ЛЕКЦИЯ 11

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ d – БЛОКА

Характеристика элементов I-Б группы

Электронная формула этих элементов:

$$(n-1)d^{9}nS^{2}$$

Для стабилизации наблюдается «провал» электрона и электронная формула имеет вид:

$$(n-1)d^{10}nS^{1}$$

Cu	Ag	Au
$...3d^{10}\ 4s^{1}$	$...4d^{10}\ 5s^{1}$	$...\ 5d^{10}\ 6s^{1}$
+1,+2	+1, (+2)	+3

Радиус уменьшается →

Энергия ионизации увеличивается →

Химическая активность уменьшается →

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

$$CuCl + 2NH_3 = [Cu(NH_3)_2]Cl$$

$$Au(OH) + NaOH \rightarrow Na[Au(OH)_4]$$

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Cu, Ag, Au – малоактивные металлы, стоят в ряду напряжения после водорода

Cu, Ag – взаимодействуют с концентрированными кислотами HNO_3, H_2SO_4

Au-растворяется в «царской водке»

$$Au + 4HCl + HNO_3 = H[AuCl_4] + NO + H_2O$$

«золотая кислота»

Биологическая роль d- элементов I Б групп

Гидроксилазы $E + O_2 \rightarrow E\text{-}O^- + [O]$

Оксигеназы

$$[E_1 \times Cu^+] + O_2 \rightarrow E_1 \times Cu^{+2}\begin{matrix} O^- \\ | \\ O^- \end{matrix} + R\text{-}CH_2\text{-}OH \rightarrow$$

$$\rightarrow RCOOH + [E_1 \times Cu^+] + H_2O$$

Биологическая роль d-элементов I-Б группы

СОД (супероксиддисмутаза)

$$[СОД \times Cu^{2+}] + O_2^- \rightarrow [СОД \times Cu^{+}] + O_2$$

$$[СОД \times Cu^{+}] + O_2^- + 2H^+ \rightarrow [СОД \times Cu^{+2}] + H_2O_2$$

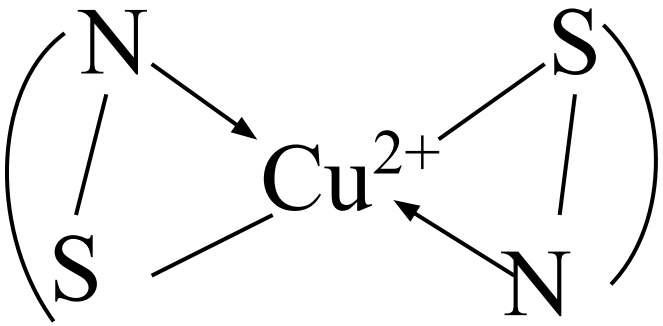
Биологическая роль d-элементов I-Б группы

$$Fe^{+2} + [ЦП \times Cu^{+2}] \rightarrow Fe^{+3} + [ЦП \times Cu^{+}] \xrightarrow{O_2 + 4e^- + 4H^+} 2H_2O$$

$$ЦП + Cu^{+2} \rightarrow [орган \times Cu^{+2}] + ЦП$$

ТОКСИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ИОНОВ Cu^{2+}

$$2H_2N - R_2 - NH - CO - R_1 - SH + Cu^{2+} \rightarrow$$



Электронное строение элементов II-Б группы

$$(n-1)d^{10}\,nS^{2}$$

Общая характеристика d-элементов II-Б группы

Zn	Cd	Hg
$...3d^{10}4s^2$	$...4d^{10}5s^2$	$...5d^{10}4s^2$
+2	+2	+1,+2

радиус уменьшается →

восстановительные свойства уменьшаются →

основные свойства уменьшаются →

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

$$ZnO + 2HCl + 3H_2O = [Zn(H_2O)_4]Cl_2$$

$$ZnO + 2NaOH + H_2O = Na_2[Zn(OH)_4]$$

$$Cd(OH)_2 + 6NH_3 = [Cd(NH_3)_6](OH)_2$$

$$Cd(OH)_2 + 2HCl = CdCl_2 + 2H_2O$$

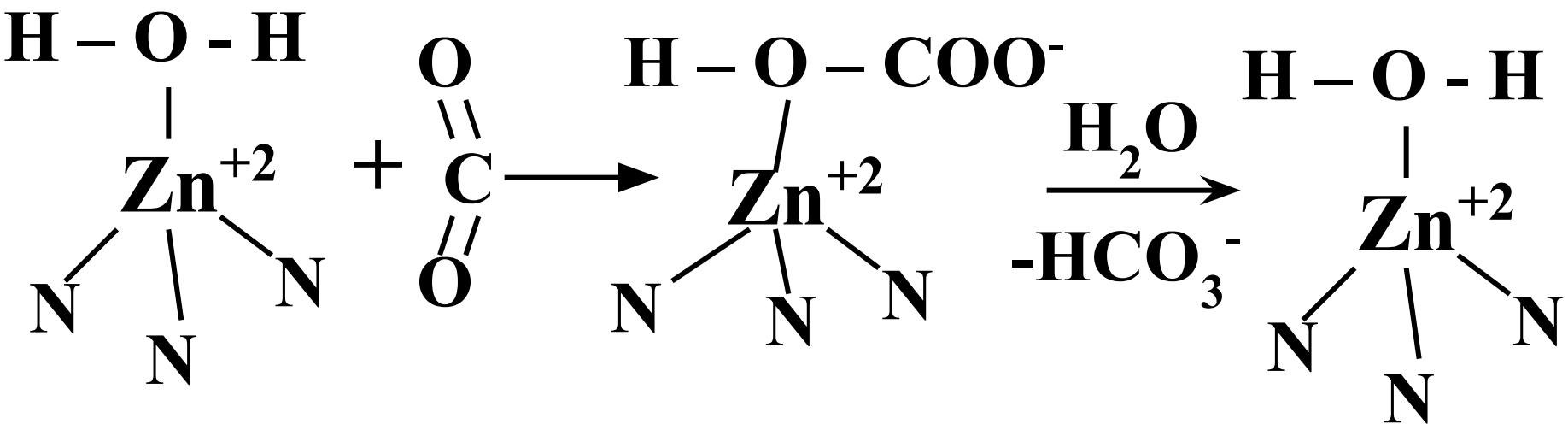
Из солей ртути известны:

Hg_2Cl_2 – **каломель** (практически не растворима в воде)

$Hg^{+2}Cl_2$ – **сулема** (устойчива на воздухе, токсична, растворяется в воде. **Сильнейший яд**. Применяется в медицине как сильное дезинфицирующее средство, в с/х для протравы семян, дубления кожи.

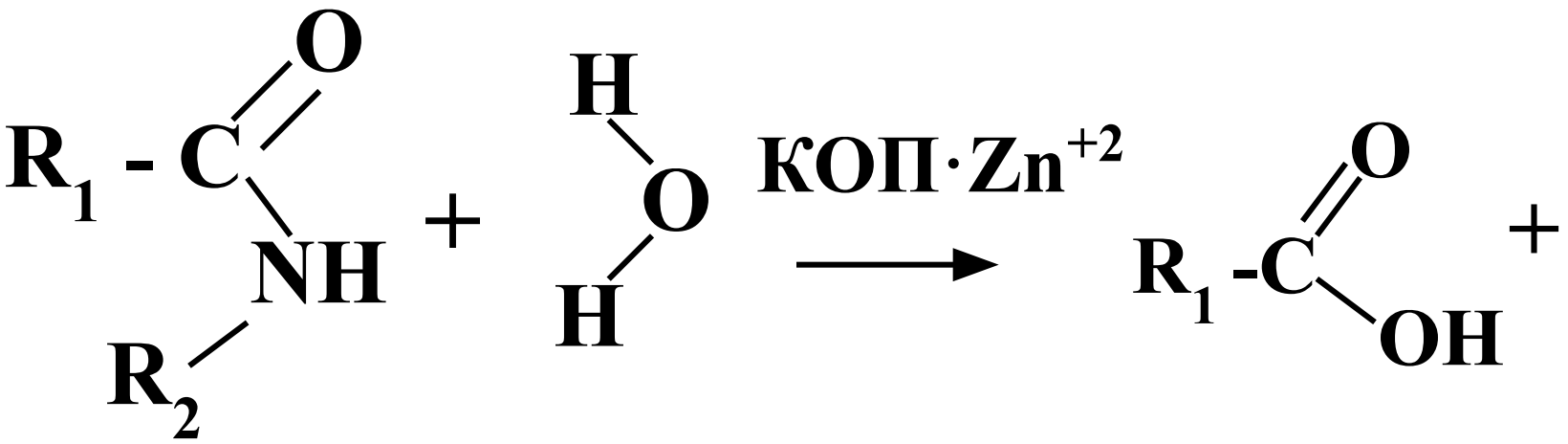
БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ d-ЭЛЕМЕНТОВ II-Б ГРУППЫ

-карбоангидраза – катализирует обратимую гидратацию углекислого газа



БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ ЭЛЕМЕНТОВ II-Б ГРУППЫ

- **карбоксипептидаза** – катализирует процесс гидролиза пептидной связи



$+ \; R_2 – NH_2$

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА d-ЭЛЕМЕНТОВ VI- Б ГРУППЫ

$$(n - 1)\ d^a n S^b,$$

где a = от 1 до 10, b = от 1 до 2

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА d-ЭЛЕМЕНТОВ VI- Б ГРУППЫ

Cr	Mo	W
...$3d^5 4s^1$	...$4d^5 5s^1$	...$5d^4 6s^2$
+2,+3,+6	+6	+6

Радиус уменьшается →

Энергия ионизации увеличивается →

Химическая активность снижается →

Свойства соединений элементов VI-Б группы

В низшей степени окисления – основные и восстановительные свойства – $Cr^{+2}O$, ($Cr(OH)_2$)

Свойства соединений VI –Б группы

В промежуточой степени окисления – амфотерные свойства - Cr_2O_3

$Cr(OH)_3$ – гидроксид хрома (III)

H_3CrO_3 – ортохромистая к-та

$HCrO_2$ – метахромистая к-та

$$Cr_2O_3 + 2NaOH = 2NaCrO_2 + H_2O$$

$$Cr(OH)_3 + 3H_2O + 3HCl = [Cr(H_2O)_6]Cl_3$$

$$Cr(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Cr(OH)_6]^{3-}$$

Свойства соединений VI –Б группы

В высшей степени окисления – кислотные и окислительные свойства - CrO_3

$$CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$$

хромовая кислота

(желтая)

$$2CrO_3 + H_2O = H_2Cr_2O_7$$

дихромовая кислота

(оранжевая)

БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ VI-Б ГРУППЫ

Ксантиноксидаза **(КОКС) – катализирует окисление ксантина и гипоксантина до мочевой кислоты, альдегидов и кислот**

$$R - COH + КОКС \cdot Mo^{+6} + H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow H_3O \ldots OCR - КОКС \cdot Mo^{+4} \rightarrow$$

$$\rightarrow RCOOH + КОКС \cdot Mo^{+6} + 2H^{+}$$

ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ VII –Б ГРУППЫ

Mn	Tc	Re
$...3d^5 4s^2$	$...4d^5 5s^2$	$...5d^5 6s^2$
+2,+3,+4,+6,+7	+4,+7	

Степень окисления Mn: +2

MnO, $Mn(OH)_2$, $[Mn(H_2O)_4]Cl_2$

ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ VII-Б ГРУППЫ

Степень окисления Mn: +4

MnO_2, $Mn(OH)_4$

H_4MnO_4- орто-марганцеватистая

H_2MnO_3 – мета-марганцеватистая

ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ VII-Б ГРУППЫ

Степень окисления : +6

MnO_3

H_2MnO_4 –марганцовистая к-та

K_2MnO_4- манганат калия
соединения неустойчивы, являются окислителями

ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ VII-Б ГРУППЫ

Степень окисления : +7

Mn_2O_7 -оксид марганца (VII)

$HMnO_4$ –марганцовая к-та (соли наз. - перманганаты)

$KMnO_4$ – перманганат калия

БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ МАРГАНЦА

В организме находится в степени окисления Mn^{+2}

1. Образует комплексы с нуклеиновыми кислотами и аминокислотами

2.Входит в состав ферментов: аргиназы, холинэстеразы, фосфоглюкомутазы, пируваткарбокси лазы.

3.Участвует в синтезе витаминов С и В12

Марганец содержится в красной свекле, картофеле, печени.

ПРИМЕНЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА В МЕДИЦИНЕ

$KMnO_4$ – 5% дезинфицирующее средство, как кровоостанавливающее

$MnSO_4$ – при лечении анемии

$MnCI_2$ – при лечении атеросклероза

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ VIII-Б ГРУППЫ

Fe	Co	Ni
$...3d^6 4s^2$	$...3d^7 4s^2$	$... 3d^8 4s^2$
+2,+3,+6;	+2,+3,+5;	+2,+3,+4;

В степени окисления +2 элементы проявляют основные и восстановительные свойства;

+3 – амфотерные;

+4,+5,+6 – окислительные и кислотные

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ VIII-Б ГРУППЫ

Степень окисления +3

Fe_2O_3, Co_2O_3, Ni_2O_3

$Fe(OH)_3$ – амфотерное соединение

$Fe(OH)_3 + 3HCl + 3H_2O = [Fe(H_2O)_6]Cl_3$

$Fe(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Fe(OH)_6]$

Сплавление

$Fe(OH)_3 + 3NaOH = Na_3FeO_3 + 3H_2O$

феррит натрия

Соль железистой кислоты: H_3FeO_3- орто

$HFeO_2$ - мета

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ VIII-Б ГРУППЫ

Степень окисления : +6

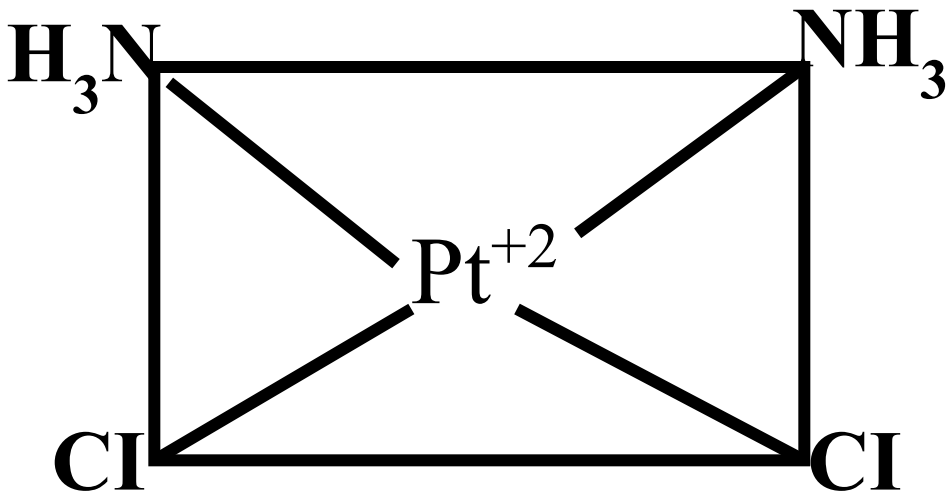
FeO_3 – оксид железа (VI)

H_2FeO_4 – железная кислота (соли наз. ферратами)

Применение в медицине

1. **Железо восстановленное, при лечении анемии**
2. **Ферамид $[Fe(C_6H_5CONH_2)_2Cl_2]$**
3. **$FeCl_2$ наружное – кровоостанавливающее и дезинфицирующее**

Семейство платины



Цис-дихлородиаммин платина (II)