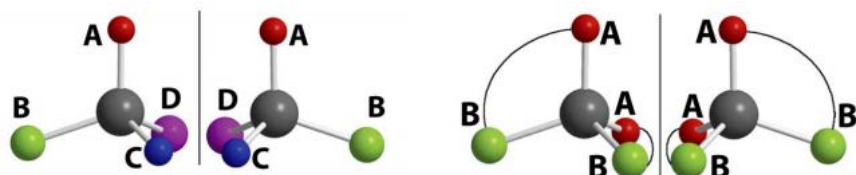
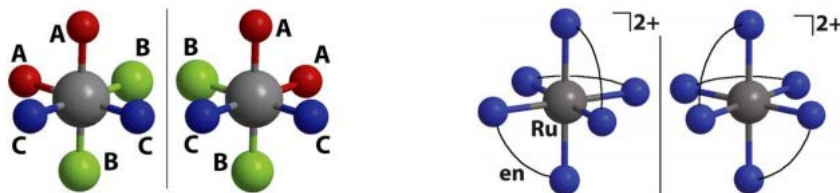


Рис.3. Оптические изомеры.



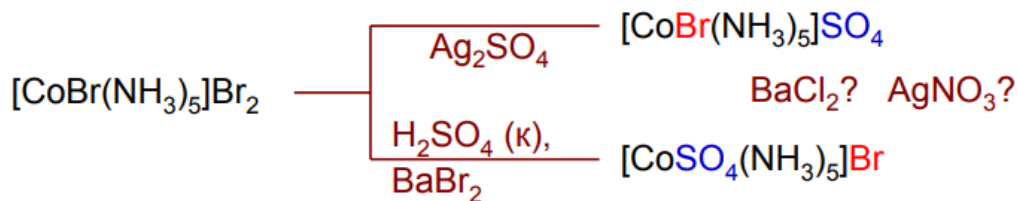
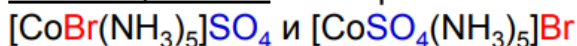
Энантиомеры в тетраэдре



Энантиомеры в октаэдре

Рис.4. Энантиомеры.

Ионизационные изомеры:



Гидратные изомеры:

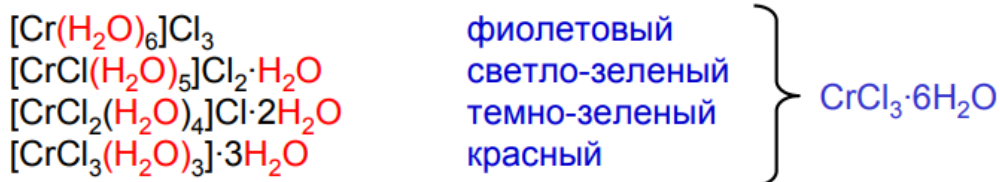
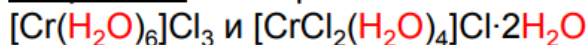
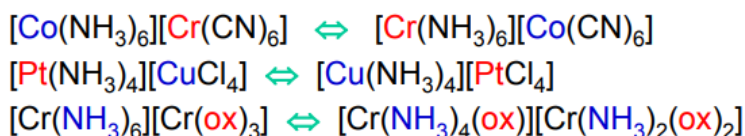


Рис.5. Ионизационные и гидратные изомеры.

Координационная и полимеризационная изомерия встречается только в полиядерных комплексах:

Координационные изомеры:



Конформационные изомеры имеют одинаковый ядерный состав и одинаковое координационное число, но последнее реализуется разными способами. Примеры: (см. Рис.6)

$[\text{NiBr}_2(\text{PEt}_3)_2]$ – тетраэдрический, зеленый

$[\text{NiBr}_2(\text{PEt}_3)_2]$ – квадратный, коричневый

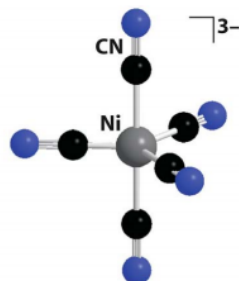
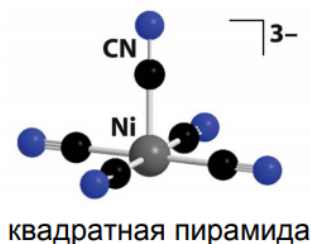
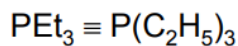


Рис.6. Изомерия.

Оптическая и геометрическая изомерия относятся к пространственной изомерии, т.к. не изменяется химическая структура вещества, а ионизационная и координационная – к структурной изомерии.

Лекция 2. Комплексы d-металлов.

В первом приближении взаимодействие центрального атома с лигандом является донорно-акцепторным: d-металл является акцептором электронов, лиганд – донор. При более глубоком научном подходе центральный атом и лиганд взаимодействуют как кислота и основание в рамках кислотно-основной теории Льюиса. При описании центрального атома мы должны учитывать степень его окисления, его электронную конфигурацию, и обратить особое внимание на расположение электронов на d-орбиталях.

Существует три подхода к описанию строения комплексов d-металлов:

1. Метод валентных связей (МВС) – самый простой и неточный, но без его использования трудно пройти к остальным подходам к описанию;
2. Теория кристаллического поля (ТКП) – рассматривает неэквивалентность d-электронов и d-орбиталей;
3. Метод молекулярных орбиталей (ММО).

Метод валентных связей в полной мере описывает донорно-акцепторное взаимодействие: центральный атом – акцептор, лиганд – донор, т.е. формирование комплекса можно описать реакцией Льюиса между кислотой и основанием. Этот метод не подразумевает никакого математического описания и работает «на пальцах». Он не имеет предсказательной силы, а только объясняет строение комплекса – как располагаются электроны в этом комплексе. При этом данный метод не объясняет окраску комплексов и причину их различной устойчивости, а также не имеет энергетических параметров.

Теория кристаллического поля не имеет отношения к кристаллическому состоянию вещества. Важное значение имеет взаимное расположение лиганда и центрального атома. Считается, что любое изменение электронной конфигурации не затрагивает изменение относительного положения металла и лиганда, как будто лиганды сидят вокруг металла так жестко, как в кристалле. В данной теории рассматриваются соединения, состоящие из катиона переходного металла и лигандов, связанных электростатическим взаимодействием. Лиганды рассматриваются как точечные заряды, являющиеся источником электростатического поля. Взаимодействие центрального атома с лигандами рассматривается с учетом всех особенностей d-орбиталей центрального атома и распределения электронов на них (Бете, 1929). ТКП подразумевает учет энергии как параметра, что и отличает данную теорию от МВС.

Суть взаимодействия центрального атома и точечного заряда (лиганда) заключается в следующем: если орбиталь направлена к лиганду, как к источнику поля, то эта орбиталь претерпевает возмущение и ее энергия повышается по сравнению с орбиталью, находящейся в свободном атоме или сферическом поле. Если орбиталь не направлена к лиганду, то тогда ее энергия (в компенсацию повышения тех орбиталей) понижается (см.Рис.7).

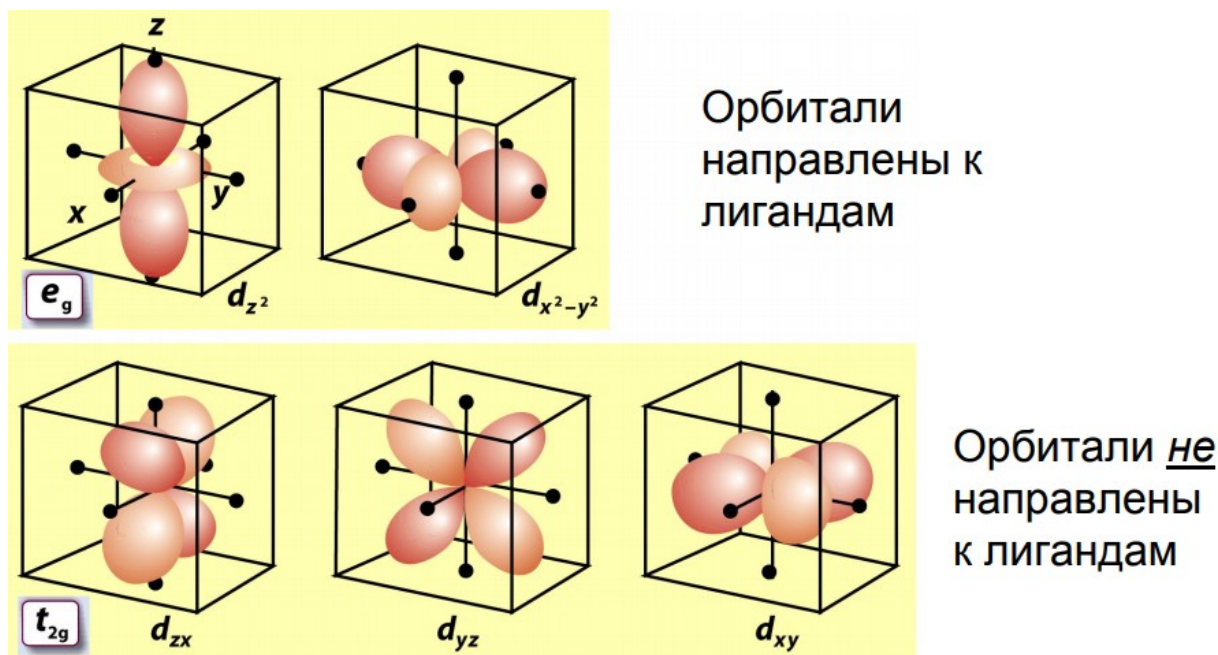


Рис.7. Направление орбиталей к лигандам.

Сферическое поле действует на все лиганды равным образом, энергия повышается, все d-орбитали вырождены и расщеплены на 2 набора - t_{2g} и e_g . Разница в энергиях этих орбиталей называется энергией расщепления (см. Рис.8)



Суммарная энергия орбиталей при расщеплении не меняется

$$E(e_g) - E(t_{2g}) = \Delta_o \quad \leftarrow \quad \text{энергия расщепления}$$

Рис.8. Расщепление орбиталей.

Для дальнейшего рассмотрения комплексных соединений необходимо ввести величину ЭСКП – энергию стабилизации кристаллическим полем. Для октаэдрического поля:

$$\text{ЭСКП} = [2/5 n(t_{2g}) - 3/5 n(e_g)]\Delta_o - P$$

где Δ_0 – энергия расщепления октаэдрическим полем, P – энергия спаривания электронов, $n(t_{2g})$ – число электронов на орбитали t_{2g} , $n(e_g)$ – число электронов на орбитали e_g .

Если $\Delta_0 < P$, поле считается слабым, если $\Delta_0 > P$ – сильным. Смысл ЭСКП заключается в следующем: если в основе любой химической связи лежит кулоновское взаимодействие, то ЭСКП – это та энергия, которая добавляется к стабилизации комплекса за счет особенностей распределения электронов на энергетически неэквивалентных орбиталях. И когда ЭСКП равна нулю, это означает, что ничто не способствует тому, чтобы комплекс был более прочным, чем это следует из электростатического взаимодействия зарядов, но комплекс будет существовать.

Эффект Яна-Теллера: любая нелинейная молекулярная система в вырожденном электронном состоянии будет искажаться с понижением симметрии, приводящим к снятию вырождения и понижению энергии системы. Данный эффект выражен сильно, если вырождение снимается на его уровне октаэдрического комплекса.

Таким образом, теория кристаллического поля – простой метод, который подробно рассматривает детали строения центрального атома, но при этом принимает лиганды за точечные заряды. Данный метод по своей сути не способен объяснять те изменения, которые происходят с комплексом при замене лиганда. Он не предсказывает положение комплексов в спектрохимическом ряду, образование π -связи M-L, образование простых и кратных связей M-M.

Метод ТКП способен объяснять и предсказывать:

- 1) геометрическое строение комплексов;
- 2) электронное строение комплексов;
- 3) магнитные свойства комплексов;
- 4) окраску комплексов.

Лекция 3. Метод молекулярных орбиталей для комплексов.

Данный метод универсален, им можно описать все свойства комплексов, при этом он очень сложен и требует знаний квантовой механики и теории групп.

1-е приближение ММО для комплексов:

- принимается во внимание только σ -связь М-Л;
- все связи считаются $2s-2e$;
- учитываются только валентные орбитали.

В данном методе лиганд рассматривается не как точка, а как объект, имеющий так называемую σ -орбиталь. Под σ -орбиталью мы понимаем ту орбиталь лиганда, которая отвечает за связь с металлом. Также мы должны учитывать деструктивное и конструктивное перекрывание при рассмотрении ковалентной связи (знак волновой функции).

Общие принципы построения схемы МО в октаэдре:

1. Центральный атом предоставляет 9 орбиталей – $5(n-1)d$, $1ns$, $3np$ (по возрастанию энергии); для 3d-металлов: $5(3d)+1(4s)+3(4p)$.
2. Шесть лигандов предоставляют по одной орбитали σ -симметрии каждый.
3. Орбитали лигандов рассматриваются не независимо, а в совокупности (подход групповых орбиталей).
4. Число молекулярных орбиталей равно сумме атомных орбиталей (правило МО-ЛКАО).
5. Взаимодействие орбиталей может быть конструктивным (связывающее), деструктивным (разрыхляющее) и безразличным (несвязывающее).

Для того, чтобы построить схему МО в октаэдре, нужно выполнить ряд шагов.

1. Нужно определить относительное расположение орбиталей

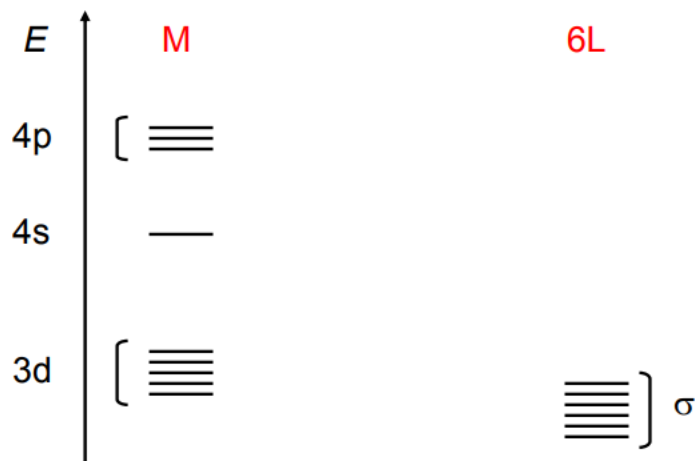


Рис.9. Относительное расположение орбиталей.

Мы располагаем орбитали друг относительно друга на энергетической шкале (см. Рис.9). У металла 3d-орбитали самые низкие по энергии, 4s выше, 4p – самые высокие. При этом внутри групп 4p и 3d имеют изначально одинаковые уровни.

Затем, мы имеем 6 лигандов - 6σ-орбиталей лигандов. Будем считать, что все лиганды в комплексе одинаковы, следовательно, все σ-орбитали лежат на одном уровне и обладают меньшей энергией, чем 3d-орбитали центрального атома (т.к. лиганд – электроотрицательный элемент).

1. Взаимодействие s-орбитали центрального атома.

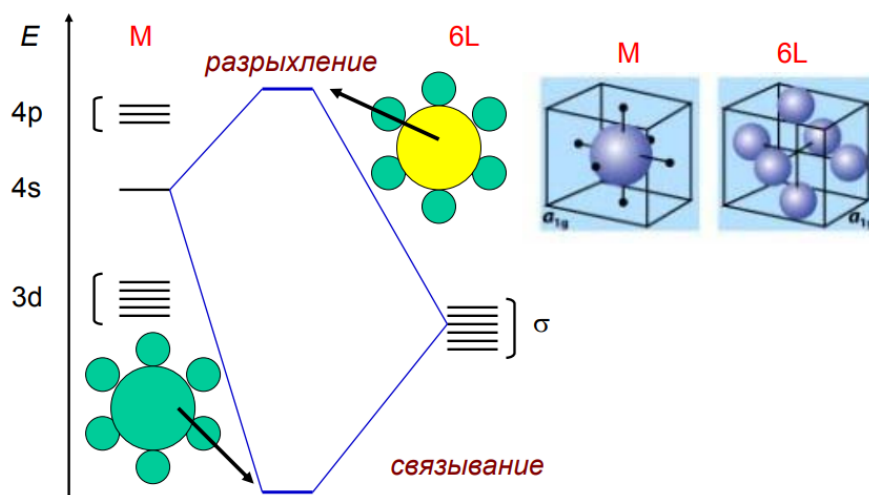


Рис.10. Взаимодействие s-орбитали центрального атома.

Нужно, чтобы лиганды сгруппировались таким образом, чтобы все 6 лигандов имели либо совпадающие по знаку угловой части волновой функции с s-орбиталью, либо противоположный (см. Рис.10). В первом случае – связывание, во втором – разрыхление.

2. Взаимодействие p-орбиталей центрального атома.

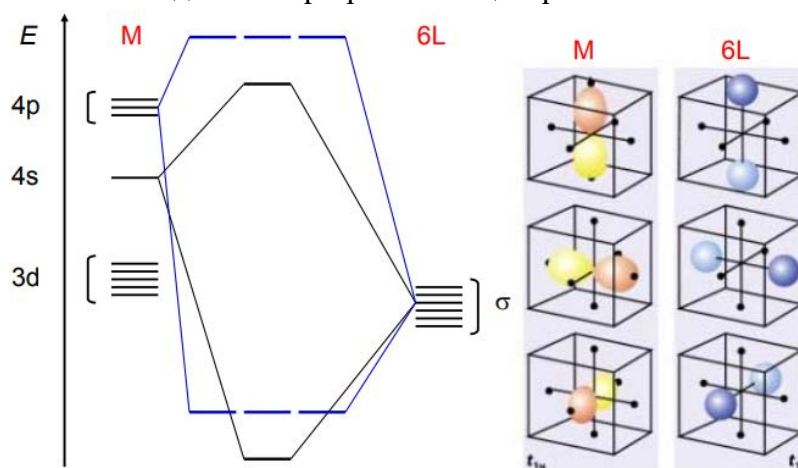


Рис.11. Взаимодействие p-орбиталей центрального атома.

Получаем три связывающие орбитали на одном уровне (внизу), т.е. трижды вырожденные, и три разрыхляющие (вверху) (см.Рис.11).

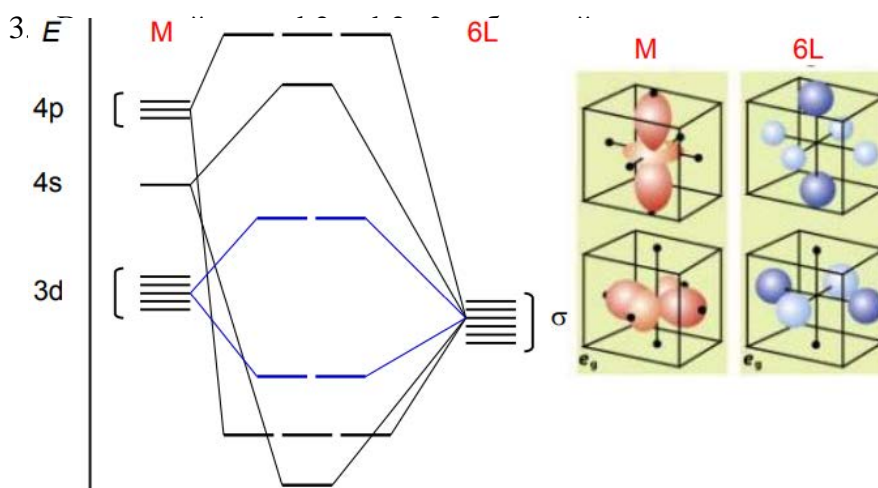


Рис.12. Взаимодействие d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ орбиталей центрального атома.

Данное взаимодействие приведет к образованию связывающей и разрыхляющей орбитали, причем, поскольку d-орбитали являются более сжатыми, находятся ближе к ядру атома, они в меньшей степени перекрываются с орбиталями лигандов и, как следствие, различие в энергии между связывающими и разрыхляющими орбиталями будет не такое большое.

4. Взаимодействие d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} центрального атома

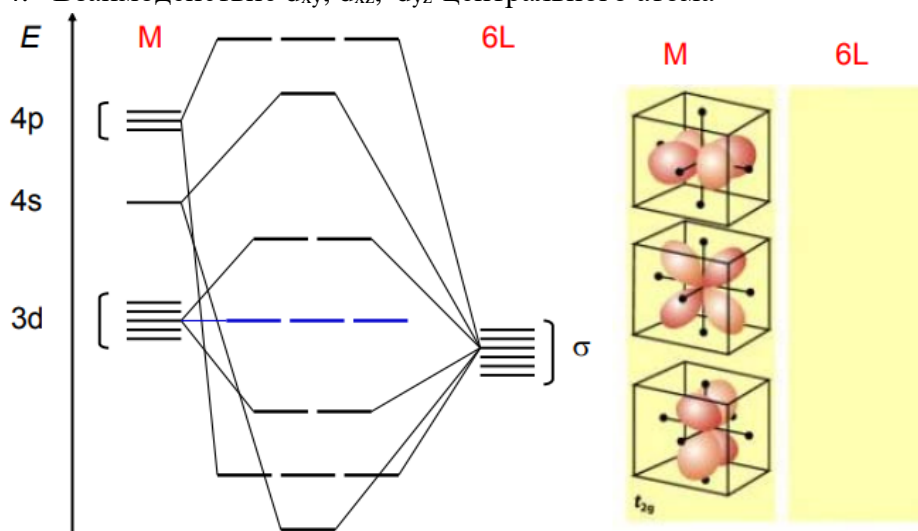


Рис.13. Взаимодействие d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} центрального атома

Если нет партнеров среди орбиталей лигандов, нет взаимодействия. Следовательно, орбитали не меняют свою энергию по отношению к орбиталям в свободном атоме или ионе, значит, их расположение не поменялось.

В итоге у нас получилось 6 связывающих, 6 разрыхляющих и 3 несвязывающие орбитали. Изначально было 6 орбиталей лиганда и 9 орбиталей центрального

атома (всего 15), значит, правило линейной комбинации соблюдено. Остается последний шаг.

5. Обозначение молекулярных орбиталей.

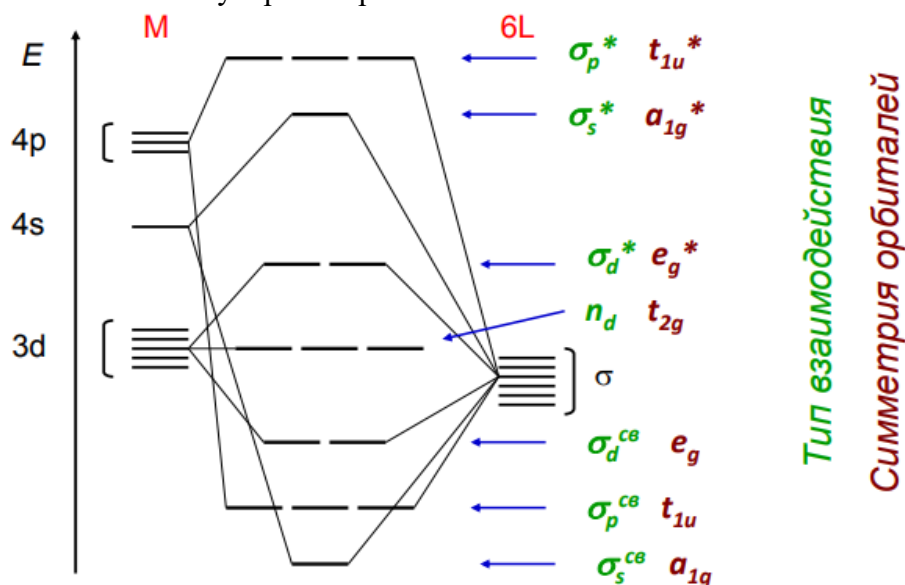


Рис.14. Обозначение МО.

Обозначать орбитали можно двумя способами: по типу взаимодействия и по симметрии (см.Рис.14). Все связывающие и разрыхляющие орбитали по определению σ -типа. Симметрия определяется однозначно

После построения диаграммы необходимо выполнить ее анализ (см.Рис.15). Все связывающие орбитали лежат ниже по энергии, чем σ -орбитали лигандов, которые, в свою очередь, находятся ниже по энергии, чем любая исходная орбиталь d-металла. Это означает, что связывающие орбитали в первую очередь заполняются электронами σ -лигандов. Теория кристаллического поля говорила, что орбитали t_{2g} выгодные, а e_g – невыгодные. Метод молекулярных орбиталей говорит о том, что орбиталь t_{2g} безразличная, а e_g невыгодная и, более того, разрыхляющая.

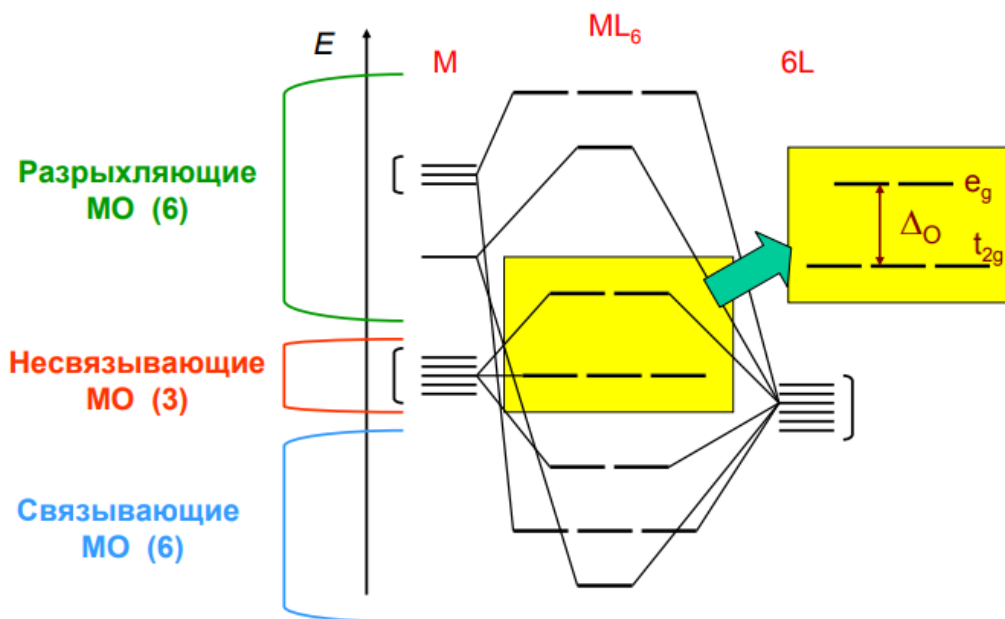


Рис.15. Схема МО.

Влияние природы лиганда.

1. В зависимости от природы лигандов меняется энергия их σ -орбиталей.
2. Различается степень перекрывания орбиталей.
3. Принимается во внимание π -взаимодействие. С увеличением электроотрицательности лиганда происходит уменьшение орбитальной энергии, а с увеличением ковалентного взаимодействия увеличивается перекрывание орбиталей.

2-е приближение МО: учитывается π -перекрывание М-Л.

Устойчивость комплексов и их образование.

Устойчивость комплекса может быть термодинамической и кинетической. Чем больше ЭСКП, тем выше термодинамическая устойчивость комплекса. Наиболее термодинамически прочные комплексы образуются с лигандами с π -вкладом в связь М-Л.

Теория Пирсона (жесткие и мягкие кислоты и основания).

По Льюису: катионы – кислоты, лиганды – основания. Катионы класса «а» называются жесткими и взаимодействуют преимущественно ионно. Катионы класса «b» – мягкие, взаимодействие – ковалентное.

Жесткие катионы:

- 1) s^0 , s^2p^6 катионы;

- 2) f-катионы;
- 3) высокозарядные d-катионы;
- 4) малые s^2 катионы.

Примеры: Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , La^{3+} , Ce^{4+} и др.

Мягкие катионы:

- 1) низкозарядные d-катионы;
- 2) большие s^2 -катионы.

Примеры: Cu^{1+} , Ag^{1+} , Tl^{1+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{2+} и др.

Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} считаются ни жесткими, ни мягкими.

Жесткость анионов увеличивается с уменьшением радиуса и увеличением электроотрицательности (пропорциональна удельной электроотрицательности).

Константа устойчивости.



K_i – константа устойчивости по i -ой ступени

β – общая константа устойчивости комплекса

$$K_1 = \frac{a_{ML}}{a_M a_L}; \quad K_2 = \frac{a_{ML_2}}{a_{ML} a_L}; \dots K_n = \frac{a_{ML_n}}{a_{ML_{n-1}} a_L}; \quad \beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$$

Кинетическая устойчивость – то, что определяет лабильность и инертность комплекса. Если время жизни комплекса в 0,1 М растворе при 298 К больше 1 мин, то он инертный, если меньше – лабильный.

Существуют несколько эмпирических правил, позволяющих определить лабильность или инертность комплекса:

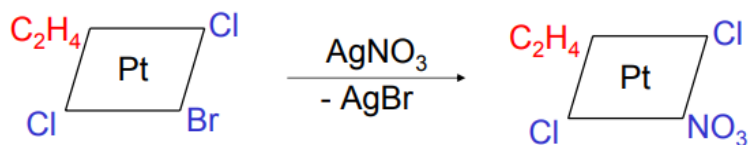
1. Комплексы с электронами на разрыхляющих орбиталях лабильны.
2. Среди октаэдрических комплексов 3d металлов инертны только t_{2g}^6 и t_{2g}^3 комплексы.
3. Комплексы 4d и 5d металлов, не имеющие электронов на разрыхляющих орбиталях, всегда инертны.
4. Чем меньше ЭСКП, тем меньше время жизни лабильных комплексов.

Транс-эффект (эффект Черняева).

В октаэдрических и квадратных комплексах влияние лиганда на скорость замещения лиганда, находящегося в транс-положении, определяется нахождением указующего лиганда в некотором ряду лабилизирующего влияния:



Пример:



Замещение будет происходить только напротив лабилизирующего лиганда (C_2H_4 в транс-ряду выше). Данное свойство используется при синтезе комплексов.

Лекция 4. Обзор d-металлов. Элементы 3й группы.

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1 ряд	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
2 ряд	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
3 ряд	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

+ лантаниды

триада железа

платиновые металлы

монетные металлы

Изменение электронной конфигурации:

от $[\text{Ng}] (n-1)d^1ns^2$

до $[\text{Ng}] (n-1)d^{10}ns^2$

Рис.16. Положение d-металлов в периодической системе.

Переходные металлы (см. Рис.17):

1. Все d-элементы – металлы.
2. Ионизация d-элементов происходит с отрывом, в первую очередь, s-электронов.
3. В образовании химической связи всегда участвуют d-орбитали.
4. Сходство элементов в периодах и группах гораздо больше, чем у переходных элементов.

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc $3d^14s^2$	Ti $3d^24s^2$	V $3d^34s^2$	Cr $3d^54s^1$	Mn $3d^54s^2$	Fe $3d^64s^2$	Co $3d^74s^2$	Ni $3d^84s^2$	Cu $3d^{10}4s^1$	Zn $3d^{10}4s^2$
Y $4d^15s^2$	Zr $4d^25s^2$	Nb $4d^45s^1$	Mo $4d^55s^1$	Tc $4d^65s^1$	Ru $4d^75s^1$	Rh $4d^85s^1$	Pd $4d^{10}5s^0$	Ag $4d^{10}5s^1$	Cd $4d^{10}5s^2$
La $5d^16s^2$	Hf $5d^26s^2$	Ta $5d^36s^2$	W $5d^46s^2$	Re $5d^56s^2$	Os $5d^66s^2$	Ir $5d^76s^2$	Pt $5d^96s^1$	Au $5d^{10}6s^1$	Hg $5d^{10}6s^2$

Рис.17. Переходные элементы.

У всех d-металлов заполнение (n-1)d орбиталей электронами происходит после заполнения ns орбиталей, а энергия 3d орбиталей всегда ниже энергии 4s орбиталей (см.Рис.18).

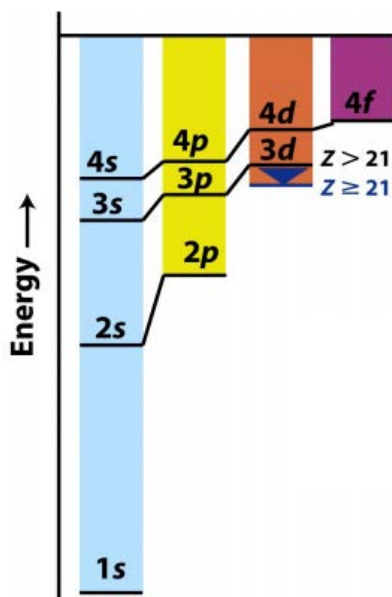


Рис.18. Энергия орбиталей.

Типы кристаллизации переходных металлов (см. Рис. 19). Все, кроме марганца и ртути, имеют стандартную упаковку.

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

- Mg** – плотнейшая гексагональная упаковка
- Cu** – плотнейшая кубическая упаковка
- Fe** – кубическая объемноцентрированная упаковка

Рис.19. Структурные типы переходных металлов.

Марганец имеет сложную, аномальную конфигурацию, связанную со спиновым упорядочением.

В связи с тем, что структуры почти всегда плотно упакованы, существует простая закономерность изменения атомных радиусов. Существует понятие «d-сжатие»: при движении слева направо по переходному ряду происходит уменьшение радиуса атома (см. Рис.20).

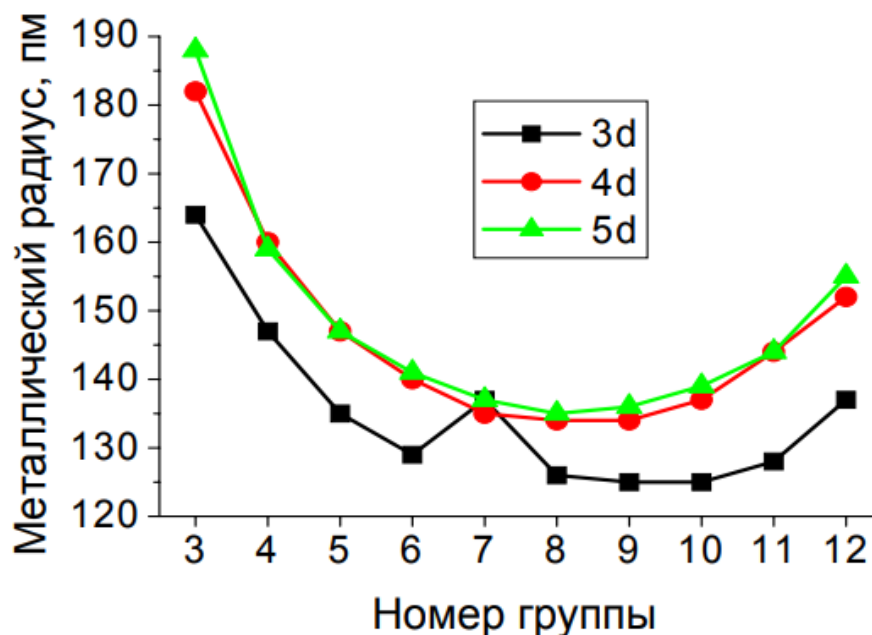
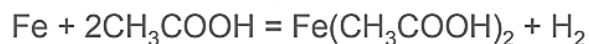
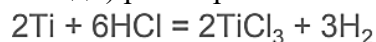


Рис. 20. Свойства переходных металлов.

Однако легко заметить, что это уменьшение происходит не до конца ряда (правая часть графика). У 3d-элементов уменьшение заканчивается на никеле, у 4d-на родии, у 5d – на осмии. Это связано с тем, что, в конце концов, возникает такое количество электронов, которое невозможно разместить с дальнейшим уменьшением. Итак, имеем 2 тенденции: 1) чем больше электронов, тем больше заряд ядра, тем сильнее кулоновское взаимодействие, следовательно, это уменьшение: 2) чем больше электронов на орбиталях, тем сильнее электрон-электронное отталкивание, что приводит к расширению.

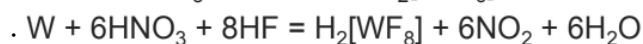
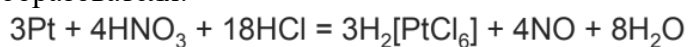
Реакционная способность:

- 1) 3d-металлы (кроме меди) растворимы в кислотах-неокислителях:



- 2) 4d и 5d-металлы нерастворимы в кислотах-неокислителях (кроме Y, La) и щелочах.

- 3) 4d и 5d-металлы (кроме Y, La) растворяются при окислении в присутствии комплексообразователя:



Химические свойства:

- 1) Реагируют с кислотами:
$$2\text{Sc} + 6\text{HCl} = 2\text{ScCl}_3 + 3\text{H}_2$$
$$2\text{Y} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2$$
$$\text{Y} + 4\text{HNO}_3 (30\%) = \text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$$

$E^0(\text{Sc}^{3+}/\text{Sc}^0) = -2.03 \text{ В}$
- 2) Только Sc реагирует с щелочами:
$$2\text{Sc} + 6\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6] + 3\text{H}_2$$
- 3) La, Ac реагируют с водой:
$$2\text{La} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{La}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2$$
- 4) Все металлы покрываются оксидной пленкой на воздухе;
- 5) Горят в кислороде при нагревании;
- 6) Реагируют с галогенами:
$$2\text{La} + 3\text{F}_2 = 2\text{LaF}_3 \quad \text{при н.у.}$$
$$2\text{Sc} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{ScCl}_3 \quad 300^\circ\text{C}$$
- 7) Реагируют с галогенами, халькогенами, азотом, фосфором и водородом при нагревании.

Соединения Sc, Y, La, Ac:

1. Образуют оксиды M_2O_3 и гидроксиды $\text{M}(\text{OH})_3$;
2. Только гидроксид скандия амфотерен, остальные – относительно сильные основания;
3. Гидроксиды плохо растворимы в воде;
4. Оксиды и гидроксиды легко растворяются в кислотах:
$$\text{Sc}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3 = 2\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$$
$$\text{Y}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{YCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$$
5. В растворах существуют аквакатионы:
$$\text{YCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{Cl}^-$$
$$\text{LaCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} + 3\text{Cl}^-$$
6. Только соединения скандия гидролизуются в водном растворе;
7. Растворимы в воде хлориды, нитраты, сульфаты, перхлораты, нерастворимы – фосфаты, карбонаты. Все бесцветны;
8. Известны все галогениды в степени окисления +3;
9. Все тугоплавки, фториды плохо растворимы в воде;
10. В низших степенях окисления образуются кластерные галогениды:
$$\text{YCl}_3 + \text{Y} = \text{Y}_2\text{Cl}_3 \quad 10\text{Sc}_2\text{Cl}_3 + \text{Sc} = 3\text{Sc}_7\text{Cl}_{10}$$

Комплексы Sc, Y, La, Ac:

1. Обычно неустойчивы, ЭСКП=0.
2. Высокие координационные числа – от 6 до 12.

3. Расположение лигандов определяется оптимальным электростатическим взаимодействием M-L.
4. Наиболее стабильны «стереонасыщенные» комплексы лантанидов, в особенности хелатные.

Особенности Sc:

- 1) определяются наименьшим радиусом среди всех металлов 3й группы;
- 2) гидроксид амфотерен, соли гидролизуются в растворе;
- 3) образует относительно устойчивые комплексы:
$$2\text{ScCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3\downarrow + \text{CO}_2 + 6\text{NaCl}$$
$$\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] + \text{NaOH}$$
$$\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3 + 3\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_6[\text{Sc}(\text{PO}_4)_3] + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
- 4) наиболее устойчивы комплексы скандия с хелатирующими лигандами, где донорный атом – O и к.ч. больше
$$\text{Sc}(\text{OH})_3 + 4\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_5[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_4](\text{H}_2\text{O})_2 + 3\text{KOH}$$

к.ч. = 8

$$\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3 + 3\text{K}_2\text{CO}_3 = \text{K}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] + \text{KOH}$$

к.ч. = 8

Получение и применение Sc:

1. Известны минералы: тортвейтит $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, стерретит $\text{Sc}[\text{PO}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ – не имеет промышленного значения.
2. Получают из отходов производства титана, алюминия: выделяют в виде $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.
3. Значительная часть производится и расходуется в виде оксида:
$$2\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{Sc}_2\text{O}_3 + 12\text{CO}_2$$

Основное использование:

- присадка к сплавам магния, алюминия и хрома для повышения прочности и устойчивости к окислению:

в авиатехнике

- легирование сверхтвердых материалов;
- оксидные лазерные материалы;
- источники света высокой интенсивности

Основное преимущество скандия – отсутствие токсичности.

Лекция 5. Элементы 4 группы.

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Их часто называют элементами подгруппы титана. Данные элементы (титан, цирконий, гафний) присутствуют в земной коре, четные, имеют конфигурацию с 4 электронами на внешнем уровне. Имеют плотнейшую гексагональную упаковку, структура типа магния.

Химические свойства:

1. Металлы покрыты оксидной пленкой – устойчивы к коррозии;
2. Пассивируются в HNO_3 (конц.);
3. Растворяются в концентрированной серной кислоте при нагревании до 100°C ;
4. Растворяются в кислотах-окислителях в присутствии F^- :

$$3\text{Zr} + 4\text{HNO}_3 + 18\text{HF} = 3\text{H}_2[\text{ZrF}_6] + 4\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Hf} + 4\text{HNO}_3 + 8\text{HF} = \text{H}_4[\text{HfF}_8] + 4\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$$
5. Только титан растворим в HCl и HF :

$$2\text{Ti} + 12\text{HF} = 2\text{H}_3[\text{TiF}_6] + 3\text{H}_2 \quad \text{Ti}^{3+}$$

$$2\text{Ti} + 6\text{HCl} = 2\text{TiCl}_3 + 3\text{H}_2 \quad \text{Ti}^{3+}$$

$$\text{Ti} + 6\text{HF} = \text{H}_2[\text{TiF}_6] + 2\text{H}_2 \quad \text{Ti}^{4+}$$
6. Только титан растворим в щелочах при нагревании:

$$\text{Ti} + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{TiO}_3 + 2\text{H}_2 \quad \text{Ti}^{4+}$$
7. Только титан реагирует с концентрированной азотной кислотой при нагревании:

$$\text{Ti} + 4\text{HNO}_3 = \text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow + 4\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad \text{Ti}^{4+}$$
8. Титан, цирконий и гафний окисляются кислородом при высокой температуре;
9. Окисляются галогенами;
10. Реагируют с неметаллами.

Получение титана:

- вскрытие руды
 $2\text{FeTiO}_3 + 6\text{C} + 7\text{Cl}_2 = 2\text{TiCl}_4 + 2\text{FeCl}_3 + 6\text{CO}$
- выделение
 $\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} = \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$
- очистка
 $\text{Ti} + 2\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{TiI}_4$

Получение циркония:

- 1) хлорное или сернокислородное вскрытие минералов
 $\text{ZrO}_2 + 2\text{C} + 2\text{Cl}_2 = \text{ZrCl}_4 + 2\text{CO}$
а. $\text{ZrO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZrOSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) перевод во фторидный комплекс
а. $\text{ZrOSO}_4 + 4\text{KF} + 2\text{HF} = \text{K}_2[\text{ZrF}_6] + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
- 3) восстановление
 $\text{K}_2[\text{ZrF}_6] + 4\text{Na} = \text{Zr} + 4\text{NaF} + 2\text{KF}$
а. $\text{ZrCl}_4 + 2\text{Mg} = 2\text{MgCl}_2 + \text{Zr}$
- 4) очистка
 $\text{Zr} + 2\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{ZrI}_4$

Применение металлов подгруппы титана:

Ti:

- в авиационной и космической технике, судостроении;
- в электронике, гальванотехнике;
- в медицине, пищевой промышленности;
- в качестве белил (TiO_2) и покрытий (TiN);

Zr:

- в металлургии, в основе жаропрочных сплавов;
- как отражатель нейтронов;

Hf:

- как поглотитель нейтронов.

Кислородные соединения Ti, Zr и Hf.

- 1) оксиды химически инертны;
- 2) с увеличением радиуса металлов (слева направо) усиливаются основные свойства и уменьшаются способности к восстановлению.

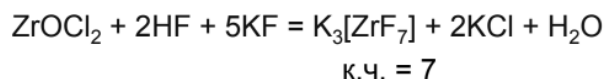
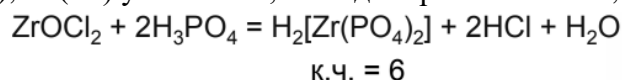
Физические свойства галогенидов :

TiF₄ Т.возг. 280 °С К.ч. = 6	ZrF₄ Т.возг. 908 °С К.ч. = 8	HfF₄ Т.возг. 974 °С К.ч. = 8
TiCl₄ Т.пл. -23 °С Т.кип. 136 °С К.ч. = 4	ZrCl₄ Т.возг. 331 °С К.ч. = 6	HfCl₄ Т.возг. 317 °С К.ч. = 6
TiBr₄ Т.пл. 40 °С Т.кип. 231 °С К.ч. = 4	ZrBr₄ Т.возг. 357 °С К.ч. = 6	HfBr₄ Т.возг. 322 °С К.ч. = 6
TiI₄ Т.пл. 155 °С Т.кип. 377 °С К.ч. = 4	ZrI₄ Т.возг. 431 °С К.ч. = 4, 6	HfI₄ Т.возг. 397 °С К.ч. = 6

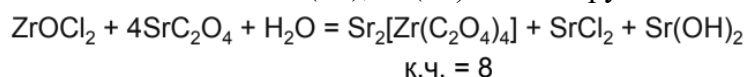
Комплексы Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV).

1. Ti не образует устойчивых комплексов в степени окисления 4, ЭСКП=0.

2. Комплексы Zr(IV), Hf(IV) устойчивы, если донорный атом –O, F



3. Наиболее устойчивы комплексы Zr(IV), Hf(IV) с хелатирующими лигандами



Сравнение Ti-Si

Ti	Si
4 валентных e ⁻ : 3d ² 4s ²	4 валентных e ⁻ : 4s ² 4p ²
тугоплавок	тугоплавок
растворим в конц.кислотах	растворим в окислителях
растворим в щелочах (при t ⁰)	растворим в щелочах (при t ⁰)
основная с.о.=4	основная с.о.=4
хлорид гигроскопичен, мономер	хлорид гигроскопичен, мономер
устойчивы комплексы [TiX ₆] ²⁻	устойчивы комплексы [SiX ₆] ²⁻
легко восстановить до Ti ³⁺	Si ³⁺ не образуется
нет отрицательных с.о.	образует силициды

Тенденции в 4 группе:

1. Свойства титана отличаются от свойств циркония и гафния, которые похожи.
2. Вниз по группе уменьшается летучесть тетрагалогенидов, увеличивается тугоплавкость оксидов.
3. $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ амфотерен, $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HfO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ проявляют основные свойства.
4. Наиболее устойчива степень окисления 4, устойчивость низших с.о. уменьшается вниз по группе и стабилизируется связями М-М.
5. Наиболее устойчивы комплексы с донорными атомами О, F, вниз по группе увеличиваются характерные к.ч. – от 6 до 9.

Лекция 6. Элементы 5 группы (подгруппа ванадия).

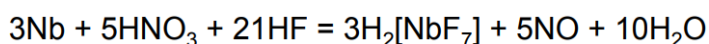
Это нечетные элементы, что сказывается на электронной конфигурации.

Физические свойства:

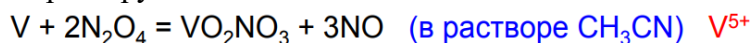
	V	Nb	Ta
Т.пл., °C	1920	2470	2996
Т.кип., °C	3400	4760	5500
$\Delta_f H^0$, кДж/моль	458.6	696.6	753.1
d, г/см ³	6.11	8.57	16.65
$E^0(M^{5+}/M^0)$, В	-0.25	-0.65	-0.81

Химические свойства:

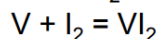
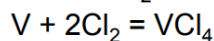
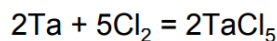
1. Металлы устойчивы к коррозии – покрыты оксидной пленкой.
2. Не растворяются в щелочах и кислотах-неокислителях.
3. Ванадий и ниобий растворимы в смеси концентрированной азотной кислоты и HF



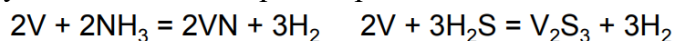
4. Окисляются кислородом при высокой температуре (900-1000°C).
5. Только ванадий растворим в HF (комплексобразование)
$$2V + 12HF = 2H_3[VF_6] + 3H_2 \quad V^{3+}$$
6. Только ванадий растворим в концентрированных серной и азотной кислотах, но при нагревании.
7. Только ванадий реагирует с N₂O₄



8. Только ванадий растворим в щелочных расплавах.
9. Все металлы данной подгруппы реагируют с галогенами



10. Ванадий реагирует с аммиаком, сероводородом

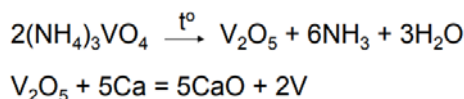


11. Тантал устойчив по отношению к кислотам-окислителям, включая царскую водку и смесь HNO₃(к) + HF.)

Получение V, Nb, Ta.

Основные минералы ванадия: ванадинит ($\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$), карнотит ($\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Основной метод получения – из отходов титанового производства: осаждение в виде $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$



Очистка йодидным методом или электролитическим.

Основные минералы Nb и Ta: минерал колумбит (танталит) $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_6$.

Применение V, Nb, Ta.

V:

- В металлургии для легирования сталей (феррованадий и хромванадиевая сталь) – 85% всего ванадия.
- В химической промышленности в качестве катализаторов - V_2O_5 .
- В химических источниках тока - V_2O_5 .

Nb:

- В металлургии, в составе сверхпрочных и упругих сплавов.
- В ядерной технике для хранения радиоактивных отходов.
- В электротехнике для производства супермагнитов.

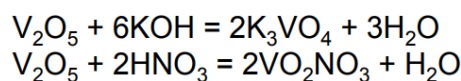
Ta:

- В химической промышленности и медицине для изготовления коррозионностойкой аппаратуры, инструментов и имплантатов.

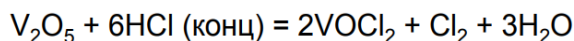
Соединения V(V).

1. Оксид V:

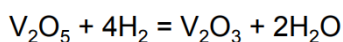
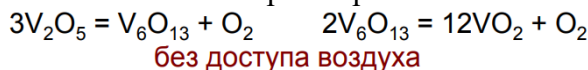
- V_2O_5 проявляет амфотерные свойства – растворяется в кислотах и щелочах:



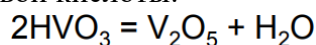
- V_2O_5 – слабый окислитель:



- V_2O_5 разлагается, восстанавливается при нагревании:

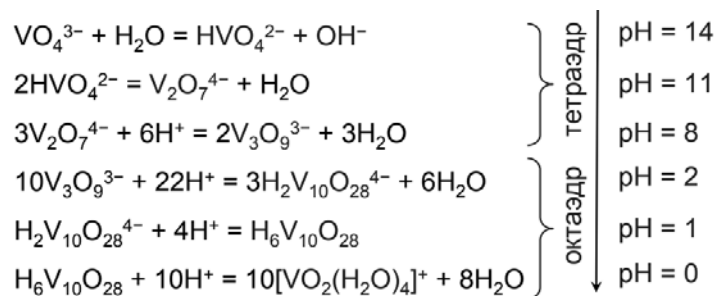


- V_2O_5 – ангидрид ванадиевой кислоты:

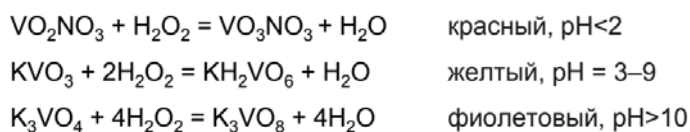


2. Соединения ванадия:

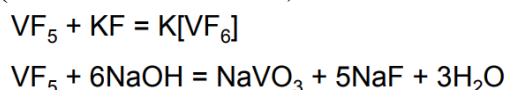
- Основные равновесия в водном растворе:



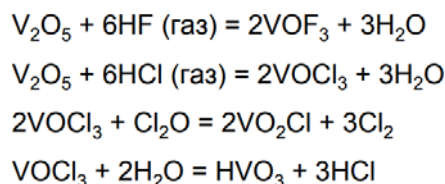
- Пероксидные соединения:



- Галогенпроизводные (известен только VF_5):

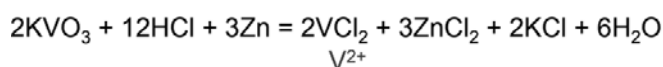
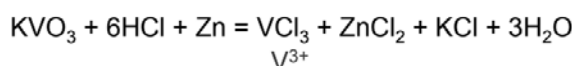


- Оксогалогениды:



Восстановление соединений.

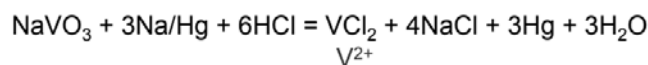
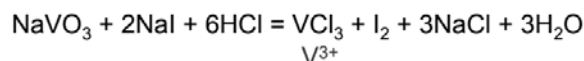
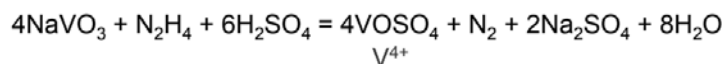
- Действие цинка в кислой среде:



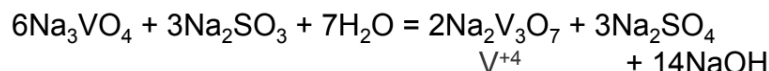
V^{4+} голубой, V^{3+} темно-зеленый, V^{2+} фиолетовый

Избирательное восстановление цинком невозможно.

- Избирательное восстановление в кислой среде:

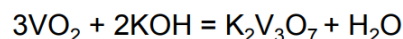
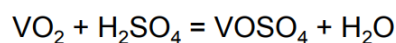
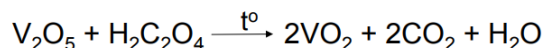


3. Восстановление в щелочной среде:

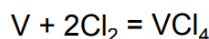
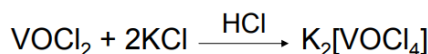


Соединения V(VI).

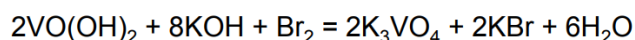
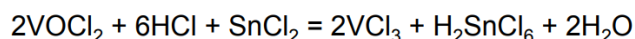
1. Оксид VO_2 :



2. Галогениды и галогенпроизводные:



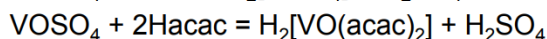
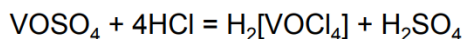
3. Окисление и восстановление:



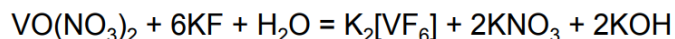
Комплексы V(VI).

1. Ванадильные комплексы, VO^{2+} : $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$;

2. Ион VO^{2+} устойчив:

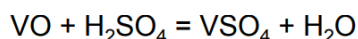
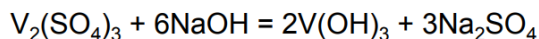
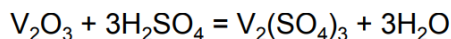


3. Фторидные комплексы:

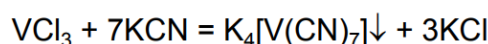
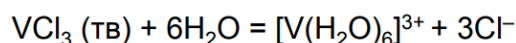


Соединения V(III), V(II).

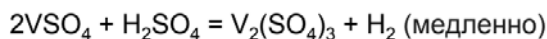
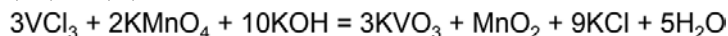
1. Оксиды V_2O_3 , VO : только основные свойства;



2. Галогениды V(III):

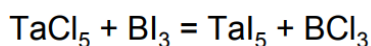
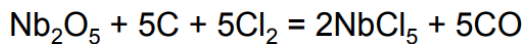


3. Соединения V(III), V(II) легко окисляются:

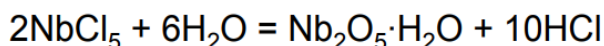


Пентагалогениды Nb(V), Ta(V).

- Получение:



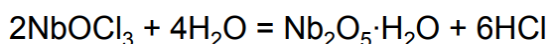
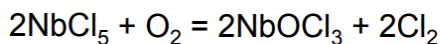
- Гидролиз:



- Кислоты Льюиса:

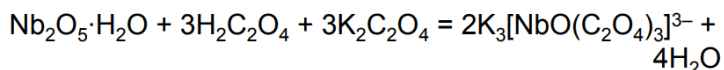
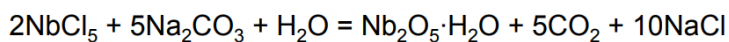


- Оксогоалогениды:

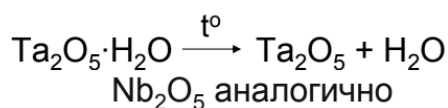


Оксопроизводные Nb(V), Ta(V).

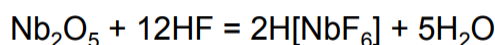
1) Ниобиевая и танталовая кислоты



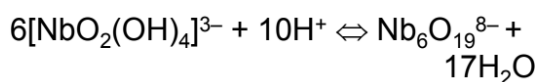
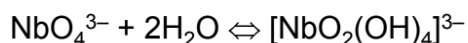
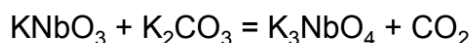
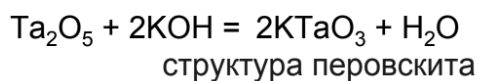
2) Оксиды



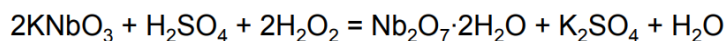
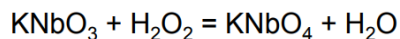
Растворимы только в HF



3) Ниобаты, танталаты

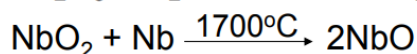
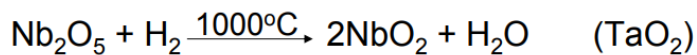


4) Пероксиды

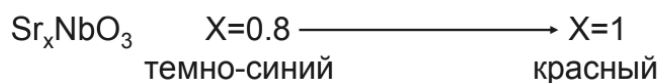
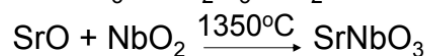
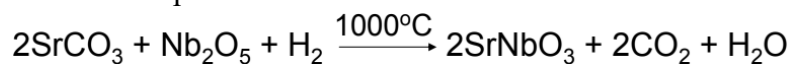


Соединения Nb(IV), Ta(IV).

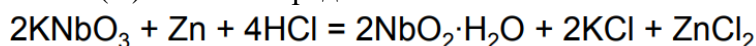
1) Оксиды



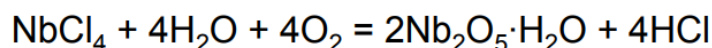
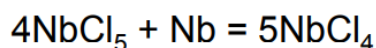
2) Ниобаты и ниобиевые бронзы



3) Восстановление Nb(V) в кислой среде



4) Галогениды



Тенденции в 5 группе.

1. Свойства V отличаются от свойств Nb и Ta, которые похожи.
2. Вниз по группе увеличивается устойчивость с.о.5, устойчивость низших с.о. Уменьшается и для Nb, Ta, стабилизируется связями М-М.
3. С уменьшением с.о. усиливаются основные свойства; в низших с.о. Nb, Ta в водных растворах устойчивы только кластеры M_6X_{12} .
4. Только ванадий проявляет окислительные свойства, с уменьшением с.о. возрастает восстановительная активность.
5. Наиболее устойчивы комплексы с донорным атомом О, F, вниз по группе увеличиваются характерные к.ч. – от 4 до 8.

Лекция 7. Элементы 6 группы.

Это элементы подгруппы хрома: хром, молибден и вольфрам. Хром сильно отличается по своим свойствам от своих «соседей» по группе, имеет устойчивую степень окисления +3 (см. Таб.1 и 2).

	Cr	Mo	W
Ат. №	24	42	74
Эл. Конф.	3d ⁵ 4s ¹	4d ⁵ 5s ¹	4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
R(ат.), пм	127	139	140
I ₁ , эВ	6.77	7.10	7.98
I ₂ , эВ	15.50	16.15	17.70
I ₆ , эВ	90.6	68.0	60.9
χ(A-R)	1.56	1.30	1.40
С.О.	2,3,(4),(5),6	2,3,4,5,6	(2),(3),(4),5,6

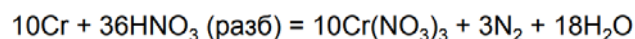
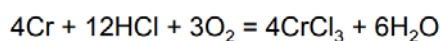
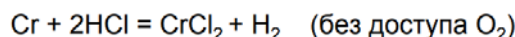
Таблица 1. Свойства элементов.

Т.пл., °С	1860	2620	3410
Т.кип., °С	2680	4630	5700
Δ _v H ⁰ , кДж/моль	348.8	594.1	799.1
d, г/см ³	7.23	10.22	19.30
E ⁰ (M ³⁺ /M ⁰), В	-0.74	-0.20	-0.11

Таблица 2. Свойства металлов.

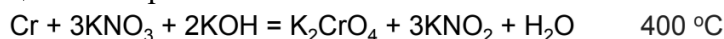
Химические свойства Cr:

1. Пассивируется концентрированными растворами азотной и серной кислоты, а также царской водкой при нормальных условиях.
2. Растворяется в кислотах-окислителях и неокислителях:

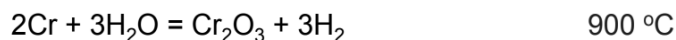


3. Не растворяется в щелочах.

4. Окисляется в щелочном расплаве:



5. Окисляется парами воды:



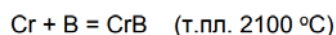
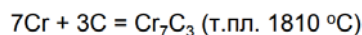
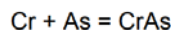
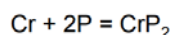
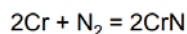
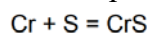
6. Реагирует с галогенами:



7. Реагирует с кислородом при нагревании:



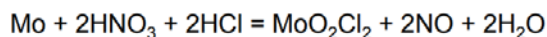
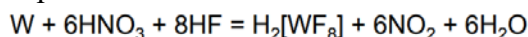
8. Реагирует со многими металлами при нагревании:



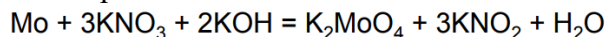
Химические свойства Mo, W.

1. Не растворяются в кислотах-неокислителях.

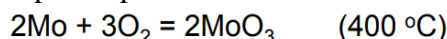
2. Окисляются в кислой среде:



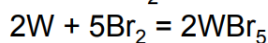
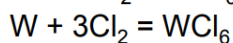
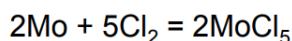
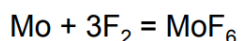
3. Окисляются в щелочных расплавах:



4. Окисляются кислородом при нагревании:



5. Реагируют с галогенами:

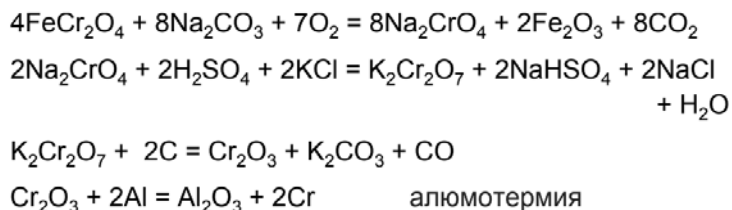


Получение Cr.

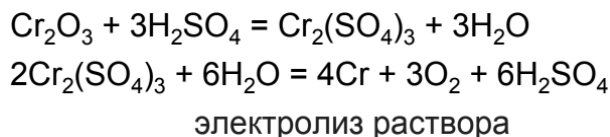
Хром – средний по распространенности элемент (0,012 мас.%). Основные минералы: FeCr_2O_4 – хромистый железняк (Cr^{+3}), PbCrO_4 – крокоит (Cr^{+6}).

Получение феррохрома: $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + 4\text{C} = \text{Fe} + 2\text{Cr} + 4\text{CO}$.

Получение технического хрома:

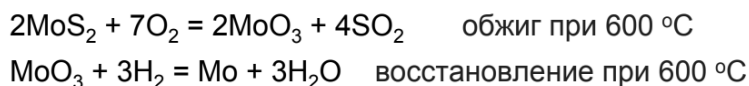


Получение чистого хрома:



Получение Mo, W.

Данные элементы являются редкими ($\sim 10^{-3}$ мас. % в земной коре). Минералы: молибденит (MoS_2), шеелит (CaWO_4), вольфрамит ($(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$).



Применение Cr:

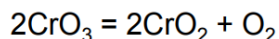
- нержавеющие стали;
- декоративные покрытия;
- зеркала, прожекторы;
- нагреватели (нихром);
- абразивы (Cr_2O_3);
- пигменты (зеленый Cr_2O_3 , желтый PbCrO_4);
- ингибиторы коррозии (MgCrO_4 , CaCr_2O_7);
- катализаторы (на основе Cr_2O_3).

Применение Mo, W.

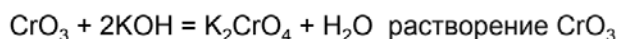
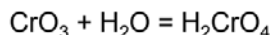
- для производства жаропрочных сплавов;
- в радиотехнике и электронике;
- в авиапромышленности;
- для производства сверхтвердых сплавов;
- в химической промышленности;
- для измерения высоких температур (более 2500 K);
- MoO_3 в качестве катализатора;
- MoS_2 в качестве твердой смазки.

Соединения Cr(VI).

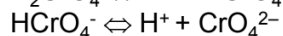
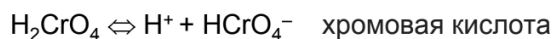
1) Триоксид хрома CrO₃:



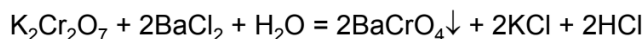
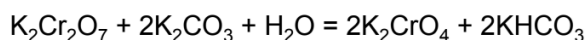
ангидрид хромовой кислоты:



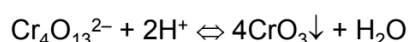
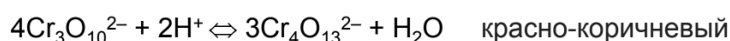
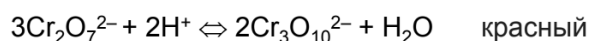
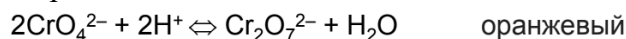
2) Хромовые кислоты:



сильная кислота $\text{pK}_{a1} = -0.61$, $\text{pK}_{a2} = 6.49$

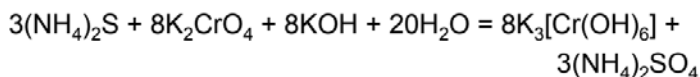
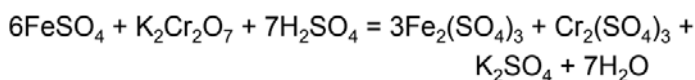
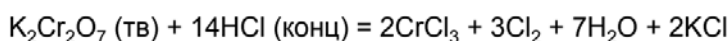
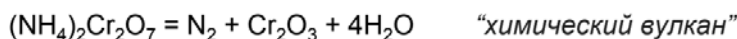
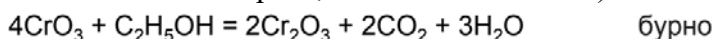


3) Полимеризация хроматов:

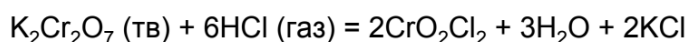
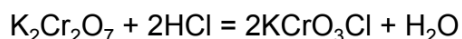
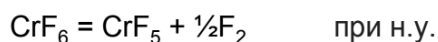
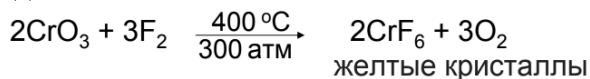


4) Окислительные свойства хроматов:

(сильные окислители в кислой среде, слабые в щелочной)



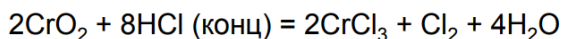
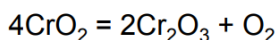
5) Галогенпроизводные:



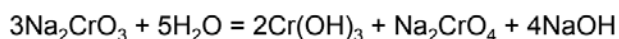
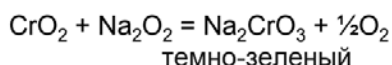
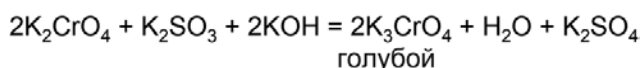
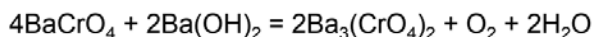
Соединения Cr (V, VI).

1) галогениды (устойчивы только фториды);

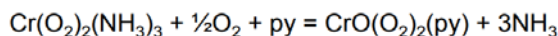
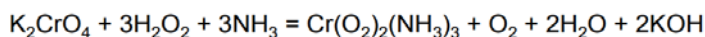
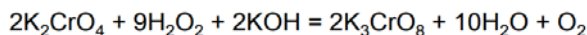
2) оксид CrO_2 (черный, нерастворим)



3) хроматы (очень сильные окислители)

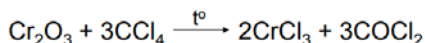
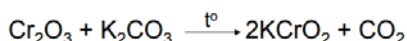
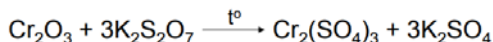
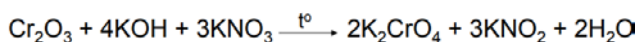


4) пероксиды

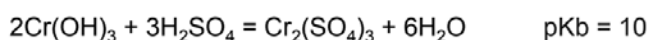
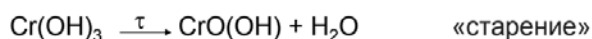
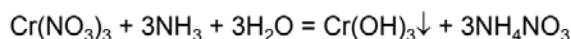


Соединения Cr(III).

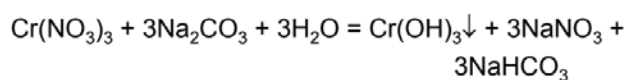
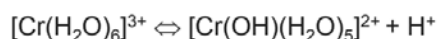
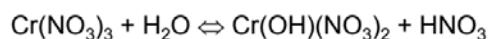
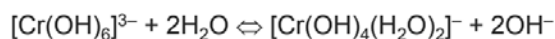
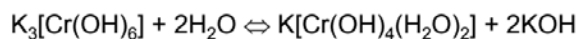
1) оксид (зеленый Cr_2O_3 , очень твердый, химически инертный)



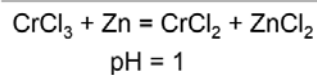
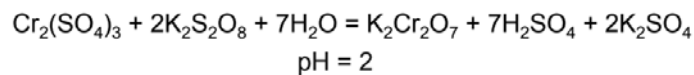
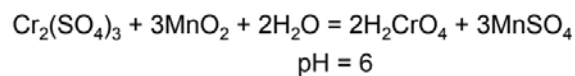
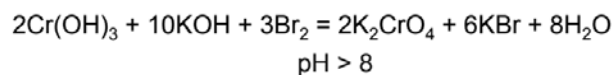
2) гидроксиды



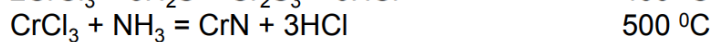
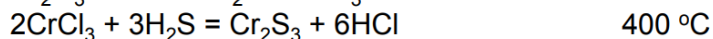
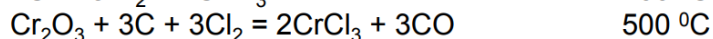
3) гидролиз



4) окисление и восстановление



5) галогениды (нерастворимы в воде, растворимы в пиридине)



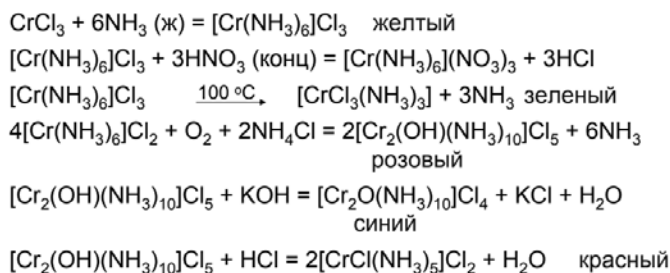
Лекция 8. Элементы 6 группы (продолжение).

Комплексы Cr(III).

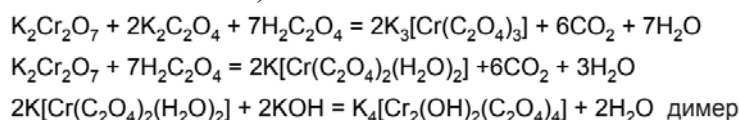
1. Гидраты

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	фиолетовый
$[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	светло-зеленый
$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	темно-зеленый
$[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$	красный

2. Аммиакаты

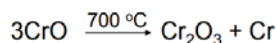


3. Хелатные комплексы (устойчивость комплексов увеличивается при включении би- и полидентантных лигандов)

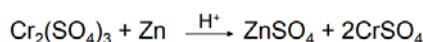


Соединения Cr(II).

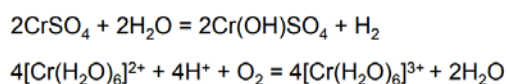
1) оксид



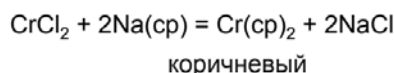
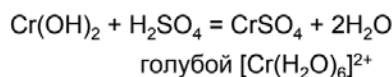
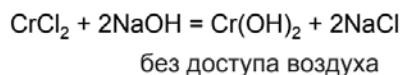
2) получение в растворе



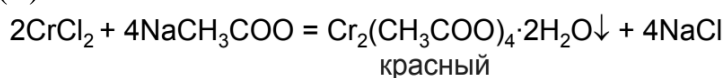
3) окисление



4) гидроксид и соли ($\text{Cr}(\text{OH})_2$ – желтый, только основные свойства)

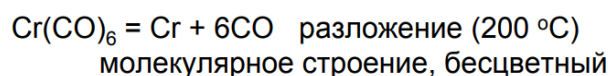
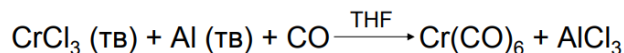


5) ацетат хрома (II)

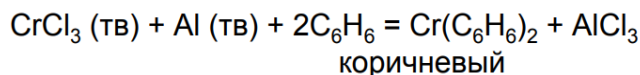


Соединения Cr (0).

1) карбонил

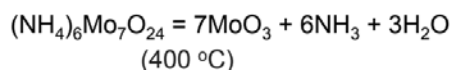
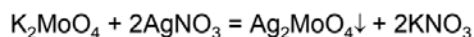
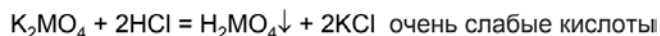
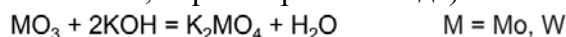


2) дибензолхром

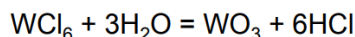


Соединения Mo(VI), W(VI).

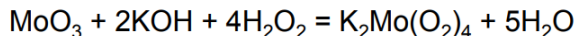
1) триоксиды (светло-желтые, нерастворимы в воде)



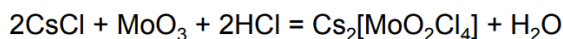
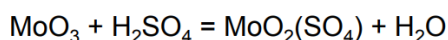
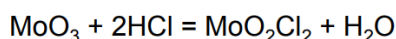
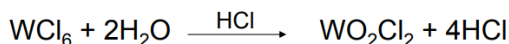
2) галогениды (гигроскопичны) : MoF₆ – бесцветная жидкость, WF₆ – светло-желтая жидкость, WCl₆ – темно-синие кристаллы



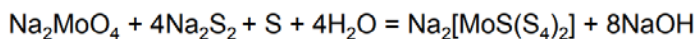
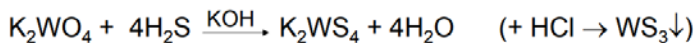
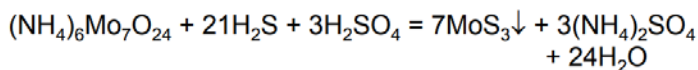
3) пероксиды



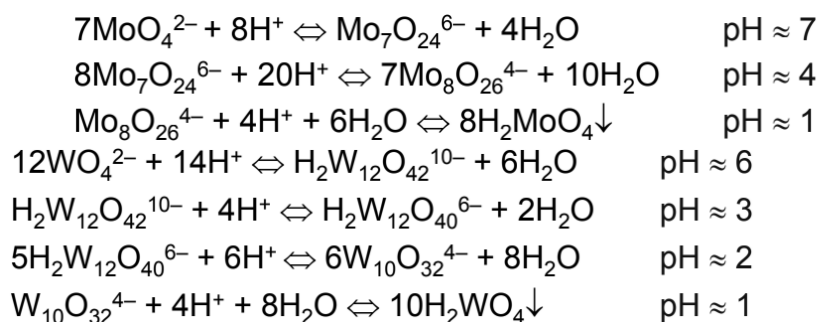
4) производные молибденила (MoO₂²⁺), вольфрамила (WO₂²⁺)



5) тиосоли

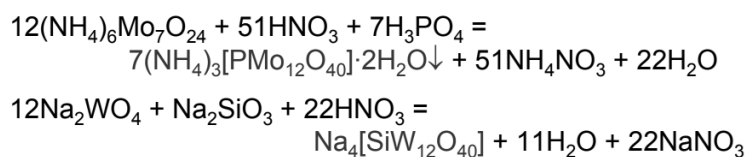


6) полимеризация молибдатов, вольфраматов

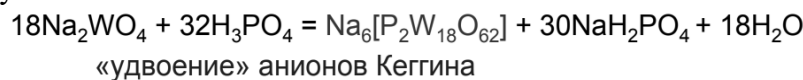


Гетерополисоединения Mo(V), W(VI).

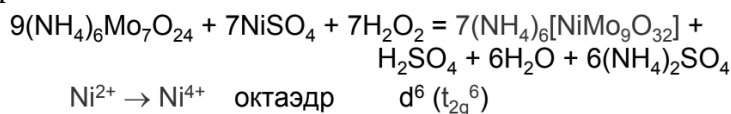
1) анионы Кеггина



2) анионы Доусона

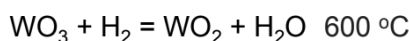
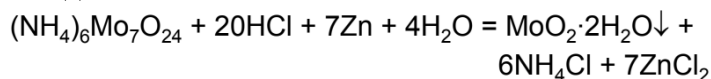


3) анионы Андерсона

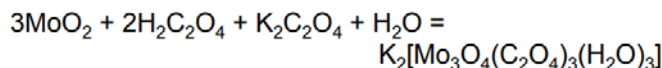


Соединения Mo(V,VI), W(V,VI).

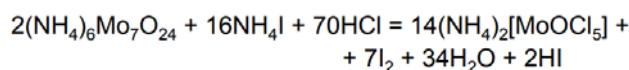
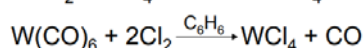
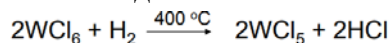
1) оксиды и гидроксиды



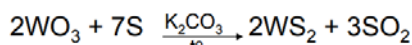
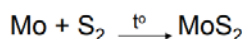
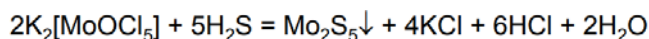
2) комплексы (наиболее устойчивы комплексы с лигандами сильного поля или хелатными)



3) галогениды и оксогалогениды

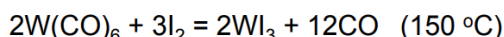
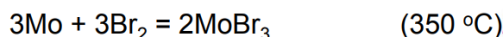
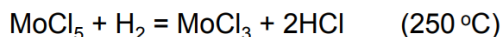


4) сульфиды

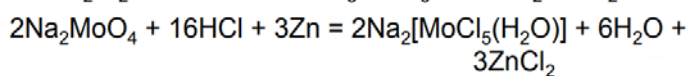
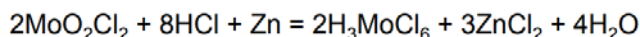


Соединения Мо(III), W(III).

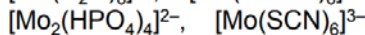
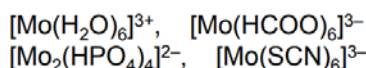
- 1) более устойчивы соединения Мо(III), оксиды неизвестны;
- 2) известны все MX_3 , кроме WF_3



- 3) галогенидные комплексы

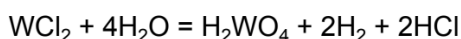
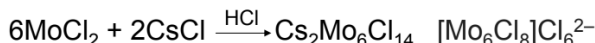
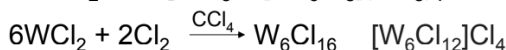
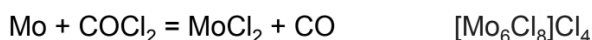


- 4) другие комплексы

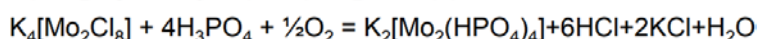
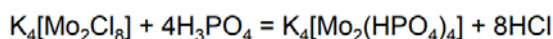
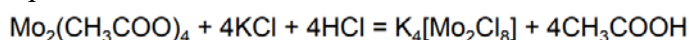


Низшие с.о. Мо, W.

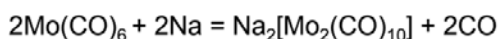
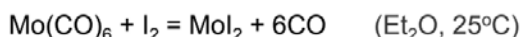
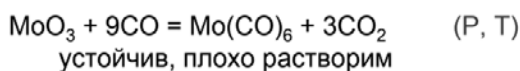
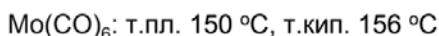
- 1) оксиды и оксокомплексы неизвестны;
- 2) кластерные галогениды



- 3) соединения с кратными связями



- 4) карбонил молибдена



Биологическая роль Мо, W.

1. Мо:

- катализ переноса кислорода воды для окисления сульфитов, арсенитов, альдегидов, CO;
 - катализ переноса кислорода при восстановлении нитратов;
 - в составе нитрогеназы для фиксации азота;
2. W:
- катализ образования связи C-H при нефотосинтезном поглощении CO₂ простейшими организмами.

Тенденции в 6 группе.

1. Свойства Cr отличаются от свойств Mo, W, которые менее схожи, чем Zr, Hf или Nb, Ta.
2. Вниз по группе устойчивость с.о. 6 увеличивается, а низших с.о. уменьшается. Mo проявляет наибольшее разнообразие с.о.
3. С уменьшением с.о. усиливаются основные свойства, Cr(VI) проявляет только кислотные свойства, Mo, W (II,III,IV) – только основные.
4. Вниз по группе уменьшается окислительная способность элементов в с.о.+6 и увеличивается восстановительная способность в с.о.+2.
5. В высших с.о. наиболее устойчивы комплексы с донорными лигандами F, O, в низших – с C, N, Cl.
6. В высших с.о. соединения Mo и W стабилизируются образованием изо- и гетерополисоединений, в низших – образованием кластеров и кратных связей M-M.

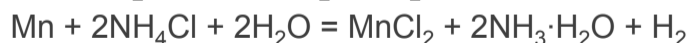
Лекция 9. Элементы 7 группы.

Свойства элементов 7 группы (марганец, технеций, рений):

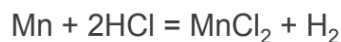
	Mn	Tc	Re
Ат. №	25	43	75
Эл. Конф.	3d ⁵ 4s ²	4d ⁵ 5s ²	4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²
R(ат.), пм	130	136	137
I ₁ , эВ	7.44	7.28	7.88
I ₂ , эВ	15.64	15.26	16.71
χ(A-R)	1.60	1.36	1.46
С.О.	2,3,4,(5),6,7	(2),3,4,5,(6),7	(2),3,4,5,6,7

Химические свойства Mn.

1. Высокая реакционная способность:



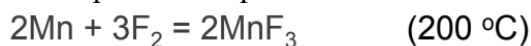
2. Растворяется в кислотах:



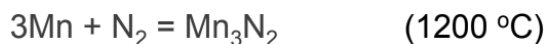
3. Не реагирует со щелочами, пассивируется концентрированной азотной кислотой;

4. Не реагирует с водородом, не образует гидридов;

5. Реагирует с фтором и кислородом с образованием Mn³⁺



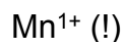
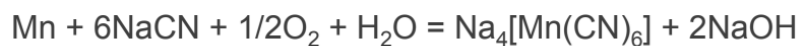
6. Реагирует с другими галогенами и многими неметаллами с образованием Mn²⁺



7. Реагирует с углеродом, образуя карбиды;

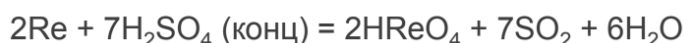
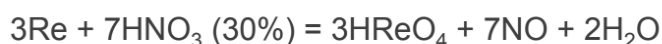
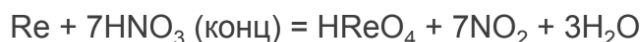
8. Легко образует сплавы и интерметаллиды;

9. Растворяется с образованием комплексов

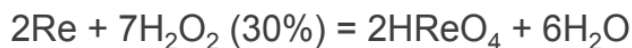


Химические свойства Тс, Re.

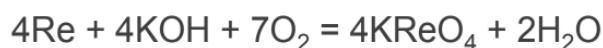
1. Не растворяются в кислотах-неокислителях и щелочах.
2. Растворяются в кислотах-окислителях:



3. Растворяются в перекиси водорода на холоду:



4. Окисляются в расплавах щелочей:



5. Реагируют со многими неметаллами:



6. Горят в кислороде при температуре выше 400°C:



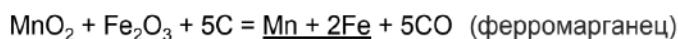
7. Не реагируют с водородом, не образуют гидридов.

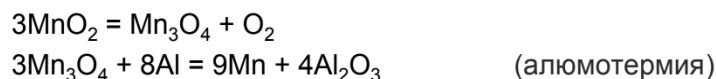
Нахождение в природе.

Марганец – распространенный элемент (0,028 ат.%). Основные минералы: пиролюзит ($\beta\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), родохрозит (MnCO_3), браунит (Mn_2O_3), манганит ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), гаусманит (Mn_3O_4). Технеций радиоактивен и не имеет стабильных изотопов. Рений – редкий и рассеянный элемент, извлекается из молибденовых или медных руд при содержании металла более 0,002%.

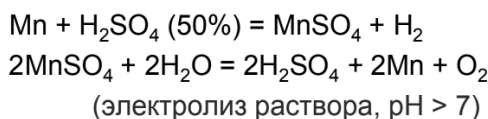
Получение Mn.

Основные процессы получения Mn:



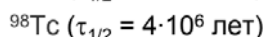
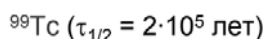


Очистка:



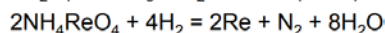
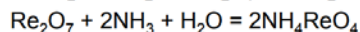
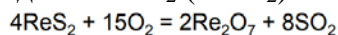
Получение Tc, Re.

1. Технеций не получают из природных минералов, но выделяют из продуктов выделения урана. Самые устойчивые изотопы



2. Основные процессы получения Re:

Основной минерал – молибденит MoS_2 (+ ReS_2)



Применение металлов 7 группы

1. Марганец:

- для инструментальных и конструкционных сталей высокой ударной стойкости;
- бронзы;
- электротехнические сплавы;
- микродобавки к удобрениям;
- в электрохимических элементах;
- KMnO_4 – промышленный окислитель;

2. ^{99}Tc – в медицине для диагностики.

3. Рений:

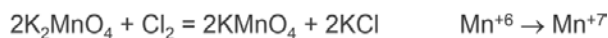
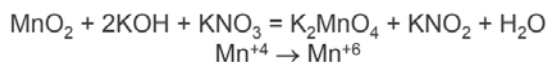
- катализаторы в нефтехимической промышленности;
- в электротехнике и измерительных приборах.

Red/Ox свойства Mn.

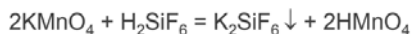
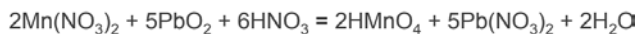
1. В кислой среде самая устойчивая с.о. +2.
2. В щелочной среде устойчивы с.о. +3, +4, +6.
3. В кислой среде с.о. Mn^{+2} сопропорционирует с высшими с.о. с образованием Mn^{+3} .
4. С.о. +5 всегда неустойчива по отношению к диспропорционированию.
5. В кислой среде окислительные свойства выражены сильнее, чем в щелочной.

Высшие степени окисления Mn.

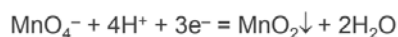
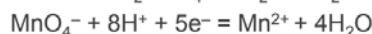
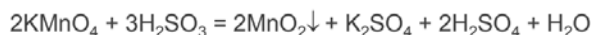
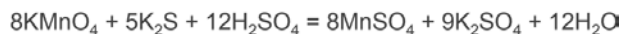
1. Получение:



2. Марганцевая кислота:



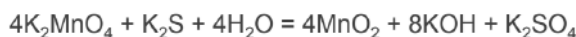
3. Окислитель (+7):



4. Диспропорционирование манганата (VI):



5. Окислитель (+6):

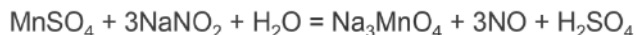


6. Манганаты изоморфны сульфатам и хроматам.

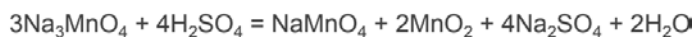
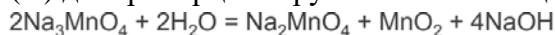
7. Манганаты (VI) парамагнитны.

Соединения Mn (V, VI).

1. Соединения Mn(V) неустойчивы, являются сильными окислителями:

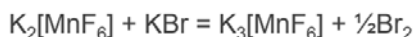
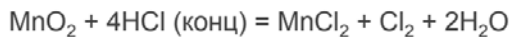


2. Соединения Mn(V) диспропорционируют в кислой и щелочной среде:



3. Устойчивость соединений Mn(V) повышается путем матричной стабилизации.

4. Соединения Mn(IV) слабые окислители:



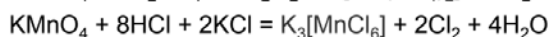
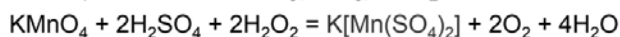
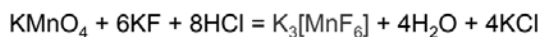
5. Соли Mn(IV) легко гидролизуются (не red/ox!).

6. MnO₂ имеет структуру рутила.

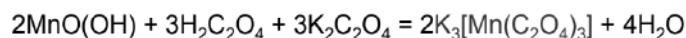
7. Известен фторид. Также фторидные комплексы являются самыми устойчивыми.

Комплексы Mn(III).

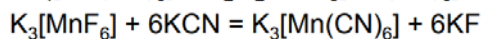
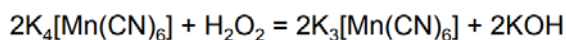
1. Стабилизация Mn(III) путем образования комплексов:



2. Более устойчивы хелатные комплексы:

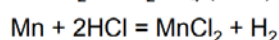
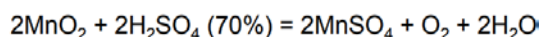


3. Большинство комплексов являются высокоспиновыми, но известны и низкоспиновые:

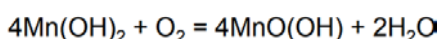
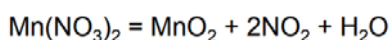
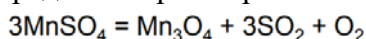


Соединения Mn(II).

1. Получение:



2. Окисляется в щелочной среде или при нагревании:



3. В кислой среде окисляется только сильными окислителями (PbO_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$).
4. В некоторых химических свойствах Mn^{2+} похож на Mg^{2+} (ионные радиусы их почти аналогичны).

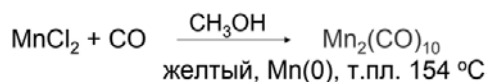
Комплексы Mn(II).

- 1) Наиболее устойчивы оксо- и фторо-комплексы;
- 2) большинство комплексов с другими лигандами разлагаются водой;
- 3) октаэдрические комплексы высокоспиновые, неокрашенные.

Лекция 10. Элементы 7 группы (продолжение).

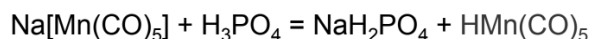
Карбонилы Mn.

Карбонилы – ядовитые, токсичные, огнеопасные вещества, проникают через кожу. В этом классе удаётся обнаружить низкие степени окисления металлов.



$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ – кластерное соединение, в котором марганец имеет степень окисления 0, как в свободном металле. Все карбонильные соединения Mn легко окисляются на влажном воздухе.

1) карбонилаты



2) галогенкарбонилы



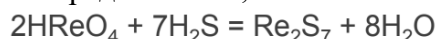
Карбонилы металлов делятся на мооядерные, биядерные и многоядерные. На практике они часто используются в каталитических системах. При образовании данных соединений действует правило Сиджвика – правило 18 электронов: в карбонилах переходный металл стремится принять 18-электронную конфигурацию.

Соединения Tc, Re (VII).

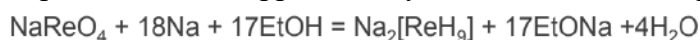
1. Tc_2O_7 , Re_2O_7 – летучие вещества желтого цвет, ангидриды кислот



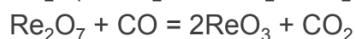
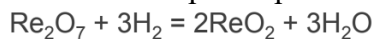
2. HTcO_4 и HReO_4 - кислоты средней силы, не окислители.



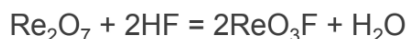
3. KReO_4 – соли-пертехнетаты и перренаты – устойчивы, ингибиторы коррозии.



4. Высшие оксиды – восстанавливаются при нагревании:



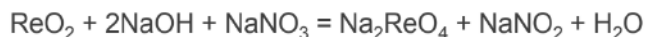
5. Оксогалогениды:



Соединения Тс, Re (VI).

1. ReO_3 – красное вещество, металл, реагирует со щелочами и кислотами. Оксид технеция не известен.

2. Ренаты получают окислением ReO_2 :



3. Известны фториды, подвергаются гидролизу:



Соединения Тс, Re (V).

1. Известны галогениды:



2. Оксид неустойчив, необратимо разлагается:



3. Известны ренаты



4. Для рения известны устойчивые комплексы: $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$, $[\text{ReO}_2\text{py}_4]^+$

Соединения Тс, Re (IV).

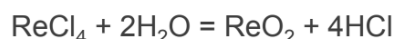
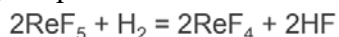
1. Оксиды черные, имеют структуру рутила. Не растворяются в воде, кислотах, щелочах. Окисляются до M(VII) даже в кислой среде:



2. Образуют полиядерные оксогалогенокомплексы:



3. Известны галогениды, гигроскопичны:

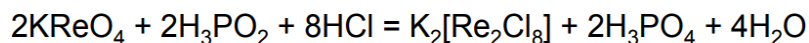


4. Сульфиды термически устойчивы.

Соединения Тс, Re (III).

Часто содержат связь металл-металл, обычно повышенной кратности. Известны моноядерные соединения с π -акцепторными лигандами.

- 1) получение:



- 2) хлориды – среди комплексов есть изомеры (см.Рис.21)

Изомеры: $K_2[Re_2Cl_8]$ (синий)

$K_3[Re_3Cl_{12}]$ (красный)

Связи: четверная Re–Re 224 пм

двойная Re–Re 248 пм

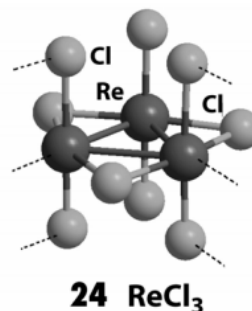
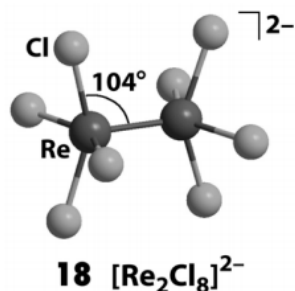


Рис.21. Изомеры хлоридов.

Низшие степени окисления Tc, Re.

Не существуют в водных растворах, легко окисляются. Галогениды неизвестны.

Сравнение свойств в группе.

От Mn к Re:

- увеличивается радиус металла;
- уменьшается сила кислот;
- уменьшается окислительная способность.

Сравнение свойств в периоде.

От Vn к Mn:

- возрастает число связей M–O;
- увеличивается сила кислот;
- уменьшается радиус металла;
- увеличивается с.о. металла;
- увеличивается окислительная способность.

Биологическая роль Mn:

- 1) биогенный элемент (нужен в достаточном количестве для функционирования организма);
- 2) в хлорофилле является катализатором выделения кислорода;
- 3) в фосфатазе нужен для расщепления эфиров фосфорной кислоты в растениях.

Основные тенденции в 7 группе:

1. Вниз по группе увеличивается устойчивость высших степеней окисления, уменьшается устойчивость низших с.о.

2. Марганец в высших с.о. проявляет свойства окислителя, в кислой среде – сильного, технеций и рений в низших с.о. проявляют восстановительную активность.
3. С уменьшением с.о. и вниз по группе уменьшается устойчивость оксо- и фторо-комплексов, увеличивается устойчивость комплексов с донорными атомами Cl, N, S, P.
4. $Mn(OH)_2$ – основание средней силы, HMO_4 – типичные кислоты, вниз по группе сила кислот уменьшается.

Использование технеция в радиофармации.

В человеческом организме технеций не имеет аналогов, поэтому не встраивается в структуры и легко выводится (например, стронций похож на кальций и способен встраиваться в костные структуры). Эта особенность технеция используется в изготовлении радиофарм препаратов для сцинтиграфии.

Сцинтиграфия – метод функциональной визуализации, заключающийся во введении в организм радиоактивных изотопов и получении изображения путем определения испускаемого ими излучения.

Лекция 11. Элементы 8 группы.

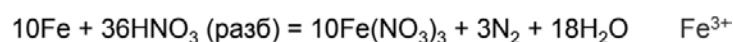
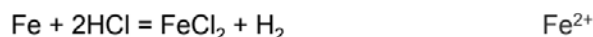
Подгруппа железа (Fe, Ru, Os).

	Fe	Ru	Os
Ат. №	26	44	76
Эл. Конф.	3d ⁶ 4s ²	4d ⁷ 5s ¹	4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²
R(ат.), пм	126	134	135
I ₁ , эВ	7.87	7.37	8.70
I ₂ , эВ	16.18	16.76	17.0
χ(A-R)	1.64	1.42	1.52
С.О.	2,3,(4),(5),6	(2),3,4,6,8	(3),4,6,8

Химические свойства железа:

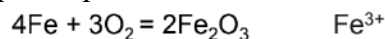
- 1) пассивируется концентрированными серной и азотной кислотами, царской водкой;

- 2) растворяется в кислотах-неокислителях и окислителях:

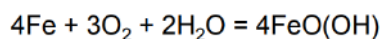


- 3) не растворяется в щелочах;

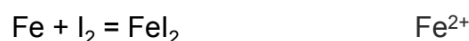
- 4) реагирует с кислородом при нагревании:



- 5) ржавеет:



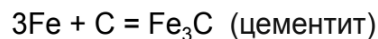
- 6) реагирует с галогенами:



- 7) реагирует с неметаллами при нагревании:



- 8) реагирует с углеродом:



Химические свойства Ru, Os:

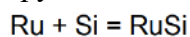
- 1) окисление кислородом:



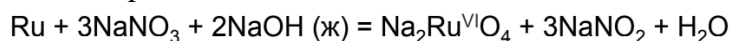
- 2) окисление фтором:



- 3) при температуре выше 1000° реагируют с S, Se, Te, P, Si, C, B, но не N₂:



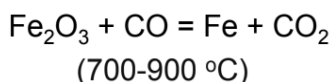
- 4) не растворяются в кислотах-окислителях и щелочах;
- 5) щелочное окисление в расплаве:



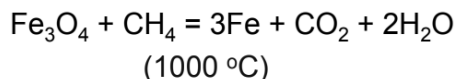
Получение железа.

Железо – самый распространенный d-металл (4,1%), 4-й по распространенности в земной коре. Основные минералы: красный железняк Fe_2O_3 , гематит FeCO_3 , железный шпат, сидерит, магнитный железняк Fe_3O_4 , магнетит, ильменит FeTiO_3 , гётит FeOOH , железный колчедан FeS_2 , пирит.

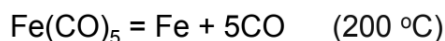
Доменный процесс:



«Прямое» получение:



Сверхчистое железо:

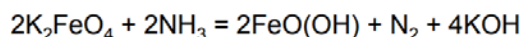
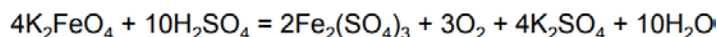
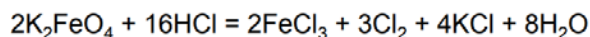


Применение Fe, Ru, Os.

1. Железо применяется в виде сталей и чугуна (в чистом виде не используется).
2. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – в ферритах.
3. Оксиды железа – пигменты.
4. Fe_2O_3 - в составе катализаторов.
5. Рутений – в составе покрытий, для синтеза катализаторов.
6. Ru, Os – изготовление сверхтвердых, инертных и износостойких элементов.

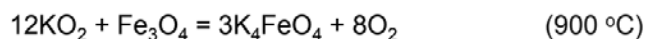
Соединения Fe(VI).

- Получение: (в щелочной среде)
$$2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 10\text{KOH} + 3\text{Br}_2 = 2\text{K}_2\text{FeO}_4 + 6\text{KBr} + 8\text{H}_2\text{O}$$
$$\text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaFeO}_4\downarrow + 2\text{KCl} \quad \text{красный}$$
- Устойчивость: (только в щелочном растворе)
$$4\text{Na}_2\text{FeO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{FeO}(\text{OH}) + 8\text{NaOH} + 3\text{O}_2$$
- Окислитель:

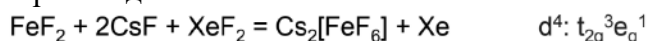


Соединения Fe(V,IV).

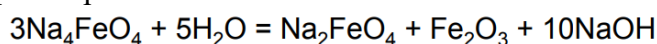
- Получение оксопроизводных:



- Получение фторопроизводных:



- Неустойчивы в растворе:

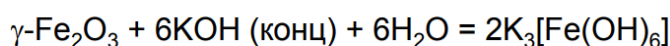
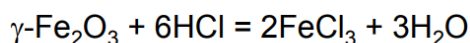
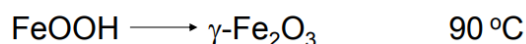
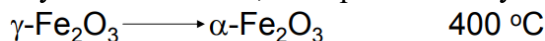


- Производные Fe(V) неустойчивы:



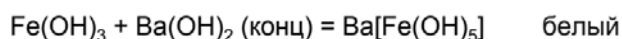
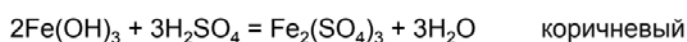
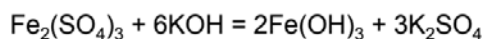
Соединения Fe(III).

- наиболее устойчивая степень окисления железа;
- известны оксид и гидроксиды;
- Fe_2O_3 – красное кристаллическое вещество, имеет 5 кристаллических модификаций, основные: гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Первая имеет низкую реакционную способность, а вторая – высокую.

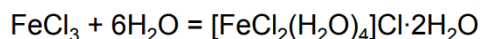
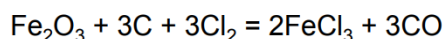
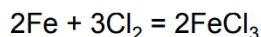


α -модификация в данные реакции не вступает.

- гидроксиды:



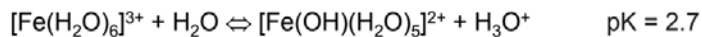
- галогениды: (известен хлорид, бромид, фторид)



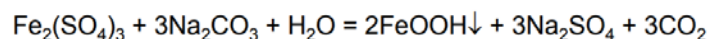
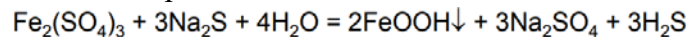
Гидролиз соединений Fe(III).

- Акваион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ бесцветен.

2. Соли Fe(III) интенсивно окрашены в красный или коричневый цвет

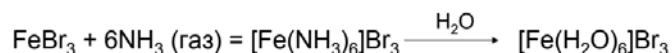


3. Гидролиз под действием производных слабых кислот:

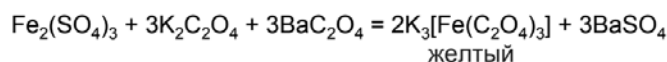


Комплексы Fe(III).

- 1) аммиакаты неустойчивы:

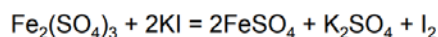
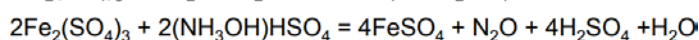
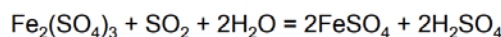
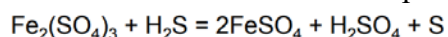


- 2) устойчивы комплексы с π -лигандами и хелатные:

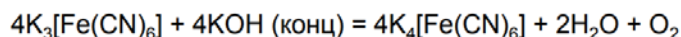
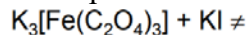


Восстановление соединений Fe(III).

1. Являются слабыми окислителями в кислой среде:

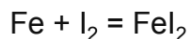
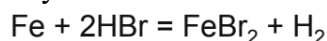


2. Влияние комплексообразования:

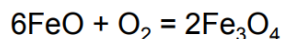


Соединения Fe(II).

1. Галогениды: хлорид, бромид и иодид железа растворимы и гидратированы в воде, фторид нерастворим. Получение:

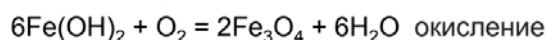
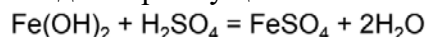


2. Оксид железа FeO обладает только основными свойствами, окисляется рпн нагревании:



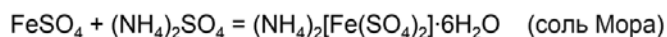
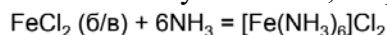
3. Оксид железа Fe₃O₄ – природное магнитное соединение, смесь железа со степенями окисления 2+ и 3+.

4. Гидроксид Fe(OH)₂ обладает преимущественно основными свойствами:

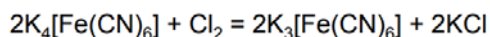
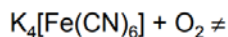


Комплексы Fe (II).

Октаэдрические аквакомплексы устойчивы, тетраэдрические комплексы неустойчивы:

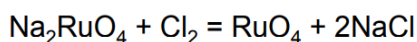
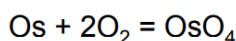


Комплексы с лигандами сильного поля:

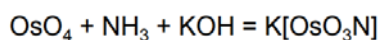
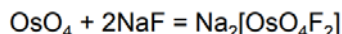
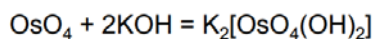


Высшие с.о. Ru, Os.

1) получение:



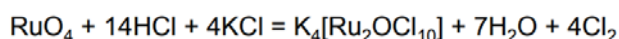
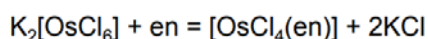
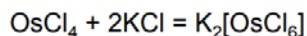
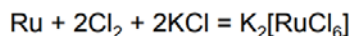
2) Соединения Os(VIII):



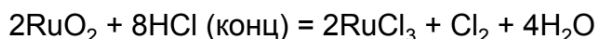
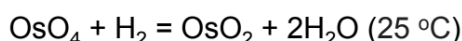
Соединения Ru, Os (IV).

1. Галогениды: известен RuF_4 , RuCl_4 (неустойчив), а также фторид, хлорид и бромид осмия.

2. Галогенокомплексы:



3. Оксиды:



Оксид рутения очень устойчив, темно-синего цвета, с температурой разложения 1200°C . Оксид осмия светло-коричневого цвета, его температура разложения $\approx 600^\circ$.

Лекция 12. Элементы 9 группы.

В данной лекции речь пойдет об элементах подгруппы кобальта – кобальте, родии и иридии. В этой группе невозможно достичь максимальной степени окисления предыдущей группы (+8): высшая степень окисления родия и иридия равна +6, а кобальта – всего лишь +4. Рассмотрим свойства этих элементов (см. Таб. 3).

	Co	Rh	Ir
Ат. №	27	45	77
Эл. Конф.	3d ⁷ 4s ²	4d ⁸ 5s ¹	4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²
R(ат.), пм	125	134	136
I ₁ , эВ	7.86	7.46	9.1
I ₂ , эВ	17.06	18.01	17.0
χ(A-R)	1.70	1.45	1.55
С.О.	2,3,(4)	(1),2,3,4,(6)	(1),2,3,4,5,(6)

Таблица 3. Свойства элементов подгруппы кобальта.

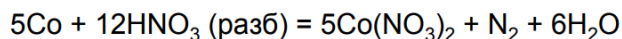
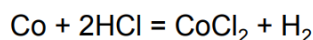
Как металлы данные элементы обладают следующими свойствами (см.Таб.4):

	Co	Rh	Ir
Т.пл., °С	1490	1960	2443
Т.кип., °С	3100	3730	4405
Δ _а Н ⁰ , кДж/моль	428	557	665
d, г/см ³	8.90	12.41	22.56
σ, См/м (·10 ⁶)	15	23	21
Т _с , °С	1130	–	–
Стр.тип	Cu, Mg	Cu	Cu
E ⁰ (M ⁿ⁺ /M ⁰), В	–0.277 (n=2)	+0.76 (n=3)	+1.0 (n=3)

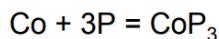
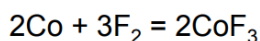
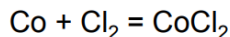
Таблица 4. Свойства металлов подгруппы кобальта.

Химические свойства кобальта.

- 1) пассивируется концентрированными серной и азотной кислотой, а также царской водкой;
- 2) растворяется в кислотах-неокислителях:



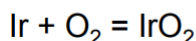
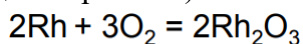
- 3) не растворяется в щелочах;
- 4) реагирует с кислородом при нагревании;
- 5) реагирует с галогенами и другими неметаллами:



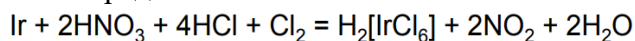
Химические свойства Rh, Ir.

По сравнению с кобальтом эти элементы более инертны:

- 1) окисление кислородом (реакции обратимы):



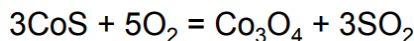
- 2) окисление фтором;
- 3) не растворяются в кислотах-окислителях и щелочах;
- 4) растворяются в кислой среде:



- 5) подвергаются щелочному окислению.

Получение Co, Rh, Ir.

Самородного кобальта в природе не существует, только в виде сульфидных и арсенидных минералов. Общий принцип получения кобальта состоит в обжиге этих минералов:



Содержание родия и иридия в природе около 1-2 в 10^{-6} процентов, получают их переработкой платиновых руд.

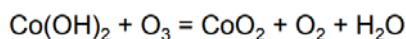
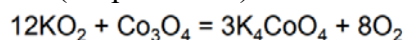
Применение Co, Rh, Ir.

1. Co:
 - коррозионно-стойкие сплавы;
 - производство красок и эмалей;
 - производство витамина B12
2. Rh:
 - химическая посуда, аппаратура, термопары;
 - производство катализаторов;
 - изготовление ювелирных изделий
3. Ir:
 - нанесение защитных покрытий;

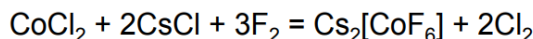
- производство сверхтвердых сплавов.

Соединения Co(IV).

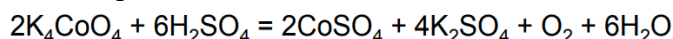
- 1) получение оксопроизводных (нагреванием):



- 2) получение фторопроизводных:



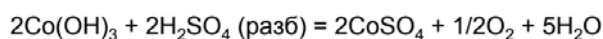
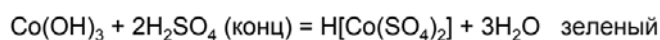
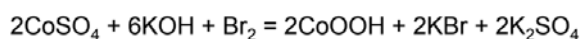
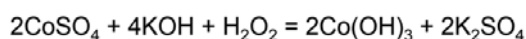
- 3) неустойчивы в водной среде:



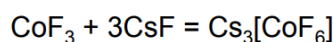
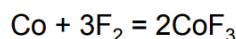
Соединения Co(III).

Химия кобальта в данной степени окисления очень сложна:

- 1) гидроксид:

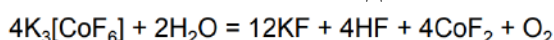


- 2) фторид:



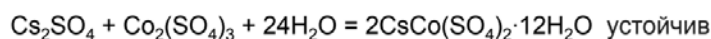
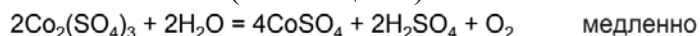
Комплексы Co(III).

1. Устойчивы низкоспиновые комплексы с лигандами сильного поля:

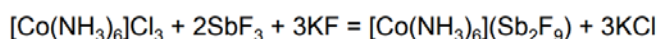
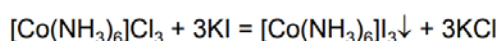
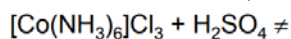


Единственный высокоспиновый комплекс – $[\text{CoF}_6]^{3-}$ – из-за высокой электроотрицательности фтора.

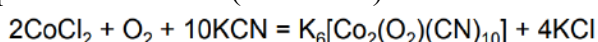
2. Низкоспиновый аквакомплекс (синего цвета):



3. Аммиакаты (устойчивость их гораздо выше, т.к. NH_3 по сравнению с водой является более сильным лигандом):



4. Хелатные и биядерные комплексы (см. Рис.22):



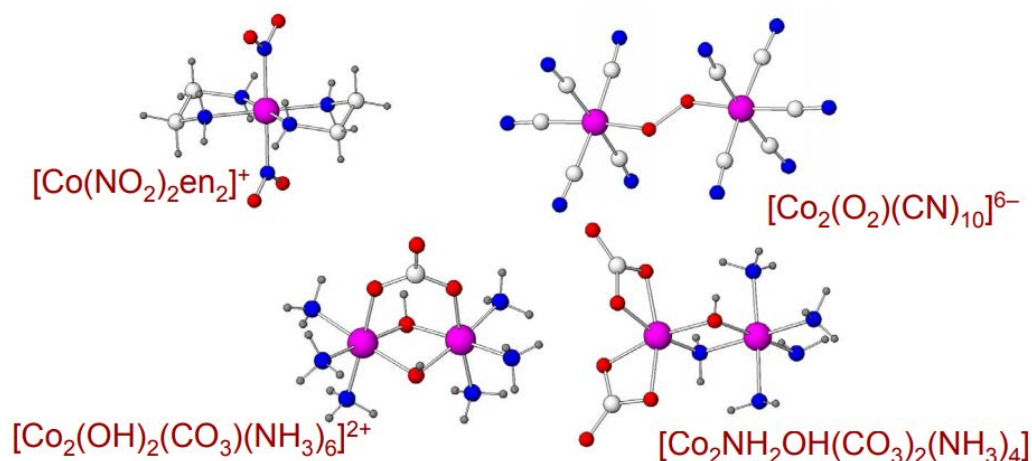


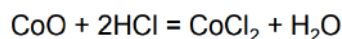
Рис.22. Пространственная организация комплексов кобальта.

Соединения Co(II).

1. Галогениды.

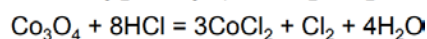
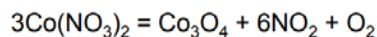
Фторид нерастворим в воде, хлорид, бромид и иодид растворимы, гидратированы в растворе.

2. Оксид CoO зеленого цвета, имеет температуру плавления 1805°C, проявляет только основные свойства:

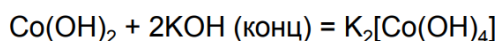
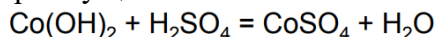


Окисляется кислородом при нагревании (600°C).

3. Оксид Co₃O₄ – нормальная шпинель:

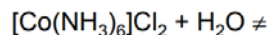
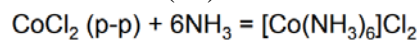


4. Гидроксид проявляет преимущественно основные свойства:

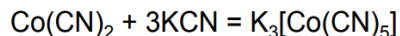


Комплексы Co(II).

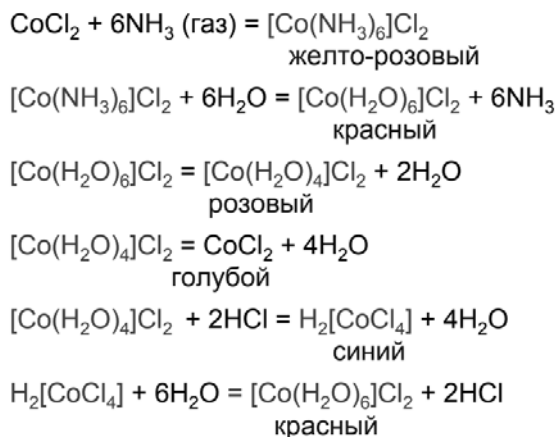
1) менее устойчивы, чем комплексы Co(III):



2) с лигандами сильного поля (коричневый):

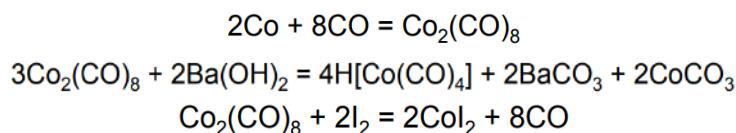


3) окраска комплекса зависит от координационного числа и природы лиганда:



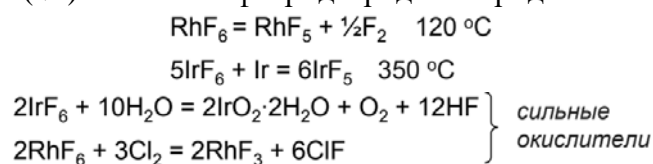
Низшие с.о. Co.

1. Известны соединения Co(I) с лигандами сильного поля
2. Карбонилы:

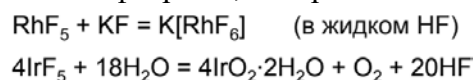


Высшие с.о. Rh, Ir.

1. Соединения Rh, Ir(VI). Известны фториды родия и иридия:

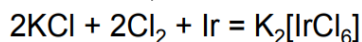


2. Для Rh и Ir(V) также известны фториды, которые являются тетрамерами:

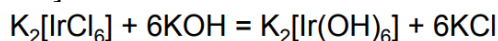


Соединения Rh, Ir(IV).

1. Единственный оксид иридия – IrO₂.
2. Галогениды (известны фториды):
3. Комплексы Ir(IV) (слабый окислитель):



Известна кислота H₂[IrCl₆]:



4. Rh(IV) – очень сильный окислитель.

Соединения Rh, Ir(III).

Эта степень окисления является наиболее устойчивой для родия и иридия. Известны все MX_3 и Rh_2O_3 (см.Рис.23):

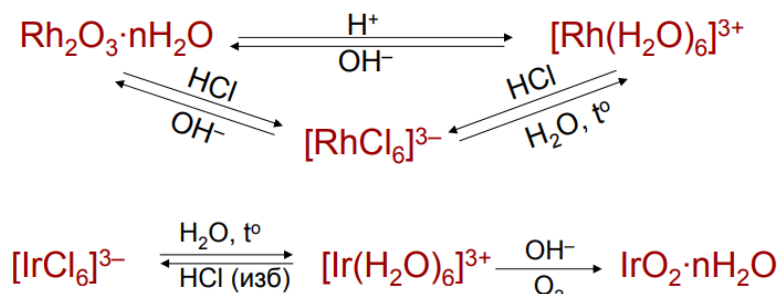


Рис.23. Схема превращений соединений родия и иридия.

Комплексы все октаэдрические, низкоспиновые (см.Рис.24 и 25).

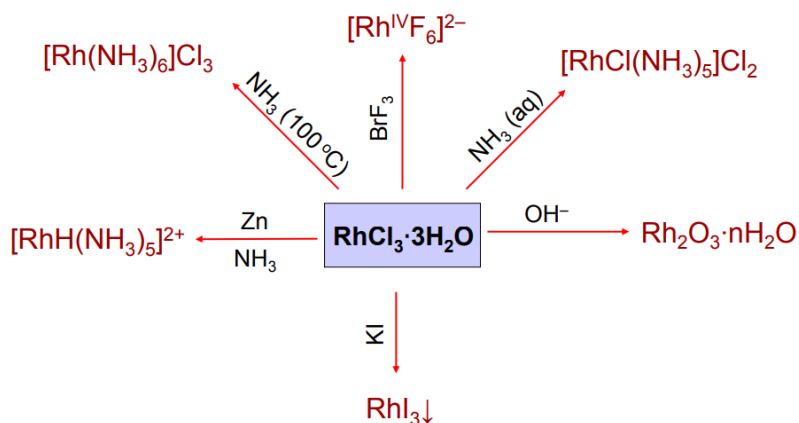


Рис.24. Комплексы Rh

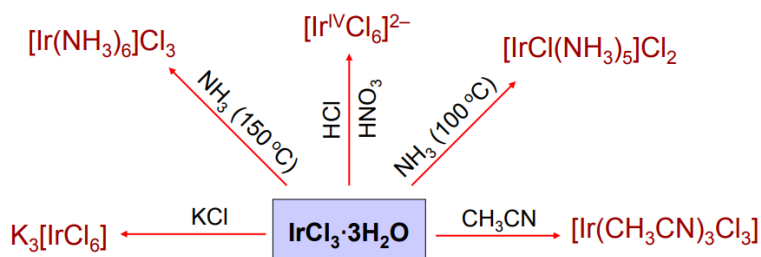
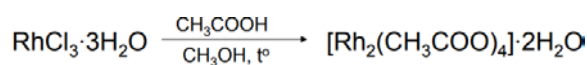


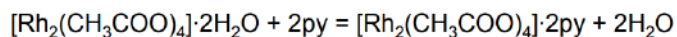
Рис.25. Комплексы Ir.

Соединения Rh, Ir(II).

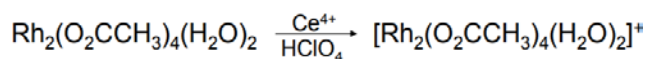
1. Все комплексы родия имеют остов Rh_2^{4+} .
2. Комплексы иридия многоядерные.
3. Получение:



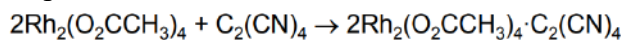
- #### 4. Замещение внешнего лиганда:



5. Окисление Rh_2^{4+} :

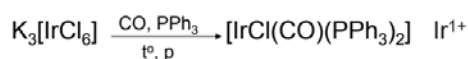
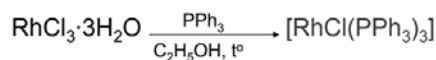


6. Образование полимера:



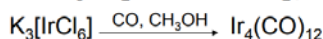
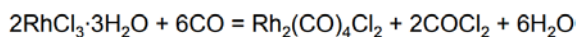
Низшие с.о. Rh, Ir.

1. Получение:



2. Все комплексы квадратные, легко окисляются.

3. Карбонилы:



Родий участвует в гидрировании олефинов (см. Рис.26). За разработку этого процесса каталитического процесса гидрирования Д. Уилкинсон получил Нобелевскую премию.

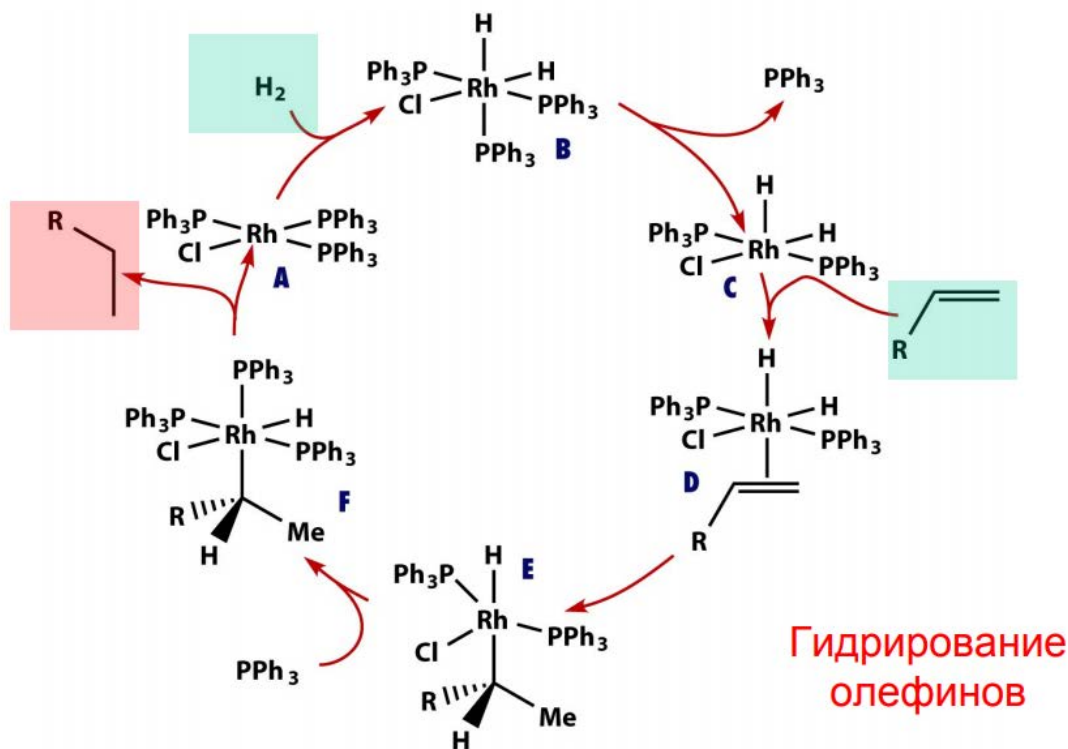


Рис.26. Гидрирование олефинов.

Лекция 13. Элементы 10 группы.

В отличие от предыдущей подгруппы, в 10 группе представлены элементы, значительно более распространенные в природе – никель, палладий и платина. Подробнее свойства данных элементов отражены в таблице ниже (см. Таб.5):

	Ni	Pd	Pt
Ат. №	28	46	78
Эл. Конф.	3d ⁸ 4s ²	4d ¹⁰ 5s ⁰	4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s
R(ат.), пм	125	137	139
I ₁ , эВ	7.46	8.34	9.0
I ₂ , эВ	18.17	18.34	18.6
χ(A-R)	1.75	1.35	1.44
С.О.	2,(3),(4)	2,4	2,4,(6)

Таблица 5. Свойства элементов подгруппы никеля.

Свойства элементов как металлов напрямую связана с размером атома и количеством электронов (см. Таб.6):

	Ni	Pd	Pt
Т.пл., °С	1453	1552	1796
Т.кип., °С	2900	3410	4200
Δ _а H ⁰ , кДж/моль	430	378	565
d, г/см ³	8.90	12.02	21.45
σ, См/м (·10 ⁶)	13	10	10
T _с , °С	358	–	–
Стр.тип	Cu	Cu	Cu
E ⁰ (M ²⁺ /M ⁰), В	–0.257	+0.92	+0.98

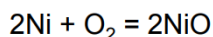
Таблица 6. Свойства металлов.

Химические свойства Ni.

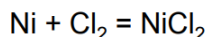
1. Пассивируется концентрированными серной и азотной кислотами, царской водкой.
2. Растворяется в кислотах-неокислителях:

$$\text{Ni} + 2\text{HCl} = \text{NiCl}_2 + \text{H}_2$$

$$5\text{Ni} + 12\text{HNO}_3 (\text{разб}) = 5\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$$
3. Не растворяется в щелочах.
4. Реагирует с кислородом при нагревании:



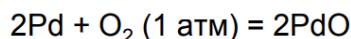
5. Реагирует с галогенами (при 800°C):



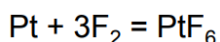
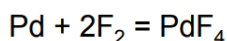
Две последние реакции всегда приводят к никелю в степени окисления +2.

Химические свойства Pd, Pt.

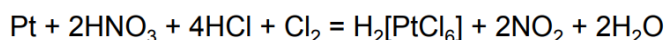
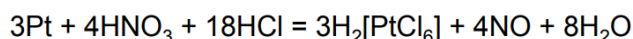
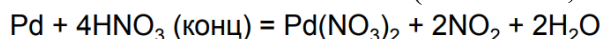
1. Окисление кислородом возможно только у палладия с переходом его в степень окисления +2:



2. Окисление фтором:



3. Не растворяются в кислотах-неокислителях и щелочах.
4. Взаимодействуют с кислотами-окислителями (Pd в с.о.+2, Pt в +4):



5. Растворяют водород, не реагируя.

Получение.

Содержание никеля в земной коре – около 0,02%. Встречается в виде минералов: желтый и белый колчедан, миллерит, хлоантит, гарниерит, пентландит. Палладий часто примешивается к сульфидным минералам, общее содержание – $8 \cdot 10^{-6}\%$, получают его из отходов производства меди и никеля, бывает и самородный. Платина самородная, содержится в земной коре в количестве $10^{-5}\%$.

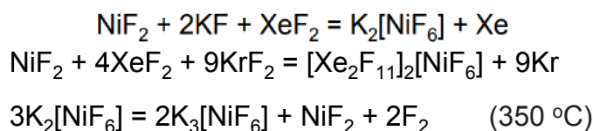
Применение.

1. Ni:
 - монетные и жаропрочные сплавы;
 - тонкие покрытия;
 - в аккумуляторах;
2. Pt:
 - химическая посуда, аппаратура, термопары;
 - катализаторы;
 - создание лекарственных препаратов;
 - изготовление ювелирных изделий;
3. Pd:
 - глубокая очистка водорода;
 - катализаторы;

- создание датчиков и сенсоров.

Соединения Ni (IV).

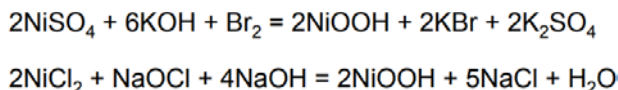
1. Производные никеля (IV) неустойчивы.
2. Известны оксопроизводные $\text{NiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, BaNiO_3 , SrNiO_3 .
3. Фторопроизводные:



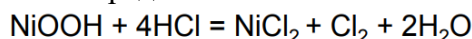
4. Стабилизируется в гетерополимерах.

Соединения Ni (III).

1. Известен гидроксид NiOOH :



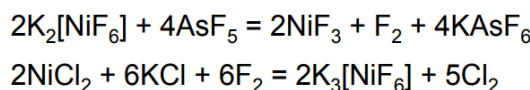
Устойчив только в щелочной среде:



2. Известны никелаты:



3. Фториды и фторокомплексы:



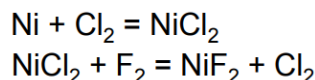
Сравнение комплексов Fe, Co и Ni (III).

Для железа наиболее устойчивы комплексы с лигандами сильного поля, хелатные, фторо- и аквакомплексы. У кобальта устойчивы только октаэдрические комплексы с лигандами сильного поля, которые обеспечивают конфигурацию t_2g^6 . Железо и кобальт в комплексах проявляют свойства слабых окислителей.

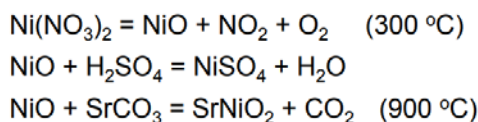
Никель не способен создать устойчивые комплексы, исключение – со фтором, проявляет сильные окислительные свойства.

Соединения Ni (II).

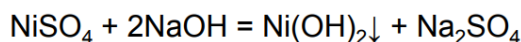
Существуют галогениды: фторид нерастворим в воде; хлорид, бромид и иодид – растворимы, гидратированы в растворе:



Оксид никеля – NiO – имеет структуру NaCl , проявляет основные свойства:



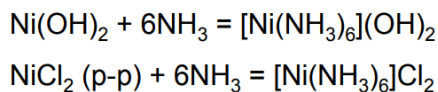
Гидроксид также проявляет основные свойства, получается взаимодействием соли со щелочью:



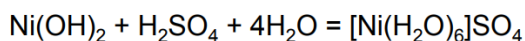
Если сравнить гидроксиды железа, кобальта и никеля, можно наблюдать следующую закономерность: при уменьшении радиуса металла (от железа к никелю) происходит ослабление основных свойств и способности к окислению.

Комплексы Ni (II).

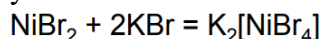
1. Стабильность аммиакатов увеличивается от железа к кобальту и к никелю:



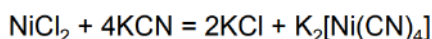
2. Большинство комплексов октаэдрические, распространены координационные числа 4 и 5:



3. Тетраэдрические комплексы устойчивы только с лигандами слабого поля:

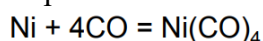


4. Квадратный комплекс (желтый, диамагнитный) только с лигандами сильного поля:

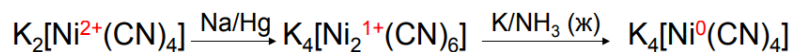


Соединения Ni в низших с.о.

1. Никель способен образовывать карбонилы:

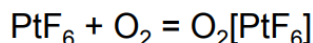


2. Цианиды:

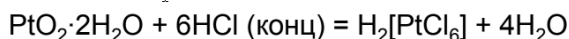
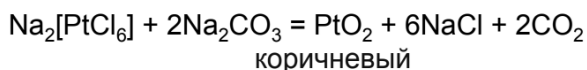
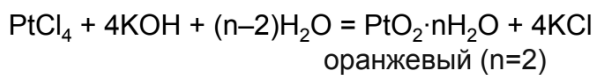


Соединения Pt, Pd (IV).

1. Основные степени окисления данных элементов +2 и +4. Известен фтороокислитель PtF_6 :

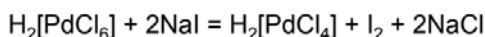
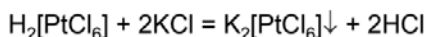
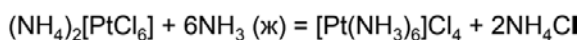
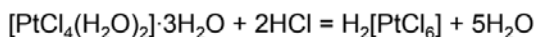
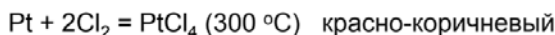


2. Оксиды:



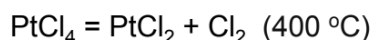
Соединения Pt, Pd (V).

1. Галогениды:

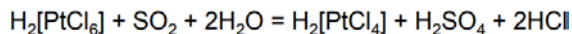
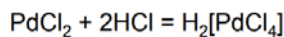


Соединения Pt, Pd (II).

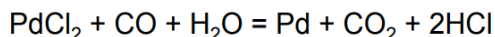
1. Галогениды (известны все, кроме фторида):



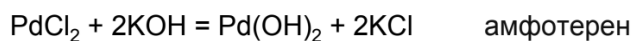
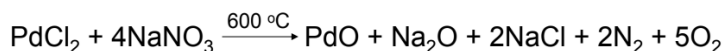
Образование комплексов:



Восстановление:



2. Оксиды:



Комплексы Pd, Pt.

Почти все комплексы палладия и платины имеют квадратное строение, например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (см.Рис.27).

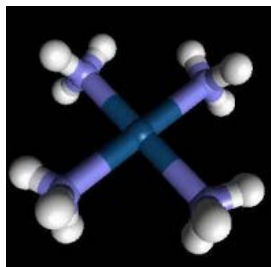
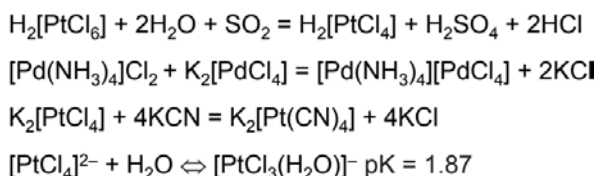
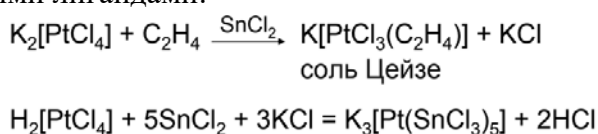


Рис.27. Комплекс платины с аммиаком.

Получение и свойства:

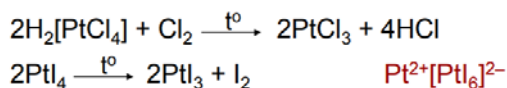


Комплексы со сложными лигандами:

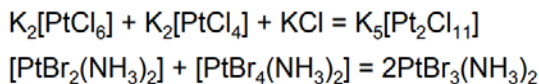


Соединения Pd, Pt (II, IV).

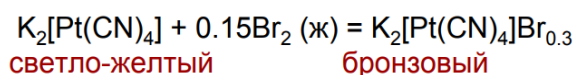
1. Смешанно-валентные галогениды:



2. Смешанно-валентные комплексы:

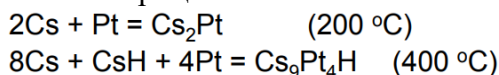


3. Невалентные комплексы:



Низшие с.о. Pd, Pt.

1. Карбонилы крайне неустойчивы: известны галоген-карбонилы ($\text{Pd}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_2$).
2. Известны комплексы с самыми сильными π -акцепторами: $[\text{Pd}(\text{PF}_3)_4]^+$, $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_4]^+$.
3. Только для платины известна отрицательная степень окисления -2:



Получение платиновых металлов.

Основное состояние данной группы металлов – самородное. В земной коре их содержание колеблется в пределах нескольких миллионных долей процента. Палладий выделяют из отходов руды никеля и меди.

Лекция 14. Элементы 11 группы.

Это самая разнообразная группа: ее элементы совсем не похожи друг на друга по химическим свойствам (см. Таб. 7):

	Cu	Ag	Au
Ат. №	29	47	79
Ат. Масса	63.62	107.87	196.97
Эл. Конф.	3d ¹⁰ 4s ¹	4d ¹⁰ 5s ¹	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
R(ат.), пм	128	144	144
I ₁ , эВ	7.73	7.58	9.23
I ₂ , эВ	20.29	21.49	20.5
I ₃ , эВ	36.8	34.8	43.5
χ(A-R)	1.75	1.42	1.42
A _е , эВ	1.24	1.30	2.31
С.О.	1,2,(3)	1,(2),(3)	(-1),1,(2),3,(5)

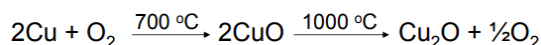
Таблица 7. Свойства элементов подгруппы меди.

Следует обратить внимание на электронную конфигурацию: 10 электронов на предвнешнем уровне и 1 электрон на внешнем уровне. Это объясняется стремлением заполнить d-оболочку и сделать ее ближе к ядру, понизив общую энергию.

Как металлы данные элементы имеют низкую температуру плавления, находятся в природе в самородном виде, что позволило человеку использовать их с древнейших времен (см. Таб. 8). Они не хрупкие, устойчивы к окислению, особенно золото. Атомная решетка кубическая, гранцентрированная (структурный тип меди). К уникальным свойствам данных элементов относится их гигантская электропроводность – почти рекордная по всей периодической таблице.

Химические свойства меди.

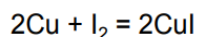
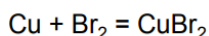
1. Наименее реакционноспособный 3d-металл с $E^0 > 0$.
2. Не растворяется в кислотах-неокислителях.
3. Не растворяется в щелочах и перекиси водорода.
4. Реагирует с кислородом при нагревании:



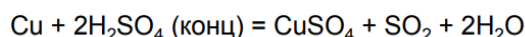
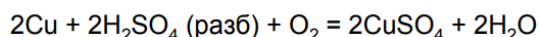
	Cu	Ag	Au
Т.пл., °С	1083	961	1047
Т.кип., °С	2540	2175	2947
$\Delta_f H^0$, кДж/моль	338.3	284.6	336.1
d , г/см ³	8.94	10.50	19.32
σ , См/м ($\cdot 10^6$)	57	66.5	43.5
$E^0(M^{1+}/M^0)$, В	+0.52	+0.80	+1.69
$E^0(M^{2+}/M^0)$, В	+0.34	+1.30	—
$E^0(M^{3+}/M^0)$, В	—	+1.44	+1.36

Таблица 8. Свойства металлов.

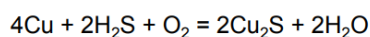
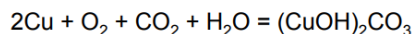
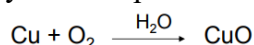
5. Реагирует с галогенами при нагревании:



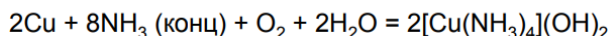
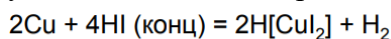
6. Растворяется в кислотах-окислителях



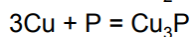
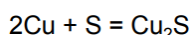
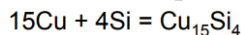
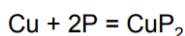
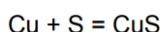
7. Тускнеет на воздухе в результате протекания различных реакций:



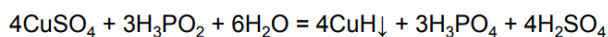
8. Растворяется в результате комплексообразования:



9. Реагирует при нагревании с S, Se, P, Te, Si, B:

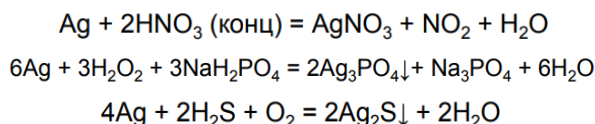


10. Не реагирует с водородом, но гидрид известен:

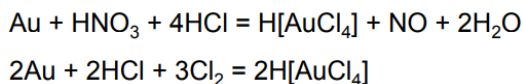


Химические свойства серебра и золота.

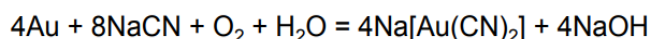
По ряду от меди к золоту химическая активность уменьшается. Это благородные металлы, не окисляются кислородом. Серебро окисляется в кислой среде:



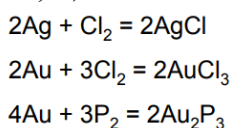
Золото окисляется сильными окислителями:



Серебро и золото растворяются в цианидах:

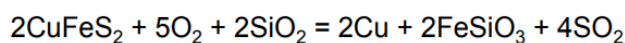


Реагирует с галогенами, халькогенами, P, As:

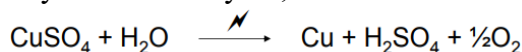


Получение меди.

Основной минерал – халькопирит CuFeS_2 , относится к сульфидной группе. Вторая группа – оксидная – содержит малахит, куприт и атаканит. Халькопирит обжигается в присутствии кварцевого песка, сразу протекает несколько окислительно-восстановительных реакций, в результате получается техническая медь с чистотой 95%:



Затем ее рафинируют и получают чистоту 99,9%:

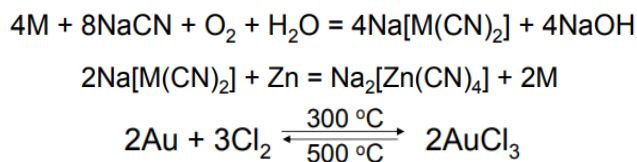


Получение Ag, Au.

Серебро и золото – преимущественно самородные металлы. Серебро содержится в минерале аргентит – Ag_2S , сильванит – $(\text{Ag}, \text{Au})\text{Te}_2$.

Этапы получения:

- 1) циано-вскрытие;
- 2) выделение;
- 3) очистка



Применение Cu, Ag, Au.

- монетные сплавы;

- электросплавы;
- производство фунгицидов и катализаторов (только медь);
- ювелирные изделия;
- фотография;
- лабораторная посуда;
- медицина.

Высшие степени окисления Cu, Ag, Au.

Согласно диаграмме Фроста, эти металлы (и еще Ag^{2+}) являются окислителями; Cu^{1+} , Au^{1+} - диспропорционируют в водном растворе; Ag^{1+} , Cu^{2+} - наиболее устойчивы в водном растворе (см. Рис.28):

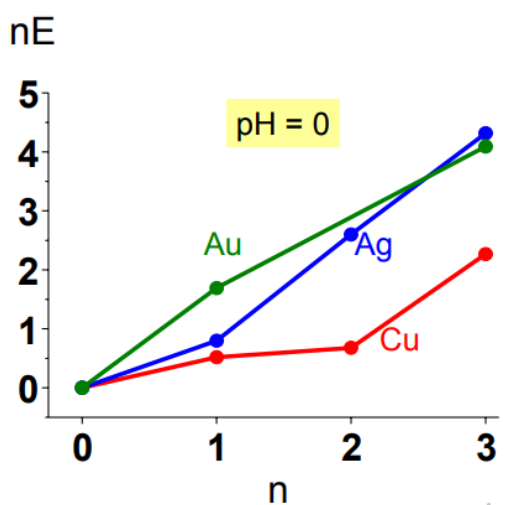
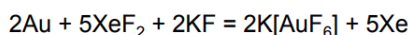
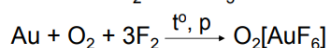
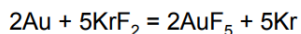


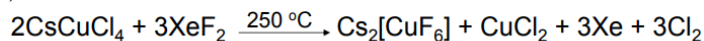
Рис.28. Диаграмма Фроста.

Известны соединения Au(V) , Cu(IV) – только фторпроизводные.

Соединения Au(V) :

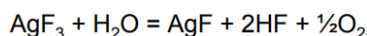
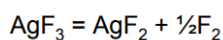
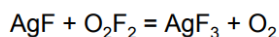
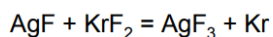


Соединения Cu(IV) :



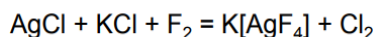
Соединения Cu(III) , Ag(III) .

Из галогенидов известны только фториды:

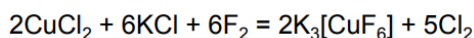


Фторокомплексы:

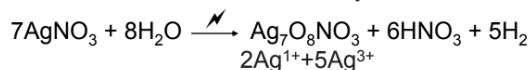
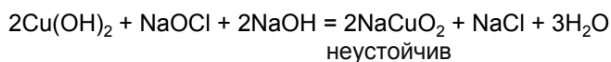
1) желтый квадрат



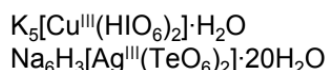
2) синий октаэдр



Кислородные соединения:

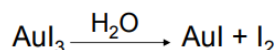


Гетерополисоединения:

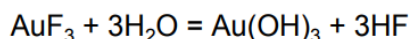


Соединения Au(III).

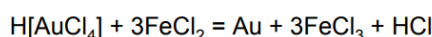
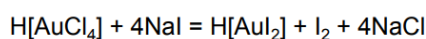
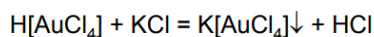
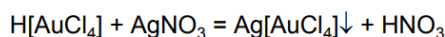
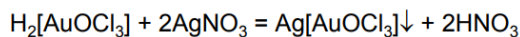
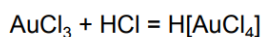
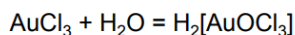
1. Галогениды. В основе лежит квадрат. Данные соединения разлагаются при низкой температуре (например, йодид начинает разлагаться при -20°C , поэтому его необходимо хранить в холодильнике). Также йодид разлагается водой:



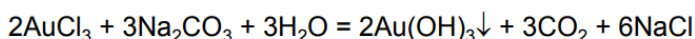
Фторид гидролизуеться нацело:



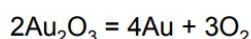
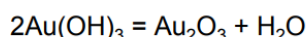
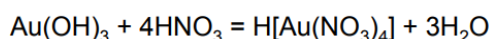
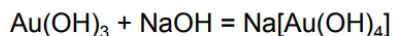
2. Галогенокомплексы:



3. Оксид и гидроксид:

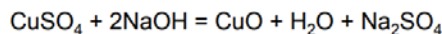
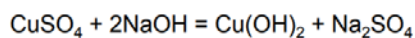


Кислотный гидроксид проявляет больше кислотные свойства, чем основные

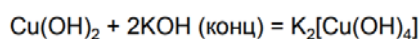
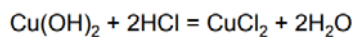


Соединения Cu(II).

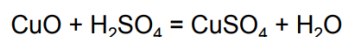
1. Оксид и гидроксид меди – разные даже по цвету (первый-черного цвета, второй голубой):



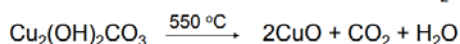
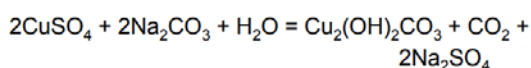
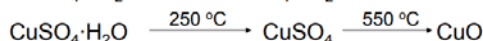
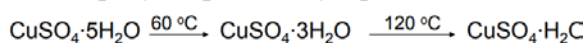
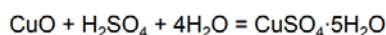
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ – амфотерный, растворяется в результате комплексообразования:



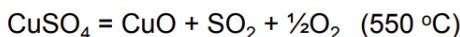
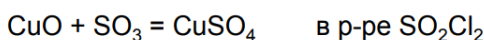
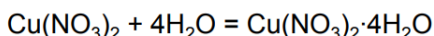
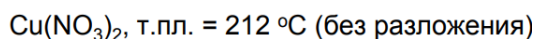
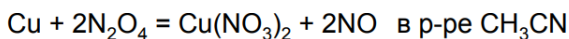
CuO растворим только в кислотах:



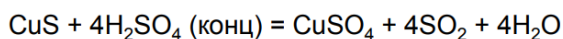
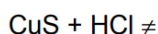
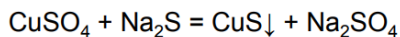
2. Соли меди:



3. Безводные соли:



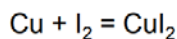
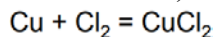
4. Сульфид:



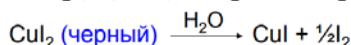
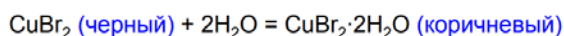
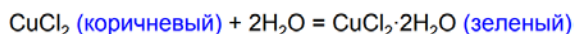
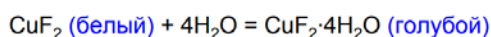
Лекция 15. Элементы 11 группы (продолжение).

Галогениды Cu(II).

1. Получение (при высоком давлении в 100 атм.):



2. Гидратация:



3. Координация. Окраска соединения зависит от расстояния между атомами при гидратации (см.Рис.29)

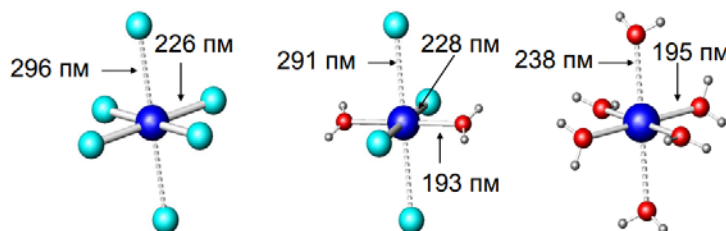
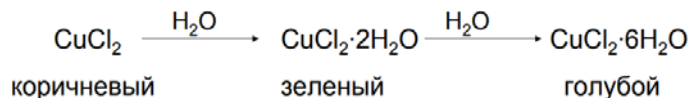


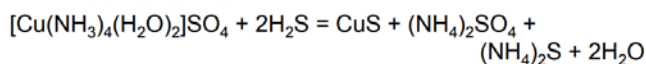
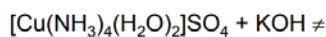
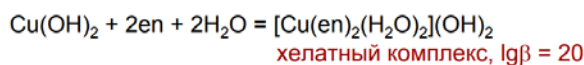
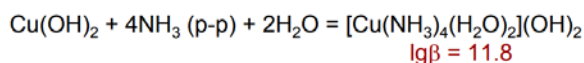
Рис.29. Расстояния между атомами в соединениях меди.

При вмешательстве молекул воды в плоскость атомов хлора в соединениях с медью происходит изменение расстояний, вследствие чего меняется и окраска:

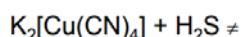
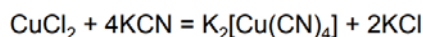


Комплексы Cu(II).

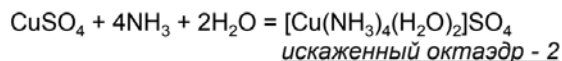
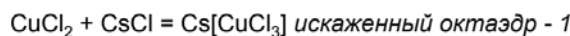
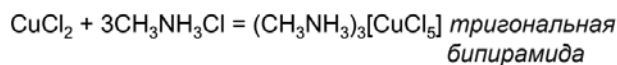
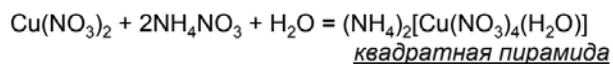
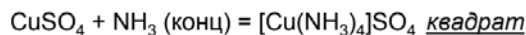
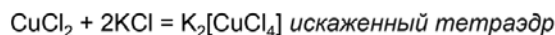
- 1) аминокомплексы:



- 2) цианокмплесы:

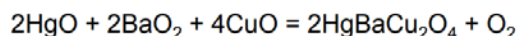
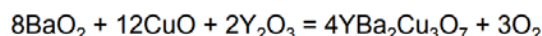


- 3) геометрия комплексов:



ВТСП на основе меди.

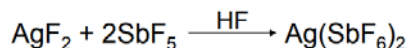
ВТСП – высокотемпературные сверхпроводники. Эти соединения, которые по своей сути являются оксидами Cu^{2+} , проявляют свойства металла и при низких температурах способны передавать ток без сопротивления. Среди сложных оксидов меди существуют соединения, способные переходить в сверхпроводящее состояние (при низких температурах):



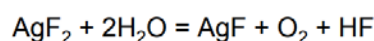
На этом явлении основана магнитная левитация.

Соединения Ag, Au.

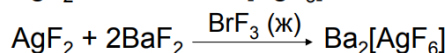
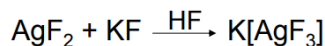
Известен фторид серебра темно-коричневого цвета, имеющий температуру плавления 690°C :



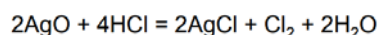
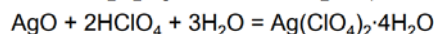
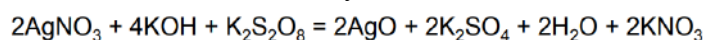
Проявляет свойства окислителя:



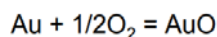
Фторокомплексы:



Также для золота и серебра известны оксиды со степенью окисления +2, хотя нужно отметить, что эта степень окисления очень условна.

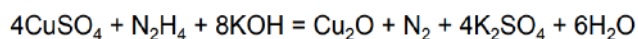


Оксид золота образуется только при очень высоком давлении (около 2,5 ГПа):

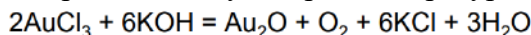


Оксиды Cu, Ag, Au (I).

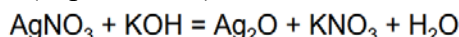
Оксид меди Cu_2O – чрезвычайно устойчивое вещество красного цвета, имеет температуру плавления 1236°C и разлагается только при температуре выше 1800°C . Оно устойчиво к действию воздуха и влаги. Получить его можно следующим способом:



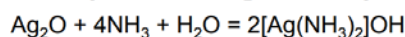
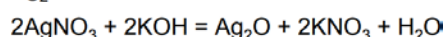
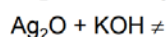
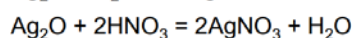
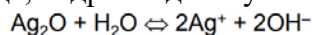
Оксид золота – фиолетовый, разлагается уже при температуре около 200°C . Получение:



Проще всего получить Ag_2O (коричневый):

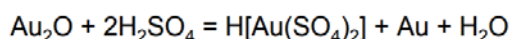
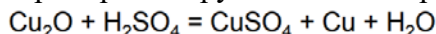


Оксиды нерастворимы в воде, гидроксиды неустойчивы:



А оксид серебра Ag_2O – самое сильное нерастворимое в воде основание.

Оксиды меди и золота диспропорционируют в кислой среде:

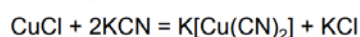
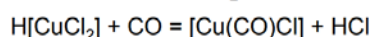
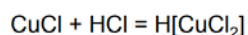
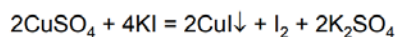
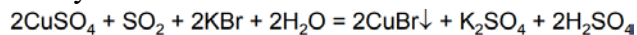


Галогениды Cu, Ag, Au (I).

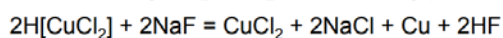
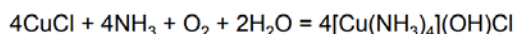
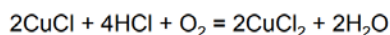
Известны все комбинации этих трех элементов с F, Cl, Br и I, кроме фторидов меди и золота. AgF – очень странное кристаллическое соединение светло-коричневого цвета. Будучи нерастворимым в воде, оно способно гидратироваться, образуя гидрат белого цвета, который затем растворим в воде.

Все галогениды меди и серебра характеризуются специфическими кристаллическими структурами, которые присущи соединениям с большой ионностью химической связи, например, хлориду натрия или сульфиду цинка. Галогены золота разлагаются, не доходя до температуры плавления, то есть в твердом виде.

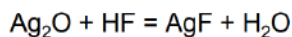
1. Галогениды меди. Получение:



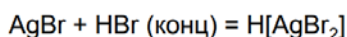
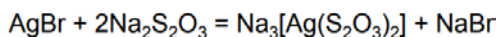
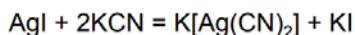
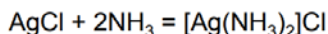
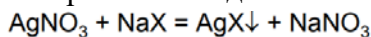
Окисление в растворе:



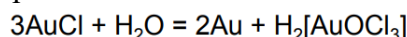
2. Галогениды серебра. Только фторид растворим в воде:



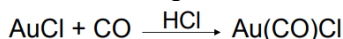
Галогениды серебра растворяются в воде за счет комплексообразования:



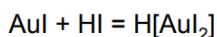
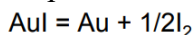
Галогениды золота растворяются водой:



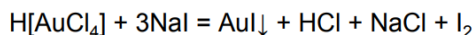
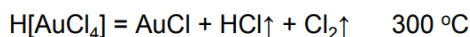
при этом, они легко образуют галогенкарбонилы:



В отличие от хлорида и бромида, йодид золота очень устойчив и не подвергается разрушительному действию воды. Более того, можно получить кислоту, которая существует как в растворе, так и в кристаллическом виде:

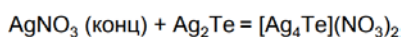
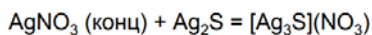
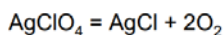
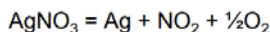


Получение:

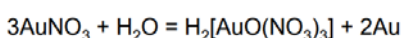
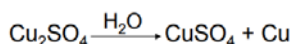


Соединения Cu, Ag, Au (I).

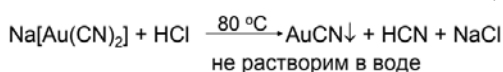
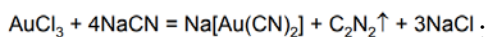
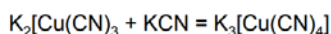
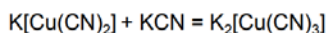
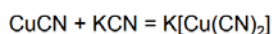
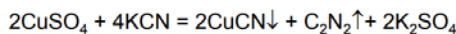
Для серебра характерны кислородные соли:



Как правило, они плохо растворимы в воде. Соли растворимых кислот меди и золота, наоборот, разлагаются водой:

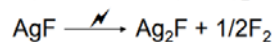
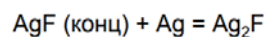


Наиболее устойчивые соединения из этой подгруппы – цианиды



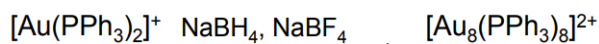
Низшие степени окисления Cu, Ag, Au.

1. Субфторид серебра:



Бронзовый, металлический проводник, имеет очень высокую термодинамическую устойчивость $= -212 \text{ кДж/моль}$.

2. Кластеры золота:



Стабилизируются лигандами, содержащими серу и фосфор. Существуют кластеры, количество ядер которых доходит до 108, например, $\text{Au}_{108}\text{S}_{24}(\text{PPh}_3)_{16}$ (где PPh – фенилфосфильная группа).

Тенденции в 11 группе.

1. Высшая с.о. не соответствует числу валентных электронов, наиболее устойчивая с.о. различна для Cu, Ag, Au.
2. Вниз по группе увеличивается сродство к электрону, достигая для золота значений, сравнимых с величинами для халькогенов и галогенов. Серебро имеет наименьшие электроотрицательность и потенциал ионизации.
3. С уменьшением с.о. усиливаются основные свойства, с увеличением с.о. – кислотные. Комплексообразование превалирует над кислотно-основными свойствами.
4. Рассмотренные металлы проявляют большое разнообразие координационных чисел в комплексах. Наиболее характерна линейная координация для d^{10} , искаженная октаэдрическая для d^9 , квадратная для d^8 .
5. Для металла в степени окисления +1 наиболее устойчивы комплексы с донорными лигандами C, P, S, I; для Cu^{2+} , Au^{3+} более устойчивы комплексы с донорными лигандами Cl, N, O.

Лекция 16. Элементы 12 группы.

В эту группу относят цинк, кадмий и ртуть. Свойства представлены на таблице ниже (см. Таб.9.):

	Zn	Cd	Hg
Ат. №	30	48	80
Ат. Масса	65.39	112.41	200.59
Эл. Конф.	3d ¹⁰ 4s ²	4d ¹⁰ 5s ²	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
R(ат.), пм	133	154	157
I ₁ , эВ	9.39	8.99	10.44
I ₂ , эВ	17.96	16.91	18.76
χ(A-R)	1.66	1.46	1.44
С.О.	2	(1), 2	1, 2, (4)

Таблица 9. Свойства элементов.

Как металлы, цинк и кадмий имеют искаженную гексагональную структуру типа Mg. Ртуть – очень сложная структура, основанная на гантелях Hg-Hg, не имеет аналогов (см. Таб.10).

	Zn	Cd	Hg
Т.пл., °С	419	321	–39
Т.кип., °С	906	770	357
Δ _v H ⁰ , кДж/моль	130.7	112.0	61.3
d, г/см ³	7.13	8.65	13.55
σ, См/м (·10 ⁶)	18.2	14.7	1.1
E ⁰ (M ²⁺ /M ⁰), В	–0.76	–0.40	+0.84

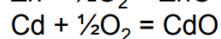
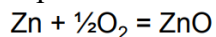
Таблица 10. Свойства металлов.

Металлы 12 группы занимают промежуточное положение между переходными металлами и p-элементами.

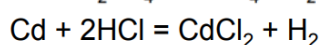
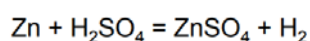
Реакционная способность Zn, Cd, Hg.

В группе от цинка к ртути происходит уменьшение химической активности.

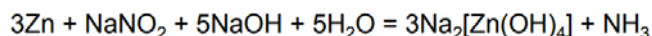
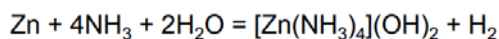
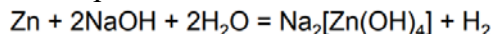
1. Zn и Cd реагируют с кислородом при высокой температуре:



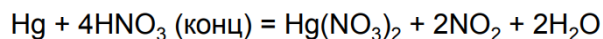
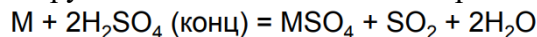
2. Цинк и кадмий растворяются в кислотах:



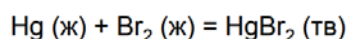
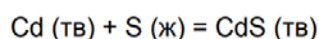
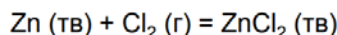
3. Цинк растворяется с образованием комплексов:



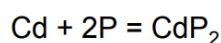
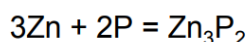
4. Все металлы данной группы окисляются в кислой среде:



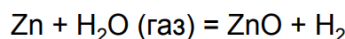
5. Реагируют с галогенами, халькогенами, но не реагируют с водородом, азотом и углеродом:



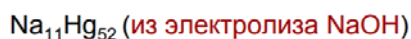
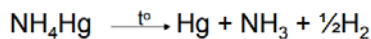
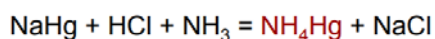
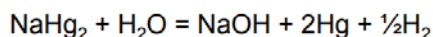
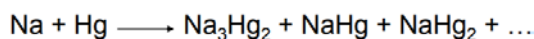
6. Zn и Cd реагируют с фосфором:



7. Zn реагирует с водяным паром:



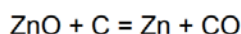
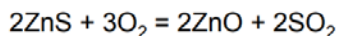
8. Ртуть образует амальгамы:



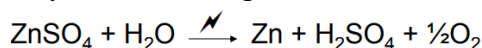
Цинк и кадмий образуют аналоги амальгам: NaZn_{13} , BaCd_{11} , CaZn_5 , MgCd_3 .

Получение цинка.

Цинк – довольно распространенный элемент. Основные его минералы – сфалерит (ZnS), вюртцит (ZnS), смитсонит (ZnCO_3). Получается окислительным отжигом в следующих реакциях:

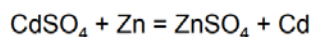


Более чистые соединения получают электролизом:



Получение кадмия и ртути.

Cd не образует значимых собственных минералов, его получают из отходов производства цинка (при содержании $>5\%$):



Основной минерал ртути – киноварь (HgS).

Применение Zn, Cd, Hg.

1. Zn:

- оцинковка (45%);
- производство латуни (20%);
- производство красок (15%);
- оксид – в парфюмерии и пластиках;
- катализаторы.

2. Zn, Cd:

- в электронике;
- гальванические элементы, лампы, электроды (Hg в том числе);

3. Cd:

- припой;
- легкоплавкие сплавы;

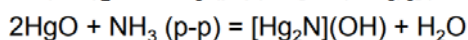
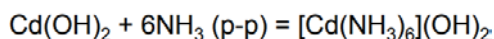
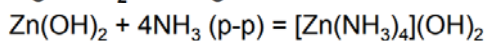
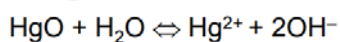
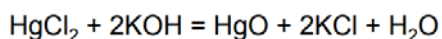
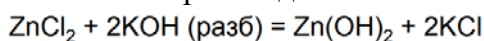
4. Hg:

- в химической промышленности.

Оксиды Zn, Cd, Hg (II).

Оксид цинка белый, желтеет при нагревании, температура плавления $\sim 1950^\circ\text{C}$. CdO коричневого цвета с температурой плавления около 1815°C . Оксид ртути – желтый или красный, и плавится при температуре в 400°C .

По свойствам увеличение основности происходит от ZnO к HgO:



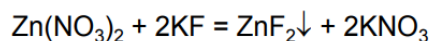
Галогениды Zn, Cd, Hg.

Известные галогениды и их некоторые свойства представлены ниже на рисунке 30.

ZnF₂ Т.пл. 875 °С К.ч. = 6	CdF₂ Т.пл. 1072 °С К.ч. = 8	HgF₂ Т.пл. 645 °С К.ч. = 8
ZnCl₂ Т.пл. 326 °С К.ч. = 4	CdCl₂ Т.пл. 568 °С К.ч. = 6	HgCl₂ Т.пл. 280 °С К.ч. = 2
ZnBr₂ Т.пл. 394 °С К.ч. = 4	CdBr₂ Т.пл. 567 °С К.ч. = 6	HgBr₂ Т.пл. 238 °С К.ч. = 2
ZnI₂ Т.пл. 446 °С К.ч. = 4	CdI₂ Т.пл. 388 °С К.ч. = 6	HgI₂ Т.пл. 259 °С К.ч. = 4 или 6

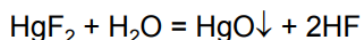
Рис. 30. Галогениды Zn, Cd, Hg.

Получить их можно следующим способом (для кадмия аналогично):

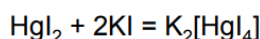
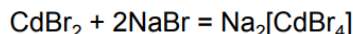
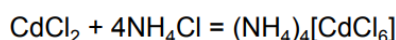
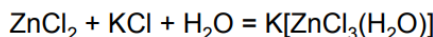


Остальные галогениды получают прямым синтезом.

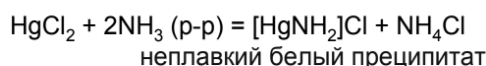
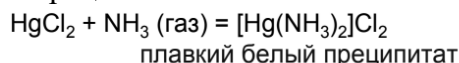
ZnF₂, CdF₂, HgI₂ нерастворимы, фторид ртути гидролизуется:



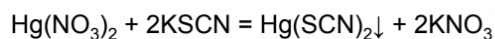
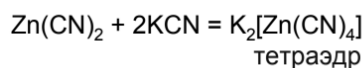
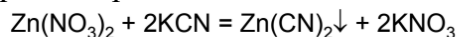
Комплексные соединения:



При взаимодействии хлорида ртути с аммиаком можно получить 2 соединения: плавкий и неплавкий белый преципитат:

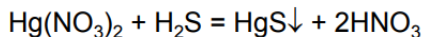
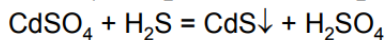
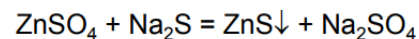


Известны циано- и роданопроизводные:

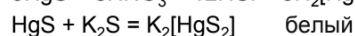
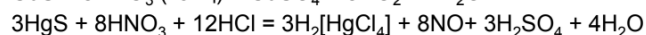
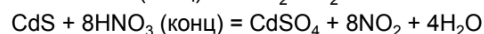
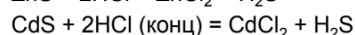
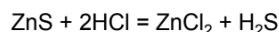


Сульфиды Zn, Cd, Hg.

Получить их можно следующим образом:



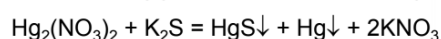
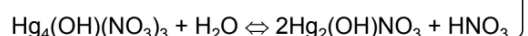
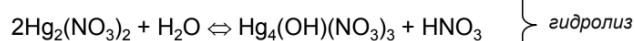
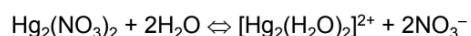
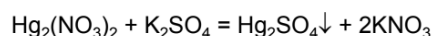
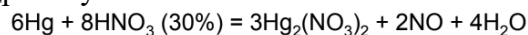
Сульфид цинка белый, кадмия – желтый, ртути – красный или черный. Сульфиды растворимы:



Соединения Hg (I).

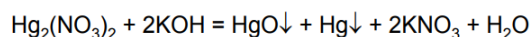
Во всех соединениях Hg(I) есть прямая связь Hg-Hg. Существуют соединения ртути с фтором, хлором, бромом, йодом. Слева направо уменьшается температура плавления этих веществ, что указывает на их неионный характер. Эти соединения образуются при демеркуризации (с хлоридом железа III).

Соли Hg(I) легко гидролизуются:

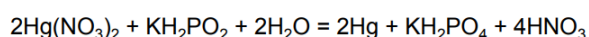
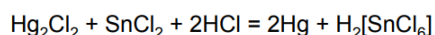
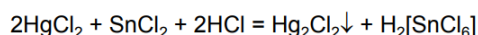
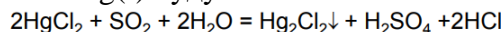


} гидролиз

Оксид неустойчив:



В кислой среде соединения Hg(I) будут окислителями:



Биологическая роль Zn.

Цинк входит в состав большого числа ферментов: карбоксипептидаза, карбоангидраза, фосфатаза, β-лактамаза, алкоголь-дегидрогеназа. Основная роль – катализ кислотно-основных превращений.

Лекция 17. F-металлы.

F-элементы характеризуются большими атомами вследствие заполнения f-орбитали. Чем ближе к ядру 4f-оболочка, тем лучше она экранирует его от внешних электронов, как результат –лантаниды и актиниды имеют разные свойства.

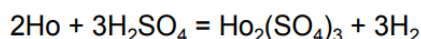
Для лантанидов характерно уменьшение радиусов слева направо, основная степень окисления +3. Актиниды химически более разнообразны, в особенности, когда мы рассматриваем начало ряда. Проблема химии актинидов заключается в том, что это чаще всего радиоактивные элементы; у них нет стабильных изотопов. Для всех f-элементов характерны высокие координационные числа – 7, 8, 9. F-орбитали не принимают никакого участия в образовании химической связи, поэтому не существует такого понятия как «расщепление в поле лигандов». Важно знать количество орбиталей, потому что оно предопределяет электронную конфигурацию как самих металлов, так и ионов в типичных степенях окисления (см. Таб.11).

M	M ⁰	M ³⁺	с.о.
La	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]	3
Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹	3, 4
Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²	3, 4
Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³	2, 3
Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴	3
Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵	2, 3
Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶	2, 3
Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷	3
Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸	3, 4
Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹	2, 3, 4
Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰	3
Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹	3
Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²	2, 3
Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³	2, 3
Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴	3

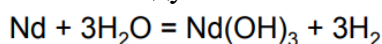
Таблица 11. Электронная конфигурация лантанидов.

Химические свойства лантанидов.

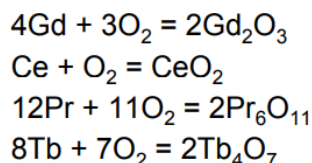
Химическая активность убывает по ряду от лантана до лютеция. Растворимость в щелочи отсутствует. Растворяются в кислотах:



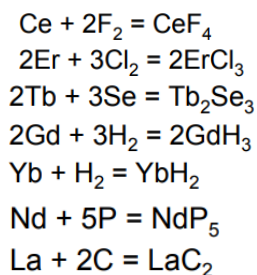
Лантаниды легко окисляются влагой воздуха:



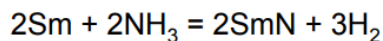
и взаимодействуют с кислородом при нагревании:



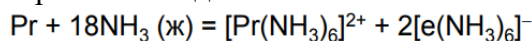
Общее правило таково: должен получиться оксид со степенью окисления +3. Исключение – оксид церия (см. реакции выше). Лантаниды реагируют с галогенами при нагревании, а также с халькогенами, углеродом, кремнием, бором, фосфором и водородом:



Реагируют с аммиаком при нагревании:



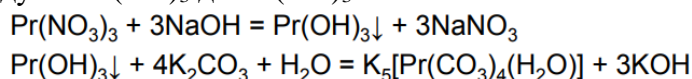
при этом, способны растворяться в жидком аммиаке:



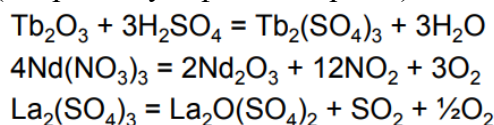
Легкость растворения падает в ряду при движении слева направо. Это растворение приводит к образованию насыщенно окрашенных растворов сине-зеленого цвета.

Важно обратить внимание на тип соединений, которые образуют лантаниды – в основном, это оксиды, оксопроизводные и фториды.

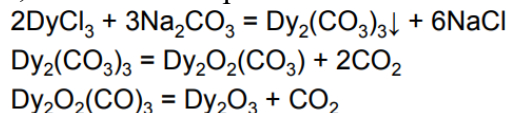
Оксиды тугоплавки, есть соответствующие им гидроксиды, которые являются довольно сильными основаниями. Однако, эти основания не растворимы в воде, и сила оснований уменьшается по ряду от $\text{La}(\text{OH})_3$ до $\text{Lu}(\text{OH})_3$:



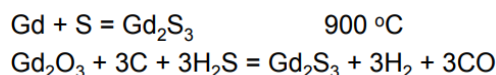
Соли растворимы в воде (нитраты, сульфаты, хлориды):



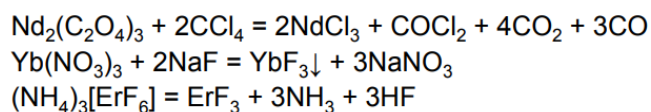
При растворении в воде анионы выходят из координационной сферы. Есть и нерастворимые – фосфаты, оксалаты и карбонаты:



Существуют также сульфиды. Они гигроскопичны, поэтому из раствора их не получают, а используют другие высокотемпературные методы:



Галогениды тугоплавки, фториды не растворимы в воде и имеют высокие температуры плавления:



Комплексы лантанидов.

1. Реакционная способность и стереохимия комплексов не зависят от f^n конфигурации.
2. Расположение лигандов определяется оптимальным электростатическим взаимодействием металл-лиганд.
3. Наиболее стабильны «стереонасыщенные» хелатные комплексы лантанидов.
4. Характерные координационные числа уменьшаются в ряду $\text{La} \rightarrow \text{Lu}$.

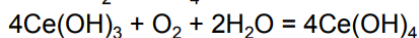
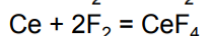
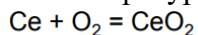
F-орбитали, как сказано выше, не влияют на реакционную способность соединений, но во многом определяют физические свойства, в частности, окраску. Все дело в том, что если орбитали не участвуют в химической связи, значит, они локализованы, причем в центральном атоме. Это указывает на то, что спектральные и магнитные свойства будут зависеть только от электронной конфигурации центрального атома, а не от количества и природы лигандов (см. Таб.12).

Ион	$4f^n$	окраска
La^{3+}	0	бесцветный
Ce^{3+}	1	бесцветный
Pr^{3+}	2	зеленый
Nd^{3+}	3	лиловый
Pm^{3+}	4	розовый
Sm^{3+}	5	желтый
Eu^{3+}	6	светло-розовый
Gd^{3+}	7	бесцветный
Tb^{3+}	8	светло-розовый
Dy^{3+}	9	желтый
Ho^{3+}	10	желтый
Er^{3+}	11	красно-розовый
Tm^{3+}	12	светло-зеленый
Yb^{3+}	13	бесцветный
Lu^{3+}	14	бесцветный

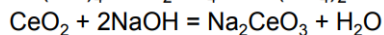
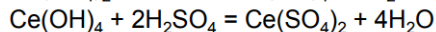
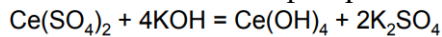
Таблица 12. Окраска комплексов лантанидов.

Особенности Ce (IV).

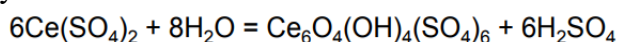
Устойчивость Ce^{4+} определяется конфигурацией $4f^0$. Легко получается оксид и фторид:



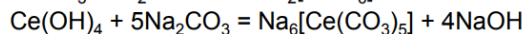
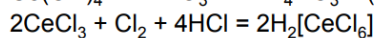
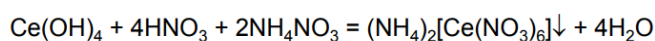
Полученное в последней реакции вещество – амфотерный гидроксид:



Соли церия гидролизуются:

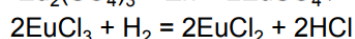
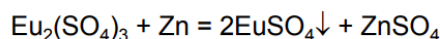


Комплексы церия устойчивы:

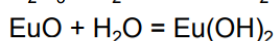
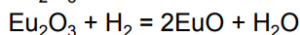
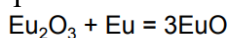


Особенности Eu (II).

Получение:



Наиболее устойчив оксид европия EuO , он по структуре похож на $NaCl$ и имеет температуру плавления $1980^\circ C$. Проявляет только основные свойства:



Радиус Eu^{2+} всего лишь чуть меньше радиуса Sr^{2+} и больше Ca^{2+} , и во многих солях стронций и кальций легко замещается европием, но соль изначально не должна быть окислителем.

Лантаниды в природе.

Элементы данной группы часто называют редкоземельными металлами. Но по факту их содержание не так уж и мало (см. Рис.37). Основные минералы: монацит (Ce, La, Nd, Y, Th) PO_4 , бастнезит (Ce, La, Y) CO_3 , ксенотим YPO_4 , лопарит (Ce, Na, Ca)(Ti, Nb) O_3 , апатит (Ca, Ln) $_5(PO_4)_x(F, OH)_y$. Монацит, бастнезит, лопарит и апатит относят к группе «легких» лантанидов, а ксенотим, гадолинит ($Gd_2Fe[Be_2Si_2O_{10}]$) и эвксенит ($YNbTiO_6$) – к тяжелым.

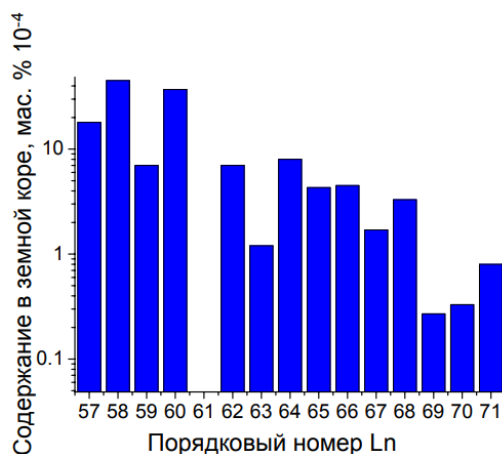


Рис.31. Лантаниды в природе.

Разделение лантанидов.

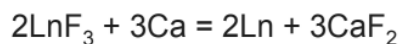
Основные этапы:

- 1) отделение Ce (IV);
- 2) отделение Eu (II);
- 3) разделение остальных РЗЭ;
- 4) выделение металлов.

Существуют три метода:

1. Дробная кристаллизация и осаждение двойных солей.
2. Экстракция трибутилфосфатом.
3. Ионная хроматография.

Основная реакция выделения:



Сферы применения Sc, Y, Ln: катализ, металлургия, нефтехимия, керамике и стекла, фосфоры, постоянные магниты и т. д.

Лекция 18. F-металлы. Актиниды.

Это очень редкие элементы, получаемые в ядерных реакциях, для их исследования требуются определенные условия. Ниже приведена таблица, на которой видно, что торий и уран были открыты даже раньше самой периодической системы (см.Таб.13):

Символ	Z	Наиболее стабильный изотоп	Период его полураспада	Год открытия
Ac	89	^{227}Ac	22 года	1899
Th	90	^{232}Th	10^{10} лет	1828
Pa	91	^{231}Pa	30000 лет	1917
U	92	^{238}U	$4.5 \cdot 10^9$ лет	1789
Np	93	^{237}Np	$2 \cdot 10^6$ лет	1940
Pu	94	^{244}Pu	$8 \cdot 10^7$ лет	1940
Am	95	^{243}Am	7000 лет	1944
Cm	96	^{247}Cm	$1.5 \cdot 10^7$ лет	1944
Bk	97	^{247}Bk	1400 лет	1949
Cf	98	^{251}Cf	890 лет	1950
Es	99	^{252}Es	471 день	1954
Fm	100	^{257}Fm	101 день	1954
Md	101	^{258}Md	56 дней	1955
No	102	^{259}No	58 минут	1958
Lr	103	^{262}Lr	3 минуты	1961

Таблица 13. Актиний и актиниды.

Уран был открыт в 1789 году в виде оксида U_3O_8 , и поначалу это соединение считалось новым элементом. Торий был открыт в скандинавских рудах в 1828 году и был назван в честь скандинавского бога Тора. Актиний и протактиний были открыты благодаря известности такого явления, как радиоактивность. Актиний – от слова «активный», он сразу привлек внимание тем, что светился в темноте.

Открытие всех элементов этой группы связано с военным делом. С 1939 года в США существовал «урановый проект» по созданию ядерного оружия, в ходе которого и были получены многие элементы искусственным путем (синтезом). В природе большинство из них не встречаются.

Основная проблема, с которой сталкиваются при описании электронной конфигурации, заключается в том, что 6d и 5f орбитали имеют очень близкую энергию. И чем левее мы находимся в ряду актиноидов, тем меньше разница. Чем дальше мы уходим слева направо по ряду, тем разница становится больше. Поэтому актиниды, находящиеся в правой части, являются более похожими на лантаниды (см.Рис.32). Актиниды очень склонны к полиморфизму. Для них характерно нарушение основного правила, которое говорит о том, что металлы предпочитают кристаллизоваться в трех структурных типах: гексагональный магний, кубический объемноцентрированный железа и кубический гранецентрированный меди.

	M ⁰ [Rn]	M ³⁺ [Rn]	C.O.		M ⁰ [Rn]	M ³⁺ [Rn]	C.O.
Ac	6d ¹ 7s ²	5f ⁰	3				
Th	6d ² 7s ²	6d ¹	(2),3,4	Bk	5f ⁹ 7s ²	5f ⁸	(2),3,4
Pa	5f ² 6d ¹ 7s ²	5f ²	3,4,5	Cf	5f ¹⁰ 7s ²	5f ⁹	2,3,(4)
U	5f ³ 6d ¹ 7s ²	5f ³	3,4,(5),6	Es	5f ¹¹ 7s ²	5f ¹⁰	2,3
Np	5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	5f ⁴	(3),4,5,6,7	Fm	5f ¹² 7s ²	5f ¹¹	2,3
Pu	5f ⁶ 7s ²	5f ⁵	3,4,5,6,7,(8)	Md	5f ¹³ 7s ²	5f ¹²	2,3
Am	5f ⁷ 7s ²	5f ⁶	2,3,4,5,6,(7)	No	5f ¹⁴ 7s ²	5f ¹³	2,3
Cm	5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	5f ⁷	2,3,4,(5)	Lr	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	5f ¹⁴	3

Рис.32. Электронная конфигурация актинидов.

Обзор актинидов.

1. Заполняется f-подуровень 5 периода.
2. Близость 5f и 6d орбиталей обеспечивает легкость перехода электронов между ними.
3. Для всех актинидов характерны высокие координационные числа.
4. Элементы от Pa до Cm проявляют разнообразие степеней окисления.
5. Для тяжелых актинидов характерна устойчивая степень окисления +3.

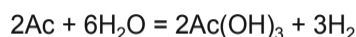
Различия лантанидов и актинидов.

1. Актиниды не имеют стабильных изотопов.
2. 4f-орбитали не принимают участия в ковалентной связи, 5f-орбитали – принимают.
3. Легкие актиниды похожи на d-металлы с тем же числом валентных электронов: образуют устойчивые комплексы и проявляют высокие степени окисления.

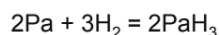
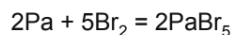
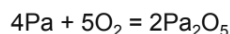
Свойства металлов.

1. Хорошо изучены свойства металлов от Ac до Cm. Химия Lr почти не исследована.
2. Наиболее подробно изучена химия тория и урана.
3. Все металлы серебристые, темнеют на воздухе. Некоторые покрываются пленкой, но абсолютно все нерастворимы в воде как сам актиний. Наиболее устойчив к коррозии протактиний.
4. Для всех металлов известно много полиморфных модификаций.

5. Все металлы относительно плохо проводят электрический ток и тепло. К примеру, электропроводность меди в 1000 раз выше, чем у любого металла данной группы.
6. Это активные металлы, которые растворяются в кислотах, но устойчивы к действию щелочей.
7. Растворение в кислотах происходит по-разному, но всегда образуется вещество с самой низкой степенью окисления из возможных устойчивых. Только актиний растворяется в воде:

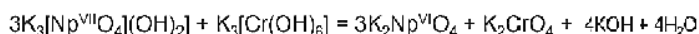


8. Протактиний – самый неактивный металл, не реагирует с разбавленными кислотами:



При комнатной температуре он не реагирует с кислородом, для получения оксида нужно нагревание.

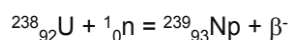
9. Максимальная степень окисления наиболее устойчива для Np (+7)



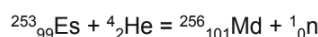
Получение актинидов.

Только торий и уран получают из минералов, остальные элементы – путем ядерного синтеза:

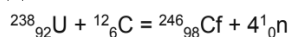
- 1) бомбардировка нейтронами:



- 2) бомбардировка α -частицами:



- 3) бомбардировка ядрами углерода:



Торий распространен так же, как и свинец (0,0001 мас.%). Основные минералы: монацит $(\text{Ln,Th})\text{PO}_4$, торит $\text{Th}(\text{SiO}_4)_2$.

Получение тория:

- 1) из монацитового песка с помощью серной кислоты получают смесь сульфатов тория и лантана;
- 2) затем раствором аммиака из сульфата тория получают $\text{Th}(\text{OH})_2\text{SO}_4$;
- 3) после этого щелочью получают гидроксид тория;
- 4) полученный гидроксид соляной кислотой переводят в ThCl_4 , а из него – чистый торий восстанавливают кальцием.

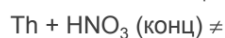
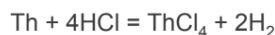
Получение урана.

Урана в земной коре в 2 раза меньше, чем тория. Основные минералы – карнотит ($K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$) и урановая смолка (U_3O_8). Получение в виде химических реакций можно представить так:

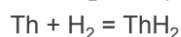
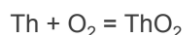
- 1) $U_3O_8 \xrightarrow{Na_2CO_3 + O_2} Na_4[UO_2(CO_3)_3]$;
- 2) $Na_4[UO_2(CO_3)_3] \xrightarrow{1) H_2SO_4 \quad 2) NH_3} (NH_4)_2U_2O_7$;
- 3) $(NH_4)_2U_2O_7 \xrightarrow{t^\circ} UO_2 \xrightarrow{HF} UF_4$;
- 4) $UF_4 + 2Mg = 2MgF_2 + U$.

Химия тория.

1. Реагирует с кислотами:



2. Реагирует с неметаллами:

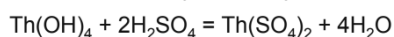
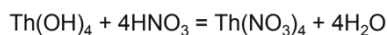
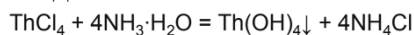


Электроотрицательные неметаллы переводят торий в степень окисления +4.

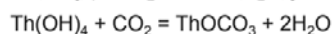
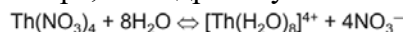
3. Оксид тугоплавкий (т. плавления = 3220°C):



4. Гидроксид не растворим в воде:

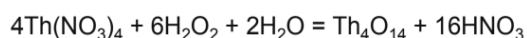


5. Соли Th^{IV} устойчивы в растворе, не гидролизуются:



Вторая реакция происходит во влажном воздухе.

6. Известны пероксиды:



Галогениды тория.

Это очень устойчивые соединения. Они не разлагаются при нагревании и плавятся при очень высоких температурах (другие свойства указаны в таблице ниже – см.Таб.14).

Только фторид нерастворим в воде, появляется осадок, который растворяется в избытке фторидов, растворимых в воде. Минимальное координационное число в комплексе – 7, в основном преобладают числа от 8 и выше (до 20). Устойчивость комплексов тория обеспечивается наличием фторных и кислородных лигандов.

	ThF ₄	ThCl ₄	ThBr ₄	ThI ₄
Цвет	Бесцв.	Бесцв.	Бесцв.	Желтый
Т.пл., °С	1070	770	678	566
Т.кип., °С	1680	920	880	837
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	-482	-285	-227	-160
К.ч. в кристалле	8	8	8	8
Раств. в воде	ПР = 10 ⁻²⁵	Р	Р	Р

Таблица 14. Галогениды тория.

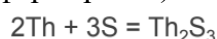
Восстановление тория.

1. Реакции сопропорционирования:



Протекают в вакууме при высоких температурах (700-850°C).

2. Реакции с неметаллами (в атмосфере аргона):



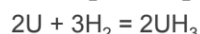
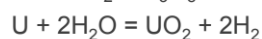
3. Восстановление солей:



Соли Th^{III} устойчивы только в сильно кислой среде.

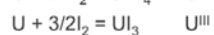
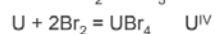
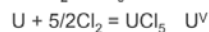
Химия урана.

1. Уран – активный металл:



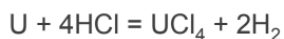
При взаимодействии с кислородом образуется соединение со смешанной валентностью (+4 и +6) – урановая смолка, или черный оксид урана (U₃O₈). Если уран взаимодействует с водой, то он окисляется с поверхности, а если с парами воды при температуре выше 200°C – реакция идет бурно с выделением водорода.

2. Реакции с галогенами:



При движении по ряду галогенов от фтора до йода степень окисления урана уменьшается от +6 до +3.

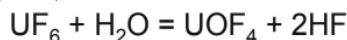
3. Реакции с кислотами:



Если кислота – неокислитель, уран будет в степени +4, если кислота-окислитель, то +6. Причем производное урана +4 похоже на производное тория, то есть катионы этих элементов аналогичны. Катион +6 тория не аналогичен катиону +6 урана, а похож на катион уранила – UO_2 с зарядом 2+.

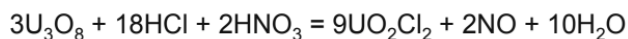
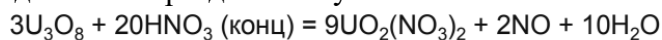
Соединения U (VI).

1. UF_6 – окислитель и фторирующий агент:

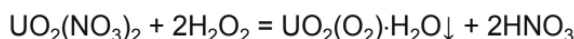


Это одно из самых важных промышленных соединений урана. Летучесть этого производного используется для разделения изотопов урана, в том числе для обогащения 239-м изотопом, который является компонентом атомной бомбы. Фторид устойчив к нагреванию в вакууме, но в целом его реакционная способность очень велика. Он способен реагировать с парами воды, превращаясь в оксофторид UF_4 , который, в свою очередь, способен гидролизаться.

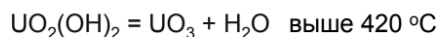
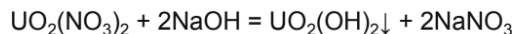
2. Кислородные соединения гораздо более устойчивы:



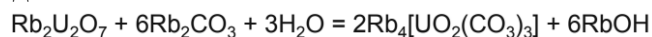
3. Пероксид:



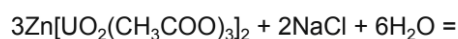
4. Оксид и гидроксид:



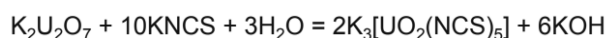
5. Комплексы урана делают его похожим на d-металлы:



желтый, растворим

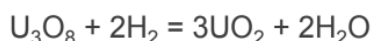
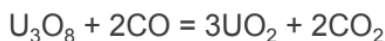


желтый осадок



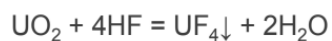
Соединения урана в низких степенях окисления.

Степень окисления +3 весьма устойчива, а +4 и +5 – не устойчива. Получают уран в с.о.+4 обычно восстановлением производных шестивалентного урана или из смешанного оксида:



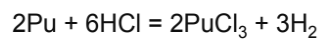
Полученный диоксид имеет темно-коричневую, почти черную окраску, и температуру плавления 2775°C . Характерная особенность этого оксида – растворимость в кислотах с

образованием солей урана 4+, которые уже не требуют наличия дополнительного кислорода:

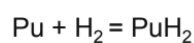
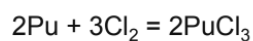
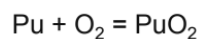


Химия плутония.

Плутоний растворяется в кислотах-неокислителях, но не реагирует с водой и щелочами:



Этот элемент демонстрирует наибольшее разнообразие степеней окисления, самые устойчивые из них +3 и +4



Лекция 19. Методы исследований.

Типы методов исследования.

Характеризация соединений – неотъемлемая часть всех исследований в неорганической химии.

Различают (условно) методы исследования:

- химические (хим. анализ, реакционная способность);
- физические (идентификация индивидуальных соединений и измерение их свойств);
- физико-химические (получение диаграмм «состав-свойство» в системах соединений)

Основная информация, получаемая в ходе использования этих методов:

- 1) состав соединения;
- 2) идентификация соединения и фазовый анализ;
- 3) строение молекул;
- 4) кристаллическая структура соединений;
- 5) строение электронных оболочек и энергия электронов;
- 6) распределение зарядов в молекуле и кристалле;
- 7) особенности химической связи в молекуле и твердом теле;
- 8) динамика атомов и молекул в соединении;
- 9) термодинамические характеристики соединений;
- 10) реакционная способность соединений;
- 11) кинетика образования и распада соединений.

Основные группы методов:

- Химический анализ (кроме титрования включает инструментальные методы анализа);
- Дифракционные методы (рентгенография, нейтронография, электронография);
- Спектральные методы (колебательная спектроскопия (ИК, КР), резонансная спектроскопия (ЯМР, ЯКР, ЭПР, ЯГР), электронная спектроскопия (УФ-вид., ФЭС, РЭС, Оже);
- Термические методы (термография (ДТА, ДТГ), калориметрия (ДСК));
- Микроскопия (электронная (ПЭМВС, АСМ, СЭМ), оптическая);
- Электрофизические и магнитные методы (резистивные измерения, магнетохимия).

Для более полного изучения и описания свойств веществ в химии используется комплексный подход (см. Рис.33).

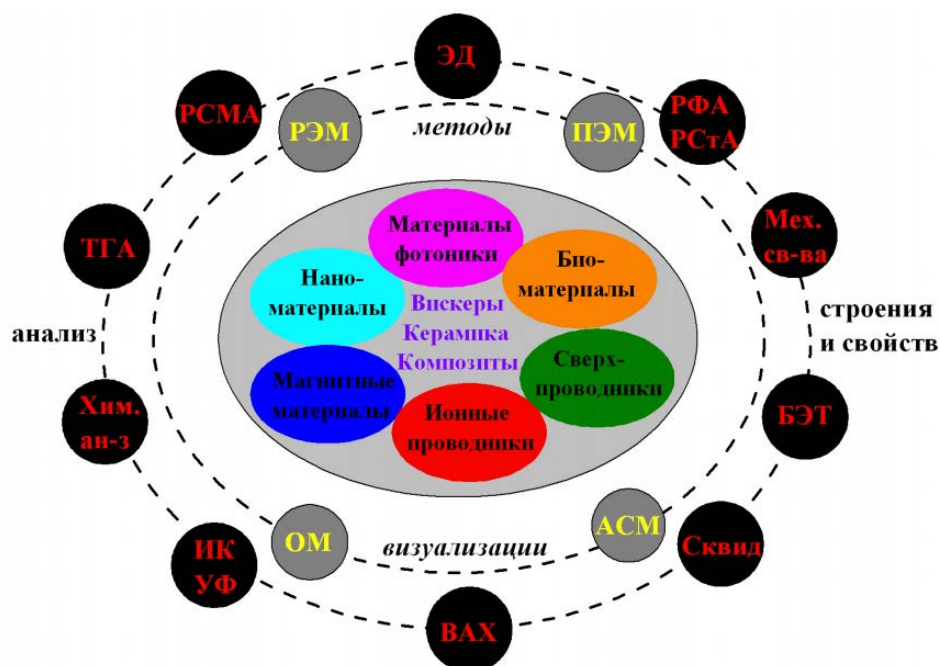


Рис. 33. Комплексный подход к изучению химических соединений.

Методы визуализации: РЭМ – растровая электронная микроскопия, ПЭМ – просвечивающая микроскопия, АСМ – сканирующая зондовая микроскопия, ОМ – оптическая микроскопия.

ВАХ определяет электрохимическую составляющую процесса, Сквид – магнитную, БЭТ – определение площади поверхности, РФА и РСТА – кристаллическая структура, ЭД – электронная дифракция, РСМА – рентгеноспектральный микроанализ, ТГА – термический анализ.

Дифракционные методы.

Это наиболее важные методы при исследовании кристаллических твердых тел. К ним относятся РФА, РСА, РГА. С их помощью можно получить информацию о фазовом составе смеси или продуктов реакции, идентифицировать твердые тела; определить параметры элементарной ячейки, размер частиц и степень аморфизации, кристаллическую структуру твердого тела.

Рентгеновские «лучи» - одно из величайших открытий XIX века. Они образуются при бомбардировке металлической мишени электронами высокой энергии, которые выбивают электроны внутренних оболочек атомов. На место выбитых электронов перемещаются электроны с более удаленных оболочек, испуская при переходе рентгеновские лучи.

Длина волны рентгеновского излучения зависит от природы мишени: в хrome длина волны составляет 0,22909 нм, в железе – 0,19373 нм, в меди – 0,15418 нм, в молибдене – 0,07107 нм, в серебре – 0,05608 нм.

Рентгеновские лучи рассеиваются электронными оболочками атомов. Лучи, рассеянные разными атомами, интерферируют, складываясь или вычитаясь, возникает явление дифракции.

Рентгеновская дифракция крайне полезна для того, чтобы определить порядок упаковки кристаллов в соединении, частично или полностью. При обнаружении кристалла можно уточнить его структуру более подробно с помощью дифрактометра. Устанавливается симметрия и параметры решетки. Зная расположение атомов в решетке, можно установить длины связей, величины валентных углов и др. Существует такая величина, как фактор достоверности, который необходимо учитывать при установлении структуры вещества. По данным рентгеновской дифракции можно составить карту электронной плотности (см. Рис.34):

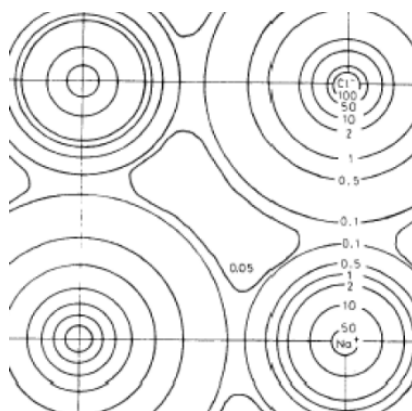


Рис.34. Карта электронной плотности NaCl.

Для изучения магнитных свойств веществ используется дифракция нейтронов. Особенности ее состоят в том, что нейтроны очень дороги, так как требуются реакторы для их получения. В основном данный метод используется для анализа кристаллических структур, содержащих легкие атомы – H, Li, B. При этом, вещества должно быть много (1-1,5 г). В том случае, когда вещества очень мало, может быть использована электронная дифракция.

Спектроскопия.

Система атомов устойчива лишь в определенных состояниях, и эти состояния дискретны. Соответственно, переход между ними квантован и вызывает поглощение или испускание магнитного излучения. Это некое магнитное излучение может быть разных длин волн. Спектр – это набор нескольких состояний с разными длинами волн, набор дискретных переходов на разных частотах. Виды частот указаны на рисунке 35. Соответствие вида спектроскопии и областей спектра подробнее описано в таблице 15.

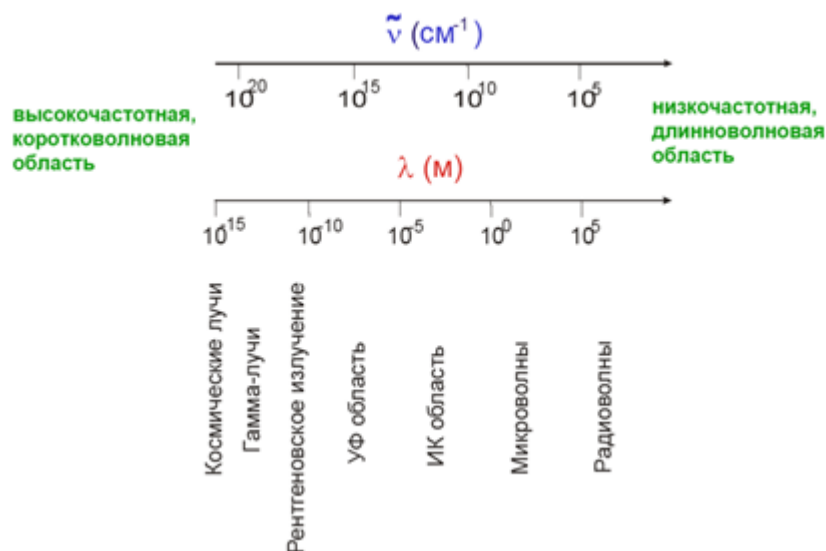


Рис.35. Шкала частот.

Шкала / спектр	гамма-лучи	Х-лучи	УФ область	видимый свет	ИК область	микро-волны	радиоволны
частота, Гц	$10^{20}-10^{18}$	$10^{18}-10^{17}$	$10^{17}-10^{15}$	10^{14}	$10^{13}-10^{12}$	$10^{12}-10^9$	10^9-10^7
волновое число, см^{-1}	$10^{10}-10^8$	10^8-10^7	10^7-10^5	10^4	10^3-10^2	10^2-10^{-1}	$10^{-1}-10^{-3}$
длина волны, см	$10^{-10}-10^{-8}$	$10^{-8}-10^{-7}$	$10^{-7}-10^{-5}$	10^{-4}	$10^{-3}-10^{-2}$	$10^{-2}-10^1$	10^1-10^3
энергия, эВ	10^7-10^5	10^5-10^3	10^3-10^1	1	$10^{-1}-10^{-2}$	$10^{-2}-10^{-5}$	$10^{-6}-10^{-7}$
спектроскопия	ЯГР	РФЭС	УФ-вид.		ИК, КР	ЭПР	ЯМР, ЯКР

Таблица 15. Виды спектроскопии.

УФ-видимая спектроскопия.

Электронные спектры обусловлены переходами между энергетическими уровнями. Для атомов они определяются электронной конфигурацией атомов, для комплексов – электронной конфигурацией центрального атома и его окружением. Электронные переходы в комплексах имеют энергию, соответствующую УФ и видимой областям электромагнитного спектра. Комплексы, поглощающие в видимой области спектра, имеют разную окраску в проходящем и отраженном свете.

Лекция 20. Методы спектроскопии.

Колебательная спектроскопия.

Каждая молекула представляется как набор шариков (атомов) и пружин (связи между ними). Применяется модель гармонического осциллятора: при отклонении от равновесного положения возникает возвращающая сила F :

$$F = -kx,$$

где k – силовая константа, x – параметр смещения

Силовая константа, или жесткость связи, зависит от электронного строения. Для записи спектров требуется частота, она связана с энергией:

$$E \sim h\nu = (h/2\pi) * (k\mu)^{0,5},$$

где μ - эффективная масса.

Колебания проявляются в диапазоне 40 - 4000 см^{-1} , что соответствует инфракрасной области спектра.

Для каждой молекулы есть свой набор колебаний с характеристическими частотами. Их число определяется формулой $3N-6$ или $3N-5$ для линейных молекул. Типичные частоты представлены в таблице 16.

Тип колебания	Диапазон частот	Тип колебания	Диапазон частот
Валентные колебания		Деформационные колебания	
ν (O–H)	3600–3000	δ (O–H), δ (N–H)	1650–1550
ν (C \equiv C), ν (C \equiv N)	2400–2100	δ (C–H)	1450–1250
ν (P–H), ν (C–H)	2250–2100	δ (C–O), δ (C–N)	1300–1000
ν (C=O)	1850–1650	δ (C–H), δ (N–H)	950–800
ν (C=C), ν (N=O),	1750–1600	δ (Si–O), δ (P=O)	700–550
ν (C=N)			
ν (N=N)	1650–1450	δ (S–O)	650–450
ν (Si–O), ν (P=O)	1300–1000		
ν (S–O)	1000–800		
ν (C–Cl)	750–690		

Таблица 16. Типичные частоты колебаний.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

В ЯМР-спектроскопии проявляется взаимодействие ядер с электронами. Причем пригодны те ядра, которые имеют спин $I > 0$, малый квадрупольный момент и большую восприимчивость (произведение чувствительности ядра на распространенность изотопа).

Основной параметр ЯМР-спектра - химический сдвиг:

$$\delta = 10^6 * (v - v_{\text{ref}}) / v_{\text{ref}},$$

где v – наблюдаемая частота в спектре,

v_{ref} – частота стандарта (устанавливается для каждого ядра)

Если $\delta > 0$, то ядро дезэкранировано, если $\delta < 0$ – экранировано.

Расположенные близко друг от друга ядерные спины взаимодействуют. Число и спин взаимодействующих ядер определяют мультиплетность спектра M :

$$M = 2nI + 1$$

Другие спектральные методы.

1. Существует еще ЭСР – спектроскопия электронного спинового резонанса, или электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектр возникает в результате резонансного поглощения электромагнитного излучения неспаренными электронами. Позволяет получать информацию о:

- парамагнитных центрах;
- концентрации парамагнитных примесей;
- особенностях химической связи;
- распределения электронной плотности в кристалле.

2. Мессбауэровская спектроскопия (ЯГР).

Спектр возникает в результате резонансного поглощения без отдачи атомным ядром монохроматического γ -излучения, испускаемого радиоактивным источником.

Позволяет получать информацию о:

- электронной структуре атома в соединении;
- симметрии распределения электронной плотности;
- степени ионности химической связи.

Среди основных мессбауэровских изотопов есть ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{125}Te , ^{151}Eu , ^{191}Ir , ^{197}Au .

3. «Кальмар», или СКВИД. Позволяет изучать магнитные свойства вещества, прибор работает на жидком гелии.

Магнетохимия.

При наличии неспаренного электрона возникает парамагнетизм. Соединения с неспаренными электронами парамагнитны, без них – диамагнитны. Парамагнитные вещества втягиваются магнитным полем, а диамагнитные выталкиваются. В веществе, помещенном в магнитное поле напряженностью H , развивается намагниченность $M = \chi H$, где χ – магнитная восприимчивость. Эта величина мала и отрицательна для диамагнетиков, мала и положительна для парамагнетиков, а также велика и положительна для ферромагнетиков, велика и отрицательна для сверхпроводников.

Магнитную восприимчивость можно измерить с помощью весов Фарадея (см.Рис.36):

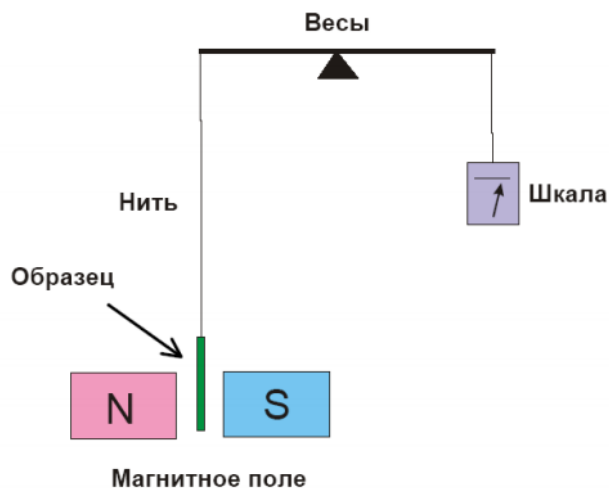


Рис.36. Схема измерения магнитной восприимчивости.

Для d-металлов эта величина предсказуема и рассчитывается по формуле:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} = 4\sqrt{S(S+1)},$$

где n – число неспаренных электронов, S – суммарный спин.

Магнетохимия – очень важный метод для анализа того, что происходит в твердом теле.

На рисунке 37 черными стрелками изображены спины: в парамагнетике имеется некое случайное положение спинов, антипараллельное расположение наблюдается у антиферромагнетиков.



Рис.37. Магнитные материалы.

Петля гистерезиса.

В начальном моменте, когда вы начинаете увеличивать магнитное поле в веществе (см. график на Рис.38), есть домены для ферромагнетика. При увеличении внешнего

магнитного поля вырастает объем доменов, которые содержат спины, направленные по полю (они самые выгодные). В больших полях весь кусок вещества превращается в один домен с одним большим магнитным моментом.

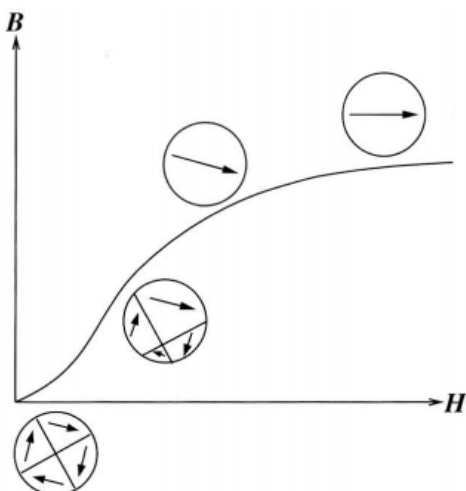


Рис.38. Изменение доменной структуры в процессе намагничивания ферромагнитного материала.

При уменьшении поля до нуля, начальное состояние не возвращается обратно. Лишь дополнительное противоположное приводит к выравниванию объемов всех доменных областей с разной ориентацией, и тогда суммарный магнитный момент обращается в 0 (см. Рис.39).



Рис.39. Петля гистерезиса и основные параметры магнитных материалов.

Если размер частичек, которые помещаются в магнитное поле, будет уменьшаться, то настанет некая величина, при которой существование доменной стенки будет невыгодно. Тогда получатся монодоменные частицы, которые показаны на рисунке 40:

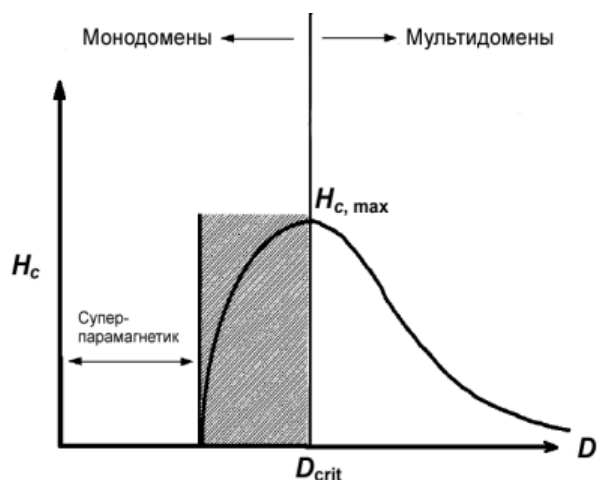


Рис.40. Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц.

Закрашенная область – суперпарамагнитна, в ней частицы монодоменные, но магнитный момент уменьшается вследствие уменьшения размера.

Термопары.

В металле существует много электронов, обладающих определенной средней энергией, которая зависит от типа металла. Если сочленить два различных металла вместе, то создастся перепад этих энергий. В итоге получается ЭДС, которая зависит от температуры.

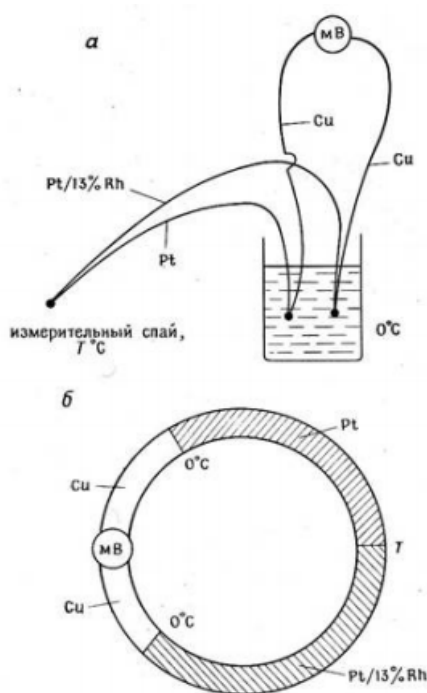


Рис.41. а – термопары, б – схема цепи с термопарой.

В обоих контактах (измерительный и холодный спаи) возникает как ЭДС Пельтье, так и ЭДС Томсона (различны температуры и температурные градиенты). Результирующая по всему контуру ЭДС равно их алгебраической сумме и, как правило, отлична от 0. В результате по контуру будет идти ток, зависящий от разности температур спаев (эффект Зеебека).

Микроскопия.

Зондовая микроскопия позволяет изучать различные платформы взаимодействия зонда с поверхностью. Грубо говоря, в зависимости от модификации зонда, он может измерять не только шероховатости, но и определять магнитную структуру поверхности.

В 1981 году был создан первый прибор для сканирующей туннельной микроскопии. Этот метод позволяет изучить небольшие объекты на поверхности. Смысл данного метода в том, что когда вы подводите узко заточенный зонд к поверхности, то при ее сканировании на определённой (очень небольшой) высоте можно увидеть, что туннельный ток между зондом и поверхностью образца будет меняться (в зависимости от величины шероховатости) (см.Рис.42).

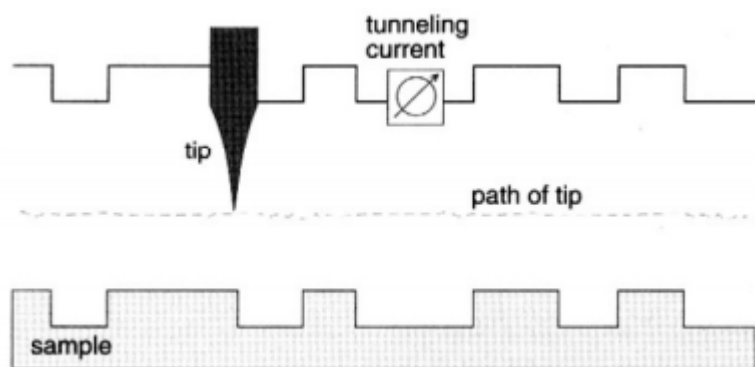


Рис.42. Сканирующая туннельная микроскопия.

Зонды могут представлять собой алмазные усы или тонкую вольфрамовую нить.

Атомно-силовая микроскопия также подразумевает наличие зондов, которые взаимодействуют с поверхностью не по площади, а точечно. Для сканирования поверхности используется нанопозиционирующее устройство из специальной керамики в виде трубки. Оптическая схема, позволяющая детектировать малые смещения, связана с тем, что мы имеем большой оптический ход лазерного пучка (см.Ри.49). При модифицировании зонда специальным покрытием (Ni, Co, Cr) мы получаем возможность дополнительного притяжения зонда к магнитным структурам, которые могут существовать на поверхности.

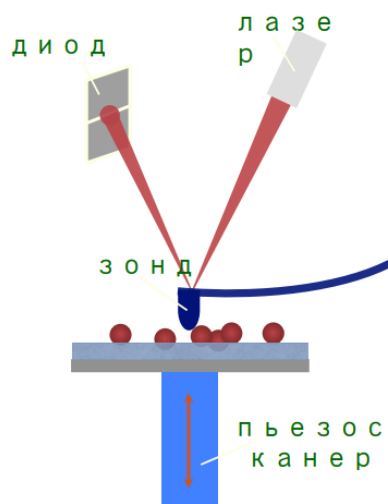


Рис.43. Атомно-силовая микроскопия.

АСМ (или сканирующая зондовая микроскопия) относится к метрологическим методам исследования, которые позволяют измерять размеры молекул или частиц.

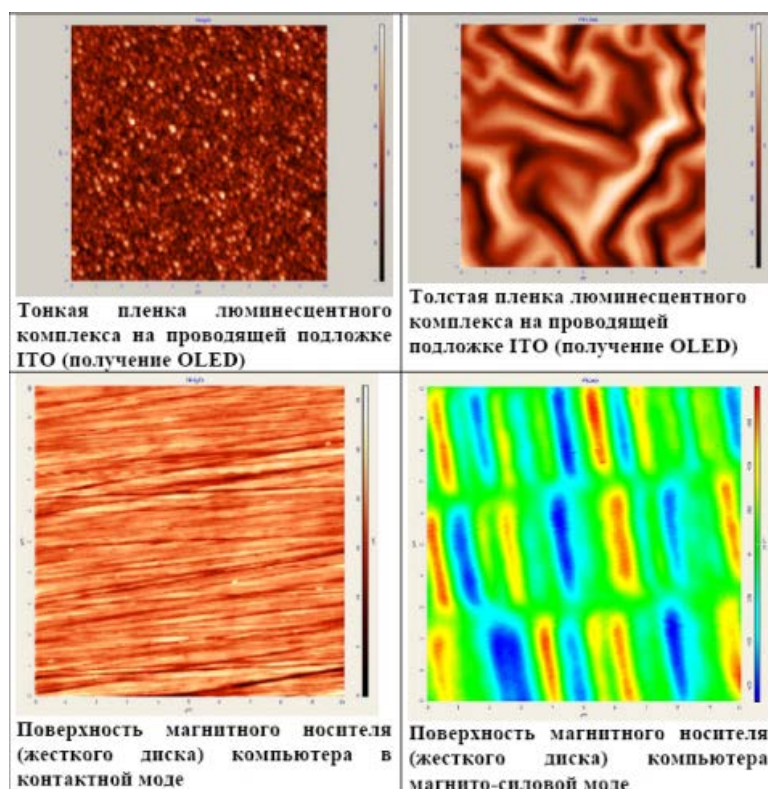


Рис.44. Примеры изображений

Лекция 21. Химия твердого тела.

Химия твердого тела включает в себя множество разделов химии: неорганическую, органическую, аналитическую, физическую и др. Главной задачей является предсказание возможного направления реакций и конечного результата химического взаимодействия. Основными объектами изучения служат:

- структурные дефекты;
- гетерофазные реакции, фазовые переходы;
- состав – структура – микроструктура – свойства;
- конструкционные, функциональные материалы (проводники, изоляторы, полупроводники, сверхпроводники, суперионные проводники, ферромагнетики, колоссальная магнеторезистивность, светоизлучающие элементы, биоматериалы, катализаторы, фотонные кристаллы и т.д.)

Определения:

- 1) элемент – совокупность атомов.
- 2) вещество – соединение химических элементов определенного состава.
- 3) фаза – совокупности всех гомогенных частей гетерогенной системы с постоянным составом и свойствами, отделенной от других частей системы межфазными границами.
- 4) материал – вещество, обладающее свойствами, которые определяют то или иное его практическое применение.
- 5) дефекты – нарушения периодичности кристаллической структуры. Помимо статических дефектов существуют отклонения от идеальной решетки другого рода, связанные с тепловыми колебаниями частиц, составляющих решетку (динамические дефекты).

Лишь в гипотетическом, абсолютно химически чистом идеальном кристалле существует бесконечная решетка из строго периодически расположенных в пространстве атомов, которые находятся в покое в своих равновесных положениях. Совершенный кристалл – кристалл, в котором (дополнительно) существуют термические колебания атомов. Реальный кристалл ограничен гранями и содержит точечные и протяженные дефекты.

Полупроводники (кремний, германий и др.) требуют наличия дефектов в своей структуре, так как они задают их конечные свойства. Например, чистый кремний не очень нужен для микроэлектроники, солнечных батарей, но в легированном состоянии он гораздо полезнее (при вводе примесей повышается концентрация положительных и отрицательных носителей зарядов – дырок и электронов). При внесении фосфора кремний превращается в проводник р-типа, а при введении бора – в проводник n-типа. Получение этих типов кремния сводится к использованию метода Чохральского (см. Рис.45).

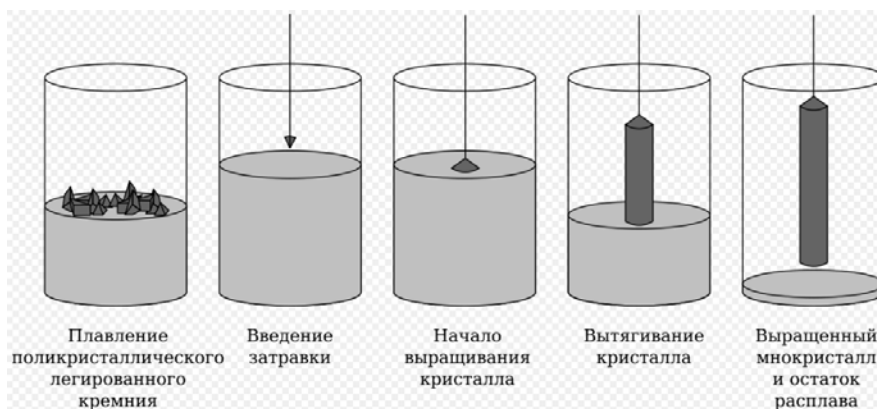


Рис.45. Схема метода выращивания кристаллов.

Этот же кремний можно получить и другим методом, но совершенно в другой форме. На подложку помещается некое вещество (например, золото), напыляется на кремний, при небольшом нагревании слой золота скатывается в маленькие шарики, сверху пропускается разлагающийся силан, и через эти капли растёт кристалл. Так получают иглы для атомно-силовой микроскопии.

Ещё один класс материалов, которые требуют специальной кристаллической решетки, это люминофоры. Эти вещества используются для запасаения световой энергии и для её переизлучения (конвертеры электромагнитного излучения). Фотолюминесценция – под действием фотонов. По длительности свечения она может быть флуоресценцией (время высвечивания меньше 10^{-8} с) и фосфоресценцией (нарушение мультиплетности, светится минуты и часы). В лампах дневного света используются люминофоры на основе ZnS: стандартная матрица, которая активирована серебром (голубой люминофор), кобальтом (зеленый), марганцем (желтый). Смешение этих люминофоров даёт возможность создать лампы той или иной степени холодности или теплоты. Возбуждение происходит ультрафиолетом (см. Рис.46)

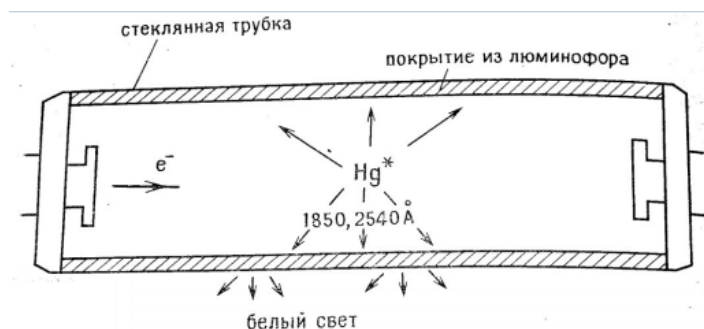


Рис.46. Схема устройства люминесцентной лампы.

«Нобелевский» класс материалов, который указывает на важность примесей в веществе – это лазеры. Расшифровка LASER – усиление света стимулированным испусканием излучения. Должно быть оптимальное количество активных центров, которые могут поглощать свет, и, возбуждаясь, потом возвращать его обратно. Эти центры могут

пребывать в длительно возбужденном состоянии. Данные свойства используются в 3D-лазерной графике, в медицине, при создании подслушивающих устройств.

Еще один класс – твердые электролиты. В отличие от жидких, они представляют собой вещества, промежуточные по структуре и свойствам между нормальными кристаллическими твердыми телами с регулярной трехмерной структурой, построенной из «неподвижных» атомов или ионов, и жидкими электролитами, не имеющими регулярной структуры, но обладающими подвижными ионами.

Биомиметика — это очень важная область химии твердого тела, которая находится на стыке неорганики и собственно биологии. Можно искусственно получать поликристаллические твердые тела. Часто применяется в медицине, например, в травматологии (замена сустава).

Процессы, характерные для химии твердого тела.

Общая идеология получения новых фаз, которая кристаллически связана с существованием не только линии ликвидуса (линия разделения насыщенного и ненасыщенного раствора). Кроме нее есть область между сплошной и пунктирной линией (см. Рис.47) – метастабильная область:

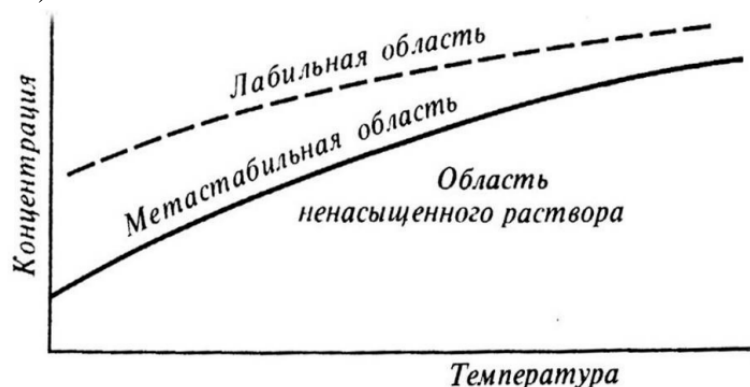


Рис.47. График зависимости концентрации от температуры.

В этой области можно долгое время иметь раствор с концентрацией, которая выше, чем равновесная. Но если этот раствор переохладить или пересытить каким-то образом, можно попасть в лабильную область, где начнется образование новой фазы. В метастабильной области работают все процессы получения кристаллов.

Помол-формирование-спекание. Это процесс используется при изготовлении керамики. Планетарная мельница с мелкими шариками внутри дробит твердое тело на куски (см. Рис.48)

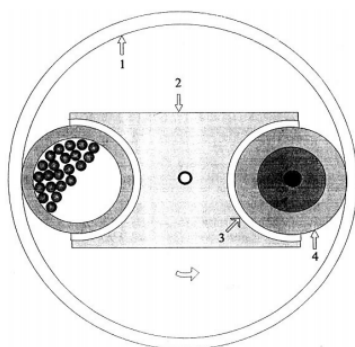


Рис. 48. Мельница планетарного типа.

Химия твердого тела неотъемлемым образом связана с растворными методами, мокрой и мягкой химией. Если брать методы, основанные на воде, это: замораживание, сублимация, перевод жидкости в пар, т.е. быстрое испарение растворителя, сверхкритическое состояние, при котором пропадает интерфейс между жидкостью и газом (тогда мы получаем газ со свойствами жидкости).

Сублимационная сушка. В пищевой промышленности данный метод используется при изготовлении растворимого кофе, аспирина, высушенного мяса и т.д. Схема процесса представлена ниже (см.Рис.49).

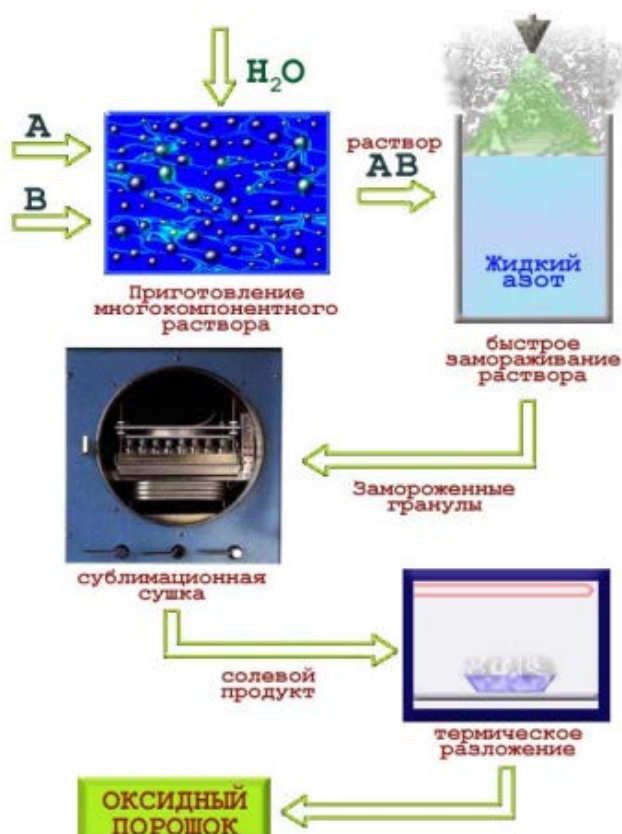


Рис.49. Схема криохимической технологии.

Золь-гель метод: изначально берется раствор металлов, в котором происходит образование хелатных комплексов металлов с многофункциональными органическими кислотами. Затем происходит реакция полимеризации с многоатомными спиртами, термическое разложение, которое приводит к получению нужного материала. Существует много вариаций данного метода, но основная идея – образовать резиноподобную субстанцию, которая не расслаивается на компоненты-составляющие.

Лекция 22. Нанотехнологии и наноматериалы.

Все, что имеет размер меньше 100 нм, можно отнести к области «нано». Если классифицировать эту область науки, то она будет относиться к коллоидной химии, которая, в свою очередь, принадлежит разделу физической химии. Но на самом деле наносистемы хорошо создаются химиками-неорганиками.

Ясно, что, когда мы имеем дело с дисперсным состоянием вещества, мы получаем поверхность, которая содержит атом в неправильной координации. Здесь нельзя не упомянуть катализ (см. Рис.50). Слева – нитрогеназа – фермент, который существует в клубеньках бобовых. В верхней части рисунка – предполагаемая структура Fe_4S_4 теров и MoFe -кофактора.

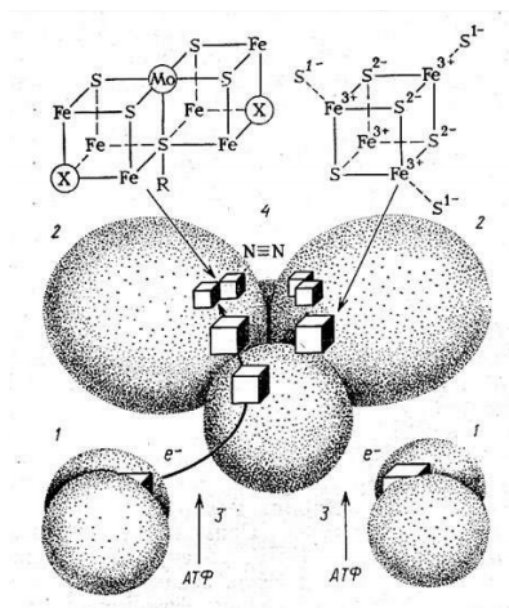


Рис.50. Модель фермента нитрогеназы: 1 – Fe-белок, 2 – MoFe-белок, 3 – АТФазный центр, 4 – субсвязывающий центр.

«Нанобио» - область создания новых биосовместимых материалов с нетоксичной защитной оболочкой для медицинской диагностики, программируемой доставки лекарств и лечения онкологических заболеваний. Частицы нано-размера могут проникать в капилляры и клетки, обеспечивая точечную доставку необходимого вещества. Частицы неорганических материалов при этом можно сделать нетоксичными, причем свойства этих частиц будут зависеть от состояния поверхности. Если сделать оболочку из, например, полиэтиленгликоля, она не будет взаимодействовать с белками и клетками крови, что позволит распространить вещество в такой капсуле по кровеносной системе. Наночастицы обладают также магнитными и оптическими свойствами. Магнитные наночастицы используют для локального разогрева очага онкологического заболевания.

Наноматериалы также используются в микроэлектронике (при изготовлении флешек) и даже при строительстве самолетов. Использование углеродных нанотрубок в порошковой металлургии позволяет создать более легкие и прочные материалы (легкие, как алюминий, и прочные, как сталь).

Основные характеристики наночастиц, структур и материалов:

- размер;
- соотношение поверхность/объем;
- избыточная поверхностная энергия;
- отсутствие дефектов;
- квантовые эффекты;
- туннелирование между частицами;
- эффекты «близости».

Нанотехнологии – совокупность методов и приемов, применяемых при изучении, проектировании, производстве и использовании структур, устройств и систем, включающих целенаправленный контроль и модификацию формы, размера, интеграции и взаимодействия составляющих их наномасштабных элементов (1-100 нм) для получения объектов с новыми химическими, физическими и биологическими свойствами.

«Наноуровень» структуры (1-100 нм) существует всегда, и если он предопределяет свойства материала, то говорят о «наноматериале».



Рис.51. Взаимосвязи характеристик наноматериалов.

Имеется какое-либо вещество с определенными характеристиками: магнетизмом, проводимостью, люминесценцией и т.д. Если уменьшать размер, то будет сказываться размерный эффект, и мы получим некие квантовые эффекты. Если уменьшать или изменять размерность, то есть вещество можно получить в виде точек, частицы – в виде палочек, одномерных объектов – в виде слоев, это создаст возможность анизотропии. Из

таких элементов за счет обычной самосборки можно получать разные наноструктуры. Получается, свойства объемной фазы модифицируются за счет размерности и условий самосборки, которые дают сложную структуру.

Процесс формирования наноструктур по принципу «сверху-вниз» предусматривает обработку макромасштабного объекта или структуры и постепенное уменьшение их размеров, вплоть до получения изделий с нанометровыми параметрами. Технология «снизу-вверх» заключается в том, что при создании наноструктур набирают и выстраивают отдельные атомы и молекулы в упорядоченную структуру.

Основные методы синтеза ультрадисперсных материалов «снизу-вверх»:

- получение кластеров (сборка);
- самосборка;
- нанореакторы (нанотрубки, мезопористые матрицы (1D), слоистые двойные гидроксиды, глины (2D), цеолиты (3D)), темплаты.

Физические методы осаждения: лазерное напыление, молекулярные пучки, магнетронное напыление и др. Основные требования:

- высокий вакуум;
- высокий расход энергии;
- сложность и дороговизна оборудования;
- высокие пересыщения и плохая ростовая морфология (в ряде случаев);
- ограниченная возможность масштабирования технологии и непрерывного осуществления процесса.

Химики используют химическое разложение летучих соединений (позволяет получать тонкие пленки).

Наноалмаз. Обычный алмаз – это sp^3 –углерод, который образует кубическую решетку из ковалентных связей. Наноалмаз – это икосаэдр из трех оболочек, вставленных друг в друга (см. Рис.52).

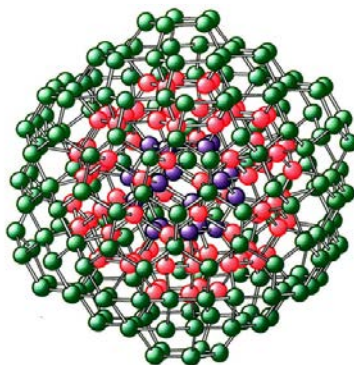


Рис.52. Структура наноалмаза.

Это кластерная структура, более плотная по упаковке, реализуется при размерах углерода меньше 5 нм. Здесь большое влияние имеет размерный фактор, о котором говорилось выше, так как переход в состояние больше 5 нм будет представлять уже обычную структуру классического алмаза. Наноалмазы можно получать за счет взрыва,

но основная проблема – в их очистке. Они не токсичны для организма и часто рассматриваются как частицы для доставки лекарств (как, например, и кремний).

Если такие частицы внедрить в живой объект (например, в опухоль), а затем облучить красным лазером, квантовые точки поглотят это излучение. Затем эти точки сгенерируют дырку и превратят кислород в его синглетную форму. Синглетные формы кислорода – активные формы кислорода, которые по своей активности не уступают супероксиду, то есть это очень хороший окислитель. Соответственно, он запускает программу самоубийства клеток (в данном случае опухолевых) – апоптоз или некроз (в зависимости от дозы излучения и концентрации квантовых точек). Таким образом можно уменьшить размеры и даже предотвратить развитие раковой опухоли – это называется фотодинамической терапией.

Важный этап в создании наноматериала – сборка периодической структуры. Необходимо поставить системные условия для самосборки и самоорганизации структуры. Самоорганизация сложнее, в ней принимают участие химические факторы и внешние поля.

Самосборка – это процесс образования упорядоченной надмолекулярной структуры или среды, в котором практически в неизменном виде принимают участие только компоненты (элементы) исходной структуры, аддитивно составляющие или «собирающие», как части целого, результирующую сложную структуру. Основные методы самосборки – послойная сборка, метод Лэнгмюра-Блоджетт, мягкая литография. Самоорганизация может быть использована как механизм создания сложных «шаблонов», процессов и структур на более высоком иерархическом уровне организации, чем тот, что наблюдался в исходной системе, за счет многочисленных и многовариантных взаимодействий компонент на низких уровнях, на которых существуют свои локальные законы взаимодействия, отличные от коллективных законов поведения самой упорядочивающейся системы. Для процессов самоорганизации характерны различные по масштабу энергий взаимодействия, а также существование ограничений степеней свободы системы на нескольких различных уровнях ее организации.

Основные методы синтеза дисперсных материалов «сверху-вниз»:

- помол;
- физические и химические методы осаждения из газовой фазы;
- пиролиз (сажа, фуллерены, УНТ), механо-, электро-, криодиспергирование;
- методы химической гомогенизации (молекулярное смешение), золь-гель (трехмерные структуры);
- получение наночастиц в конденсированных средах;
- литография.

Основные методы «мокрой и мягкой» химии:

- соосаждение;
- золь-гель метод;
- пиролиз аэрозолей;

- сольвотермальная обработка;
- криохимическая технология.

Лекция 23. Бионеорганическая химия.

Этот раздел химии находится на стыке биохимии и биофизики. Предметом изучения является:

- Исследование роли «неорганических» элементов (в основном, металлов) в живых организмах и окружающей среде;
- Изучение окислительно – восстановительных и ферментативных процессов с участием «неорганических» элементов;
- Получение биологически – активных соединений, лекарств, биоматериалов.

Бионеорганическая химия помогает понять важные процессы, происходящие в живых организмах, с позиций неорганической химии. Прагматической целью бионеорганической химии является получение биологически активных веществ, таких как лекарства, биоматериалы, витамины и т.д.

Элементорганическая химия – органическая химия + химия неорганических элементов (обычно переходных), в частности, металлов. Присутствие металлов можно классифицировать по трем признакам:

- 1) по биологическому действию;
- 2) по применению;
- 3) по содержанию (г/70кг) (см.Таб.17).

Ca	~1000 g	Fe	~4.5 g	Sn	~20 mg	Co	~3 mg
K	~140 g	Zn	~2.3 g	Cr	~14 mg	Ni	~1 mg
Na	~100 g	Cu	~72 mg	Mn	~12 mg		
Mg	~25 g	V	~20 mg	Mo	~5 mg		

Таблица 17. Содержание некоторых металлов в организме человека (г/70 кг)

Особенности свойств металлов:

- широкие возможности проведения редокс-процессов (разные степени окисления, перенос электронов);
- формирование координационных соединений;
- формирование сложных кластерных группировок;
- формирование ионных соединений, в том числе малорастворимых (фосфаты, карбонаты).

В живом организме металлы могут выполнять различные функции: Са содержится в костном скелете, принимает участие в ферментативных реакциях; Zn, Мо, Со – ферментативные реакции; К, Na – контроль клеточного потенциала, передача нервных импульсов; Mg – фотосинтез; Fe (Cu, V) – процессы окисления – восстановления, дыхание.

Такая область науки, как биомиметика занимается не только изучением связей неорганики с органикой в живых организмах, но и предоставляет возможности попыток

создания искусственных структур, имитирующих деятельность каких-либо тканей организма.

Примером формирования кластерной группировки может служить фермент нитрогеназа, о которой упоминалось ранее (см.Рис.50). Этот фермент содержит молибден, железо и серу. Основной активный центр занимает очень малый объем (см.Рис.53), но обойтись без биополимеров здесь не получится. Расположение атомов, скоординированных молекулами газообразного азота, который расщепляется в ходе гидролиза при помощи энергии АТФ, контролируется как раз белковыми молекулами.

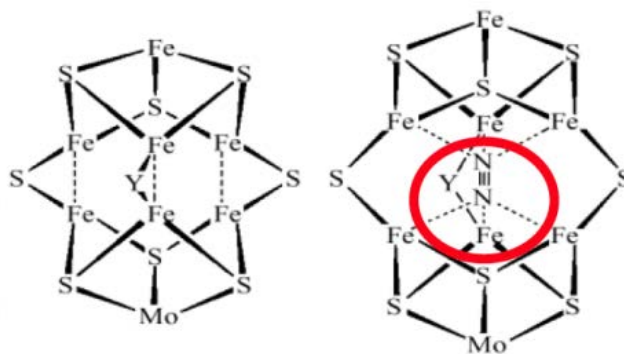


Рис.53. Fe-Мо-кофактор нитрогеназы.

Цинк, в отличие от железа, меди и других переходных элементов, формально даже не может считаться переходным, потому что имеет конфигурацию d-10 и не особо меняет свою степень окисления. Но у него есть очень важное свойство: он легко участвует в реакциях, где есть полярные молекулы воды, CO и т.д. У нас в организме цинка много ($2,4 \cdot 10^{-3}\%$), он участвует в формировании важных для нашего организма гормонов. Ниже на рисунке 60 показаны две характерные реакции, протекающие в человеческом организме.

Карбоангидраза содержится в эритроцитах крови человека (1 г / 1л). Наличие этого фермента дает организму возможность освобождаться от избытка CO_2 . Цинк оказывает влияние на активность половых и гонадотропных гормонов гипофиза. Цинк входит в состав кристаллического инсулина. Цинк увеличивает активность ферментов: фосфатаз кишечной и костной, катализирующих гидролиз. Тесная связь цинка с гормонами и ферментами объясняет его влияние на углеводный, жировой и белковый обмен веществ, на окислительно-восстановительные процессы, на синтетическую способность печени. Цинк обладает липотропным эффектом, т.е. способствует повышению интенсивности распада жиров, что проявляется уменьшением содержания жира в печени. Суточная потребность составляет 12-16мг для взрослых. Наиболее богаты цинком дрожжи, пшеничные, рисовые и ржаные отруби, зерна злаков и бобовых, какао, грибы (130- 200 мг на 1 кг сухого вещества). В луке – 100,0 мг, в картофеле -11,3 мг. При дефиците цинка наблюдается задержка роста, перевозбуждение нервной системы и быстрое утомление. Недостаточность цинка приводит к бесплодию.

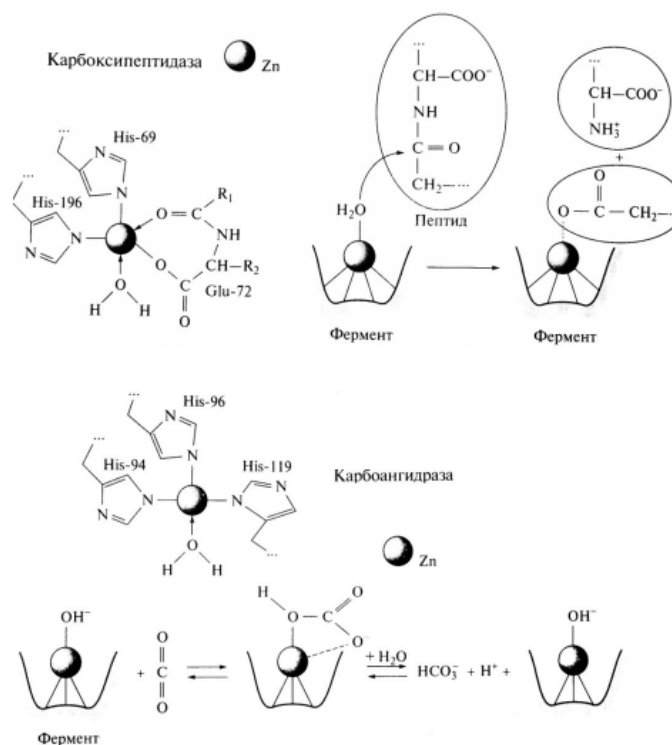


Рис.54. Цинк в составе ферментов.

Na-K насос. Натрий и калий считаются макроэлементами и выполняют важную роль в межклеточных контактах (см.Рис.55).

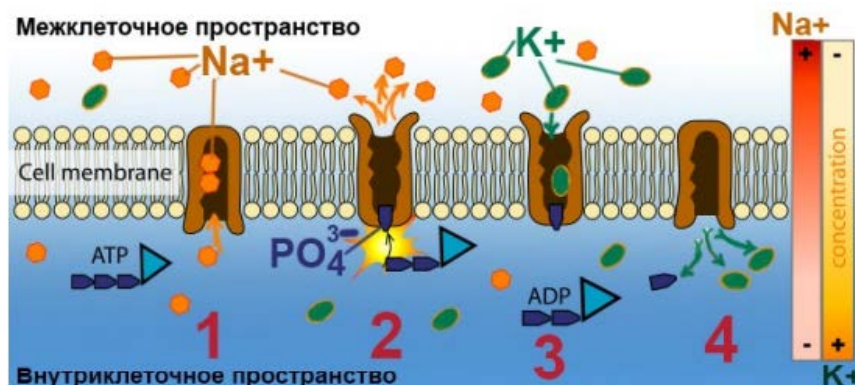


Рис.55. Устройство Na-K насоса.

1. “Ворота” натрий-калиевого канала открыты только с внутренней стороны мембраны, и туда заходят 3 Na⁺.
2. Отщепление от конца молекулы АТФ одной фосфатной группы PO₄³⁻, расход энергии на перенос Na⁺ во внешнее пространство.
3. Когда канал открывается для того, чтобы Na⁺ вышел наружу, он остается открытым, и в него попадают два иона K⁺ – их притягивают отрицательные заряды белков изнутри.

4. Присутствие ионов калия теперь в свою очередь воздействует на канал так, что внешние “ворота” закрываются, а внутренние открываются, и K^+ поступают во внутреннюю среду нейрона, внутренний положительный заряд клеточной мембраны снижается, а внешний – увеличивается.

Гемоцианин – дыхательный пигмент гемолимфы некоторых беспозвоночных животных, обеспечивающий транспорт кислорода в организме (обратимое присоединение кислорода с образованием пероксокомплекса меди (I)), голубая кровь. По химической природе – медьсодержащий белок (0,1-0,3 масс.% меди) (см.Рис.56).

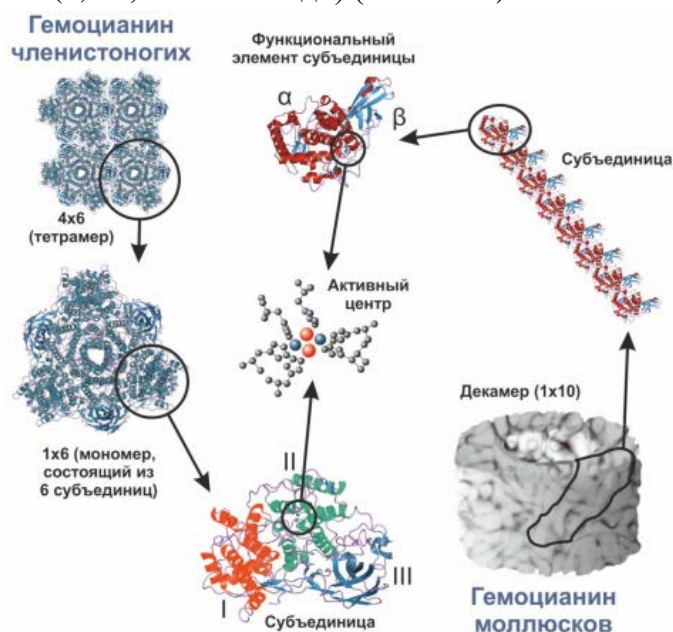


Рис.56. Гемоцианины беспозвоночных.

Ферритин - белок, в форме которого в основном запасается железо в организме. Оно всасывается из пищи и затем переносится трансферрином – специальным белком, который образуется в печени. Он является главным участником метаболизма железа. Известно, что свободные атомы железа токсичны для организма. Благодаря ферритину цитозольные запасы железа поддерживаются в растворимой и нетоксичной форме. Обычный уровень растворимости железа низок: 10–18 М, ферритин увеличивает его до 10–4 М. Именно в форме ферритина депонируется железо (до 30%, хотя расходуется только 0,1%), которое при необходимости расходуется на нужды организма. Ферритин используется в качестве показателя запасов железа в организме, а также для дифференциальной диагностики железодефицитных анемий и анемий при хронических заболеваниях.

Железо депонируется не только в такие белковые структуры, но и активно используются для двух важных процессов. Мы можем найти его в красных кровяных тельцах, входит в состав гема (см.Рис.57). Оно переносит кислород по кровеносной системе, обеспечивая дыхание. Железо в совокупности с другими белковыми комплексами обнаруживается в митохондриях (см.Рис.58).

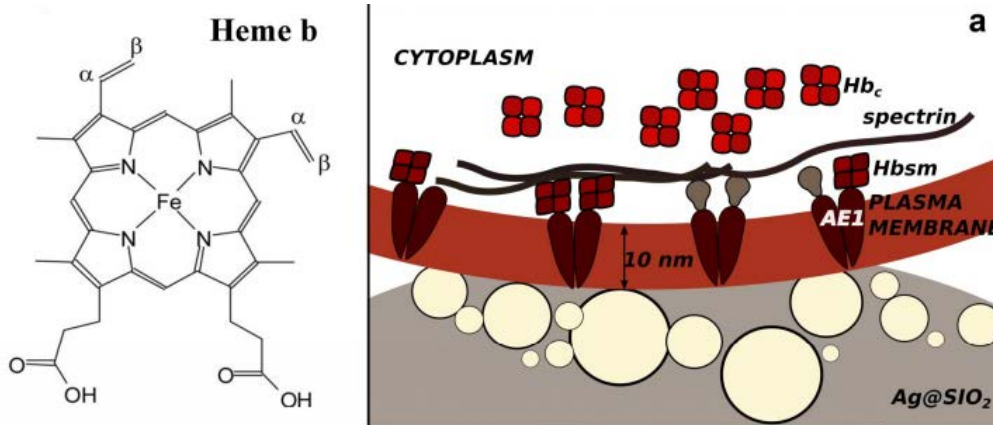


Рис.57. Структура гема b.

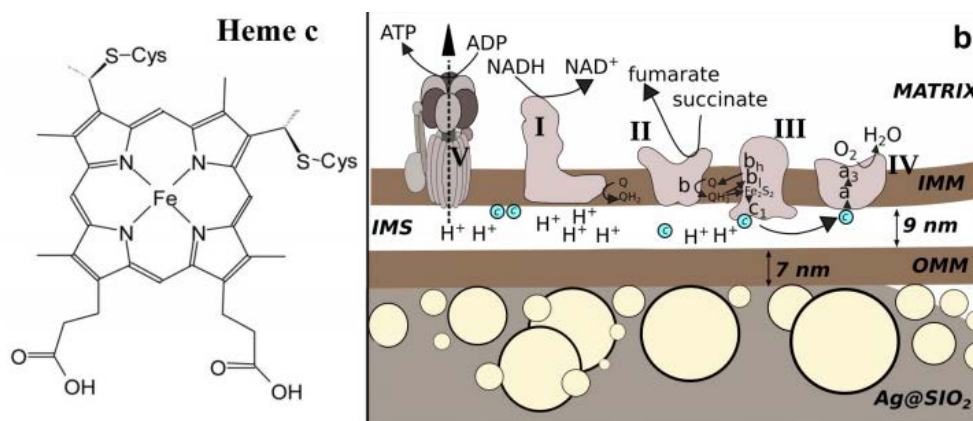


Рис.58. Гем c в митохондриях.

На внутренней мембране митохондрий происходит перенос протонов и синтез молекул АТФ. Цитохромы также участвуют в окислительном фосфорилировании в митохондриях с окислением пирувата, образующимся при первичном окислении углеводом, ведущем к формированию высокоэнергетических молекул (АТФ) (см.Рис.59). На комплексе IV происходит превращение кислорода в воду без образования каких-либо АФК. При этом генерируется водородный потенциал $\Delta\mu\text{H}^+$, с помощью которого комплекс V синтезирует АТФ. Цианистый калий KCN убивает цитохромы, тем самым нарушая работы всей цепи внутренней мембраны митохондрии.

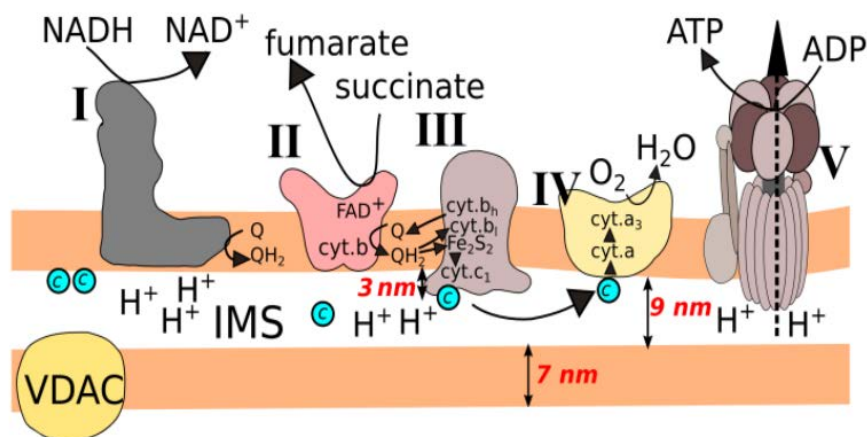


Рис.59. Устройство внутренней мембраны митохондрий.

Кобальт тоже необходим нашему организму. Этот элемент содержится в витамине B12 – кобаламине.(см.Рис.66). Кобаламин – комплекс кобальта с корриноидами, природными порфиринами, содержащими цикл коррина (Д. Кроуфут – Ходжкин, Нобелевская премия по химии 1964 г.). Участвует в изомеризации карбоновых кислот, переносе ионов водорода, метаболизме жиров и пр. При отсутствии витамина B12 возникают анемии и невротические расстройства. При передозировке B12 наблюдаются токсические проявления.

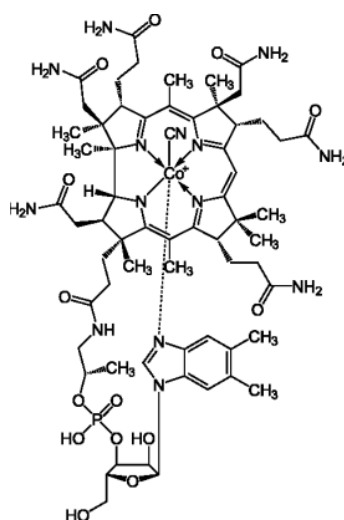


Рис.60. Структурная формула витамина B12.

Магний является очень важным элементом, так как занимает центральное место в молекуле хлорофилла (см.Рис.61). Магний не требует дополнительных лигандов, образует тетрапиррольный комплекс и используется в качестве антенны, который улавливает кванты света.

Марганец тоже участвует в процессах фотосинтеза, а именно, в фоторазложении воды (см.Рис.62).



Рис.61. Фоторазложение воды.

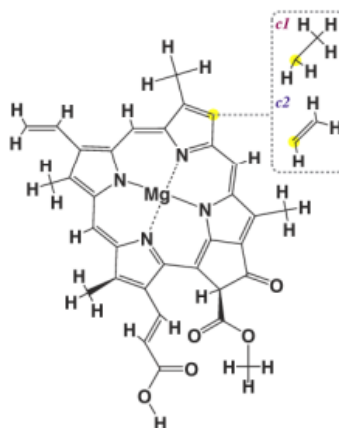


Рис.62. Структурная формула хлорофилла.

Протоны из данной реакции высвобождаются в тилакоид, электроны переносятся к 4 молекулам $P680^+$, от которых передаются фотосистеме II, а кислород выделяется в атмосферу. В таблице 18 показаны все процессы с участием хлорофилла и их результаты.

Процессы	Результаты процессов
I. а) хлорофилл $\xrightarrow{\text{свет}}$ хлорофилл* + e б) e + белки-переносчики \rightarrow на наружную поверхность мембраны тилакоида в) $\text{НАДФ}^+ + 2\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow \text{НАДФ} \cdot \text{H}_2$	Образование $\text{НАДФ} \cdot \text{H}_2$
II. Фотолиз воды $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{свет}} \text{H}^+ + \text{OH}^-$ $\text{H}^+ \rightarrow$ в протонный резервуар тилакоида $\text{OH}^- \rightarrow \text{OH}^- - \text{e} \rightarrow \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ и O_2 ? $\text{e} + \text{хлорофилл}^* \rightarrow \text{хлорофилл}$	O_2 – в атмосферу
III. H^+ протонного резервуара – источник энергии, необходимой АТФ фазе для синтеза АТФ из АДФ + Φ_{H}	Образование АТФ

Таблица 18. Процессы с участием хлорофилла.

Неорганические вещества могут использоваться при фотодинамической терапии, о которой упоминалось ранее. Также в лечении рака хорошим средством могут служить частицы кремния и магнитосомы бактерий. Они вводятся в опухолевые клетки и подвергаются локальной гипертермии, что приводит к уничтожению опухоли.

Металлы и «неорганические» элементы играют важнейшую роль в реализации жизненных процессов у самых различных организмов. Основные химические свойства металлов, которые используются природными процессами – окислительно-восстановительные свойства и способность к образованию сложных координационных соединений, в том числе в составе активных центров ферментов. Дальнейшее развитие бионеорганической химии непосредственно связано с реализацией новых биохимических производств, медицинской

химией и нанохимией, которые направлены на совершенствование здравоохранения и персональную медицину.



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА



teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

