

# C2062 – Anorganická chemie II

## Mangan, technecium, rhenium a bohrium

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz

IUPAC Periodic Table of the Elements																	
1 H Hydrogen (1.008)																	
Li lithium (6.940)	Be beryllium (9.012)																
Na sodium (22.990)	Mg magnesium (24.302)																
K potassium (39.092)	Ca calcium (40.080)	Sc scandium (44.959)	Ti titanium (47.887)	V vanadium (50.942)	Cr chromium (51.996)	Mn manganese (54.938)	Fe iron (55.845)	Co cobalt (58.933)	Ni nickel (58.693)	Cu copper (63.546)	Zn zinc (65.382)	Ga gallium (69.723)	Ge germanium (72.032)	In indium (71.822)	Sb antimony (73.911)	Te tellurium (74.921)	Xe xenon (74.922)
Rb rubidium (84.910)	Sr strontium (87.620)	Y yttrium (88.900)	Zr zirconium (89.904)	Nb niobium (89.950)	Mo molybdenum (95.950)	Tc technetium (91.993)	Ru ruthenium (98.905)	Rh rhodium (101.092)	Pd palladium (106.425)	Ag silver (107.870)	Os osmium (161.250)	Pt platinum (190.234)	Au gold (196.967)	Hg mercury (200.592)	Tl thallium (204.424)	Bi bismuth (208.982)	Po polonium (209.984)
Cs cesium (126.904)	Ba barium (137.335)	Lanthanoids (57-71)	Ta tantalum (169.000)	W tungsten (183.840)	Re rhenium (186.204)	Hf hafnium (186.956)	Ta tantalum (186.956)	W tungsten (186.956)	Re rhenium (186.204)	Hf hafnium (186.956)	Os osmium (190.234)	Pt platinum (196.967)	Au gold (196.967)	Hg mercury (200.592)	Tl thallium (204.424)	Bi bismuth (208.982)	Po polonium (209.984)
Fr francium (223.014)	Ra radium (226.024)																
8 He helium (4.003)																	
La lanthanum (138.91)	Ce cerium (140.12)	Pr praseodymium (141.91)	Nd neodymium (144.28)	Pm promethium (147.91)	Sm samarium (150.362)	Eu europium (151.96)	Gd gadolinium (157.250)	Tb terbium (158.83)	Dy dysprosium (162.80)	Ho holmium (164.93)	Er erbium (167.28)	Tm thulium (168.93)	Yb ytterbium (173.08)	Lu lutetium (174.97)			
Ac actinium (227.04)	Th thorium (232.04)	Pa protactinium (231.04)	U uranium (238.03)	Np neptunium (237.03)	Pu plutonium (244.03)	Am americium (243.03)	Cm curium (247.03)	Bk berkelium (247.03)	Cf californium (251.03)	Es einsteinium (252.03)	Fm fermium (257.03)	Md mendelevium (258.03)	No nobelium (259.03)	Lr lawrencium (260.03)			



# Úvod

	<i>Mangan</i>	<i>Technecium</i>	<i>Rhenium</i>
El. konfigurace	$3d^5 4s^2$	$4d^5 5s^2$	$4f^{14} 5d^5 6s^2$
Teplota tání [°C]	1246	2157	3186
Teplota varu [°C]	2061	4265	5630
Objeven	1774	1937	1908
Vzhled	stříbrný <sup>1</sup> 	šedý <sup>2</sup> 	stříbrošedé <sup>3</sup> 

<sup>1</sup>Zdroj: Tomihahndorf/Commons

<sup>2</sup>Zdroj: MARCO CARDIN/Commons

<sup>3</sup>Zdroj: Alchemist-hp/Commons

- ▶ Patnáctý transuran, protonové číslo 107, Bh.
- ▶ Poprvé byl připraven v roce 1976:<sup>4</sup>
- ▶ 
$$^{209}_{83}\text{Bi} + ^{54}_{24}\text{Cr} \longrightarrow ^{261}_{107}\text{Bh} + 2\ ^1_0\text{n}$$
- ▶ Bylo pojmenován po dánském fyzikovi Nielsu Bohrovi, který získal Nobelovu cenu za fyziku za výzkum struktury atomu a radioaktivního záření.<sup>5</sup>
- ▶ Název byl schválen roku 1997.<sup>6</sup>



Niels Bohr.<sup>7</sup>

<sup>4</sup>Experiments on the synthesis of element 107

<sup>5</sup>The Nobel Prize in Physics 1922

<sup>6</sup>Names and symbols of transfermium elements (IUPAC Recommendations 1997)

<sup>7</sup>Zdroj: Niels Bohr's Nobel Prize biography

Terč	Projektil	Připravený izotop
$^{208}\text{Pb}$	$^{55}\text{Mn}$	$^{263}\text{Bh}$
$^{209}\text{Bi}$	$^{54}\text{Cr}$	$^{263}\text{Bh}$
$^{209}\text{Bi}$	$^{52}\text{Cr}$	$^{261}\text{Bh}$
$^{238}\text{U}$	$^{31}\text{P}$	$^{269}\text{Bh}$
$^{243}\text{Am}$	$^{26}\text{Mg}$	$^{269}\text{Bh}$
$^{248}\text{Cm}$	$^{23}\text{Na}$	$^{271}\text{Bh}$
$^{249}\text{Bk}$	$^{22}\text{Na}$	$^{271}\text{Bh}$

- Známe 11 radioizotopů a jeden jaderný izomer. Nejstabilnějším izotopem je  $^{274}\text{Bh}$  s poločasem rozpadu 0,9 minut, příp. nepotvrzený izotop  $^{275}\text{Bh}$  s poločasem rozpadu 11,5 minut.
- Tento izotop je součástí rozpadové řady flerovia.
- V roce 2000 byla publikována příprava  $\text{BhO}_3\text{Cl}$ :<sup>8</sup>
- $2 \text{Bh} + 3 \text{O}_2 + 2 \text{HCl} \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} 2 \text{BhO}_3\text{Cl} + \text{H}_2$

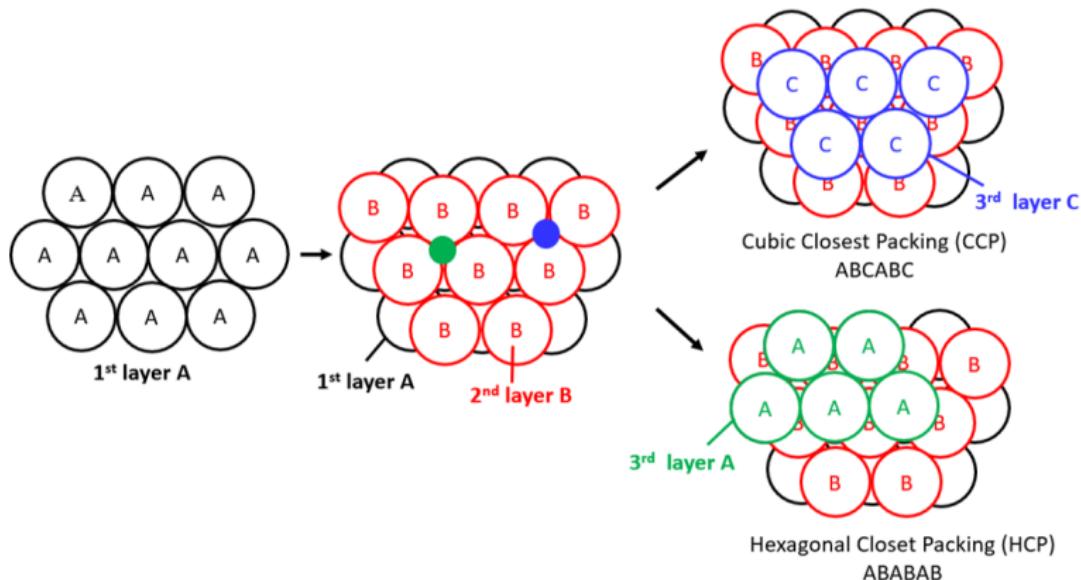
<sup>8</sup>Gas chemical investigation of bohrium

# Chemické a fyzikální vlastnosti

- ▶ Mangan a rhenium jsou stabilní prvky, technecium je nejlehčí prvek, který nemá stabilní izotop.
- ▶ Manganu se ročně spotřebují milióny tun, naproti tomu technecium i rhenium jsou vzácné prvky.
- ▶ Jejich elektronová konfigurace je  $(n-1)d^5\ ns^2$ .
- ▶ Mají vysoké teploty tání.
- ▶ Mangan vytváří čtyři allotropy, za laboratorní teploty je stabilní  $\alpha$  modifikace krystalující v kubické prostorově centrované buňce.
- ▶ Technecium a rhenium krystalují v nejtěsnějším hexagonálním uspořádání.
- ▶ Mangan je tvrdý a křehký.
- ▶ Rhenium je těžko tavitelné, má druhou nejvyšší teplotu tání mezi přechodnými kovy.
- ▶ Nejstabilnější oxidační číslo manganu je II, nejvyšší hodnota oxidačního čísla je VII, tyto sloučeniny mají silnější oxidační vlastnosti než sloučeniny  $Cr^{VI}$ .

# Chemické a fyzikální vlastnosti

## Rozdíl mezi kubickým a hexagonálním nejtěsnějším uspořádáním



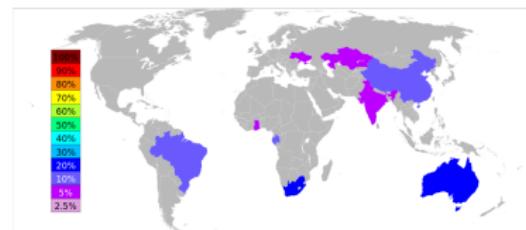
Kubické a hexagonální nejtěsnější uspořádání.<sup>9</sup>

<sup>9</sup>Zdroj: Yc794/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Mangan

- ▶ Koncentrace manganu v zemské kůře je asi 0,1 %, jde o 12. nejzastoupenější prvek.
- ▶ Nejdůležitějším minerálem je *pyrolusit*,  $\text{MnO}_2$ .
- ▶ Další významné minerály jsou *braunit*, *psilomelan* a *rhodochrosit*.
- ▶ Známe téměř 500 minerálů obsahujících mangan.<sup>10</sup>
- ▶ Mangan je také přítomen ve sfaleritech  $((\text{Zn}, \text{Fe})\text{S})$  s vysokým obsahem železa.<sup>11</sup>
- ▶ Těží se převážně v Jižní Africe, Číně, Austrálii, Brazílii a Indii.



Světová produkce manganu v roce 2007.<sup>12</sup>

<sup>10</sup>The mineralogy of Manganese

<sup>11</sup>Sphalerite

<sup>12</sup>Zdroj: Stone/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Mangan

### Pyroluzit

- ▶ Tetragonální minerál, MnO<sub>2</sub>, černá až šedá barva.<sup>13</sup>
- ▶ Má strukturu rutilu.<sup>14</sup>
- ▶ Hlavní ruda manganu.



Pyroluzit, Brazílie.<sup>15</sup>



Pyroluzit, Itálie.<sup>16</sup>

<sup>13</sup>Pyroluzit

<sup>14</sup>Pyrolusite

<sup>15</sup>Zdroj: Aram Dulyan/Commons

<sup>16</sup>Zdroj: Kluka/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Mangan

### Braunit

- ▶ Tetragonální minerál,  $Mn^{2+}Mn_6^{3+}[O_8|SiO_4]$ , hnědá až šedá barva.<sup>17</sup>
- ▶ Nesilosilikát.<sup>18</sup>



Braunit, Afrika.<sup>19</sup>



Braunit, Japonsko.<sup>20</sup>

<sup>17</sup>Braunit

<sup>18</sup>Nesilosilikáty mají ve své struktuře izolované tetraedry  $SiO_4$ , které jsou v prostoru propojeny přes koordinační polyedry jiných kationtů.

<sup>19</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

<sup>20</sup>Zdroj: Dave Dyet/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Mangan

### Psilomelan

- ▶ Monoklinické minerály,  $\text{Ba}(\text{Mn}^{2+})(\text{Mn}^{4+})_8\text{O}_{16}(\text{OH})_4$  nebo  $(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ , černá až šedá barva.<sup>21</sup>
- ▶ Skupina oxidických minerálů.<sup>22</sup>
- ▶ Složení je proměnlivé.



Psilomelan, USA.<sup>23</sup>



Psilomelan a vanadinit, Maroko.<sup>24</sup>

<sup>21</sup>Psilomelan

<sup>22</sup>Psilomelane

<sup>23</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

<sup>24</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Mangan

### Rodochrozit

- ▶ Trigonální minerál,  $MnCO_3$ , růžová, červená až žlutá barva.<sup>25</sup>
- ▶ Biominerál, může být produkován houbami během oxidačních procesů.<sup>26</sup>
- ▶ Využívá se k výrobě manganových slitin.



Rodochrozit, Colorado.<sup>27</sup>



Růžová modifikace rodochrozitu, Colorado.<sup>28</sup>

<sup>25</sup>Rodochrozit

<sup>26</sup>Rhodochrosite

<sup>27</sup>Zdroj: Eric Hunt/Commons

<sup>28</sup>Zdroj: Eric Hunt/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Mangan

- ▶ Část manganových rud se zpracovává na *ferromangan*.
- ▶ Manganová ruda se redukuje s železnou rudou a koksem ve vysokých nebo elektrických pecích.<sup>29</sup>
- ▶ Často se redukce provádí v přítomnosti vápence, který váže křemík a vytváří strusku.
- ▶ Obsahuje 75 % mangantu a 7 % uhlíku.
- ▶ Světová produkce se pohybuje v milionech tun.



Ferromangan.<sup>30</sup>

<sup>29</sup>Ferromanganese

<sup>30</sup>Zdroj: Borvan53/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Mangan

- ▶ Surový mangan se získává redukcí železem.
- ▶ Ruda se redukuje zemním plynem, který vystupuje jako zdroj tepla i redukčního činidla (CO).
- ▶ Redukcí získáme burel,  $\text{MnO}_2$ . Mletím je snížen průměr částic na 150–250  $\mu\text{m}$ , tím dojde ke zvýšení měrného povrchu a usnadnění extrakce.
- ▶ Extrakce se provádí kyselinou sírovou s rozpuštěnou železnatou solí.
- ▶ Železnatá sůl redukuje manganičité ionty na kovový mangan.
- ▶ Takto se získá více než 90 % manganu.
- ▶ Další čištění je možné provést elektrolyticky.<sup>31</sup>

---

<sup>31</sup>Electrolytic manganese metal production from manganese carbonate precipitate

# Výskyt a získávání prvků

## Mangan

- ▶ Standardní elektrodový potenciál  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}$  je  $-1,18 \text{ V}$ .
- ▶ Ruda se zpracuje na oxid manganatý.<sup>32</sup>
- ▶ Oxid manganatý se rozpustí v kyselině sírové:
- ▶  $\text{MnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Nečistoty jsou z roztoku odstraněny srážením sulfidem amonným.
- ▶ Čistý roztok je poté elektrolyzován:
- ▶ Katoda:  $\text{MnSO}_4 + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn} + \text{SO}_4^{2-}$
- ▶ Anoda:  $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$
- ▶ Celková reakce:  $\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Mn} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$

<sup>32</sup>The production of electrolytic manganese in South Africa

## Výskyt a získávání prvků

Technecium

- Technečium se vyskytuje pouze ve stopových množstvích.<sup>33</sup>
  - V přírodě se vyskytuje izotop  $^{99}\text{Tc}$  s poločasem rozpadu  $2,12 \cdot 10^5$  roků.
  - Uměle se připravuje štěpením  $^{238}\text{U}$  pomalými neutrony.
  - $$^{92}_{\text{U}} \longrightarrow ^{137}_{53}\text{I} + ^{99}_{39}\text{Y} + 2 ^1_0\text{n}$$
  - $$\begin{array}{ccccccc} ^{99}_{39}\text{Y} & \xrightarrow[\text{1.47 s}]{\beta^-} & ^{99}_{40}\text{Zr} & \xrightarrow[\text{2.1 s}]{\beta^-} & ^{99}_{41}\text{Nb} & \xrightarrow[\text{15.0 s}]{\beta^-} & ^{99}_{42}\text{Mo} \\ & & & & & & \xrightarrow[\text{65.94 h}]{\beta^-} \\ & & & & & & ^{99}_{43}\text{Tc} \end{array}$$
  - Tvoří až 6 % jaderného odpadu.
  - Z něj se získává až po několika letech, aby došlo k rozpadu jader s kratším poločasem rozpadu a tím snížení aktivity odpadu.
  - Roztok po izolaci plutonia a uranu v procesu PUREX obsahuje podíl technečistanu,  $^{99}\text{TcO}_4^-$ .
  - Ten lze extrahovat pyridem a poté vykryrstalovat jako technečistan amonný,  $\text{NH}_4^{+} \text{NH}_4^{+} \text{O}_4^-$ .

## <sup>33</sup>Technetium - The Unknown Center of the Periodic Table

# Výskyt a získávání prvků

## Technečium

- ▶ Nejpoužívanější je jaderný izomer  $^{99m}\text{Tc}$ , který se získává z generátoru  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ .
- ▶ Mateřský izotop  $^{99}\text{Mo}$  je ve formě  $\text{MoO}_4^{2-}$  immobilizován v horní části anexové kolony naplněné aluminou.
- ▶ Vznikající  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  je eluován roztokem  $\text{NaCl}$ .
- ▶ Izomer přechází do základního stavu emisí fotonu o energii 140 keV, poločas 6,0 hodin.
- ▶ V malé míře dochází také k rozpadu  $\beta^-$ :
- ▶  $^{99m}\text{Tc} \longrightarrow ^{99}\text{Ru} + \beta^-$



Generátory  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ .<sup>34</sup>

# Výskyt a získávání prvků

## Rhenium

- ▶ Rhenium je jedním z nejvzácnějších prvků, jeho koncentrace v zemské kůře je okolo 1 ppb.
- ▶ Vyskytuje se ve dvou minerálech: *rheniitu* ( $\text{ReS}_2$ ) a *tarkianitu* ( $((\text{Cu}, \text{Fe})(\text{Re}, \text{Mo})_4\text{S}_8)$ ).<sup>35</sup>
- ▶ Komerčním zdrojem rhenia je molybdenit, který obsahuje asi 0,2 % rhenia.
- ▶ Největší zdroje rhenia se nacházejí v Chile.



Rhenium.<sup>36</sup>

<sup>35</sup>The mineralogy of Rhenium

<sup>36</sup>Zdroj: Alchemist-hp/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Rhenium

### Molybdenit

- ▶ Hexagonální minerál,  $\text{MoS}_2$ , modravě šedá barva.<sup>37</sup>
- ▶ Využívá se v ocelářském a chemickém průmyslu.
- ▶ Dříve se krystaly molybdenitu (nebo  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{PbCO}_3$ ) využívaly ke konstrukci hrotových diod (cat's whisker detectors) určených k demodulaci rádiového signálu.



Molybdenit, Mexiko.<sup>38</sup>



Molybdenit na křemeni, Kanada.<sup>39</sup>

<sup>37</sup> Molybdenit

<sup>38</sup> Zdroj: James St. John/ Commons

<sup>39</sup> Zdroj: Didier Descouens/ Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Rhenium

### Rheniit

- ▶ Trojklonný minerál,  $\text{ReS}_2$ , černá až stříbrno-bílá barva.<sup>40</sup>
- ▶ Velmi vzácný, poprvé byl nalezen v roce 1994 v Rusku.<sup>41</sup>



Rheniit, Rusko.<sup>42</sup>



Rheniit na lávě, Rusko.<sup>43</sup>

<sup>40</sup>Rheniite

<sup>41</sup>Discovery of a pure rhenium mineral at Kudriavy volcano

<sup>42</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

<sup>43</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Rhenium

- ▶ Rhenium se vyrábí z polétavých prachů vznikajících pražením molybdenitu.
- ▶ Kov je oxidován na  $\text{Re}_2\text{O}_7$  a oxid je poté srážen chloridem amonným:
- ▶  $\text{Re}_2\text{O}_7 + 2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{NH}_4\text{ReO}_4 + 2 \text{HCl}$
- ▶ Kovové rhenium se připravuje redukcí rhenistanu amonného vodíkem:<sup>44</sup>
- ▶  $2 \text{NH}_4\text{ReO}_4 + 7 \text{H}_2 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} 2 \text{Re} + 8 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NH}_3$
- ▶ Celosvětová roční produkce rhenia se pohybuje okolo 50 tun.<sup>45</sup>

---

<sup>44</sup>Investigation on ammonium perrhenate behaviour in nitrogen, argon and hydrogen atmosphere as a part of rhenium extraction process

<sup>45</sup>Rhenium Statistics and Information

# Využití prvků

## Mangan

- ▶ Většina manganu se využívá ve slitinách, nejčastěji v železných (v ocelích), ale i v hliníkových.
- ▶ V ocelářství se využívá *ferromangan*, což je slitina manganu a železa s obsahem až 80 % manganu. Vyrábí se redukcí směsi oxidu manganicitého a železitého koksem ve vysoké nebo elektrické peci.<sup>46</sup>
- ▶ Mangan je při výrobě ocelí nenahraditelný, slouží k fixaci síry. Zabraňuje vzniku sulfidů železa na hranicích zrn.
- ▶ Váže rozpuštěný kyslík, síru a fosfor.
- ▶ Malá množství manganu zvyšují opracovatelnost ocelí za vyšší teploty, vytváří totiž sulfidy, které mají vysokou teplotu tání.



Ferromangan.<sup>47</sup>

<sup>46</sup> Manganese processing

<sup>47</sup> Zdroj: Borvan53/Commons

# Využití prvků

## Mangan

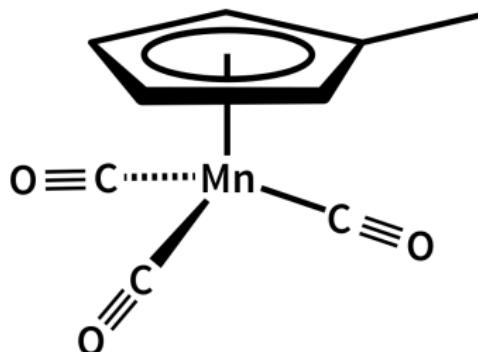
- ▶ Ve slitinách s hliníkem se používá jen malý podíl manganu, do 1,5 %. Tyto slitiny mají vyšší pevnost a lepší odolnost vůči korozi než čistý hliník.

Slitina	Obsah Al [%]	Obsah legur
3003	98,4	Mn 1,5; Cu 0,12
3004	97,8	Mn 1,2; Mg 1
3005	98,5	Mn 1,0; Mg 0,5
3102	99,8	Mn 0,2
3103	98,8	Mn 1,2
3105	97,8	Mn 0,55; Mg 0,5
3203	98,8	Mn 1,2
3303	98,8	Mn 1,2
4015	96,8	Si 2,0; Mn 1,0; Mg 0,2
5026	93,9	Mg 4,5; Mn 1; Si 0,9; Fe 0,4; Cu 0,3

# Využití prvků

## Mangan

- ▶ Trikarbonyl(methylcyklopentadienyl)mangan, MMT, se používá jako náhrada tetraethylolova.<sup>48</sup>
- ▶ Zvyšuje oktanové číslo benzínu.
- ▶ Připravuje se redukcí bis(methylcyklopentadienyl)manganatého komplexu triethylhliníkem v atmosféře CO.
- ▶ Reakce je silně exotermní, bez chlazení může vést k výbuchu.<sup>49</sup>



<sup>48</sup> Tricarbonyl(methylcyclopentadienyl)manganese

<sup>49</sup> Runaway: Explosion at T2 Laboratories

# Využití prvků

## Mangan

- ▶ Oxid manganičitý, burel,  $\text{MnO}_2$ .
- ▶ Využívá se jako pigment v keramice a sklářství, v suchých článcích a organické syntéze.
- ▶ V dnešní době jsou běžnější alkalické články, kde je anoda tvořena práškovým zinkem v hydroxidu draselném, starší zinko-uhlíkové články mají anodu tvořenou zinkovým pláštěm článku.
- ▶ V suchých článcích vystupuje, ve směsi s mletým grafitem, jako katoda.
- ▶  $\text{Zn} + 2 \text{Cl}^- \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + 2 \text{e}^-$
- ▶  $2 \text{MnO}_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2 \text{NH}_4\text{OH} + 2 \text{Cl}^-$



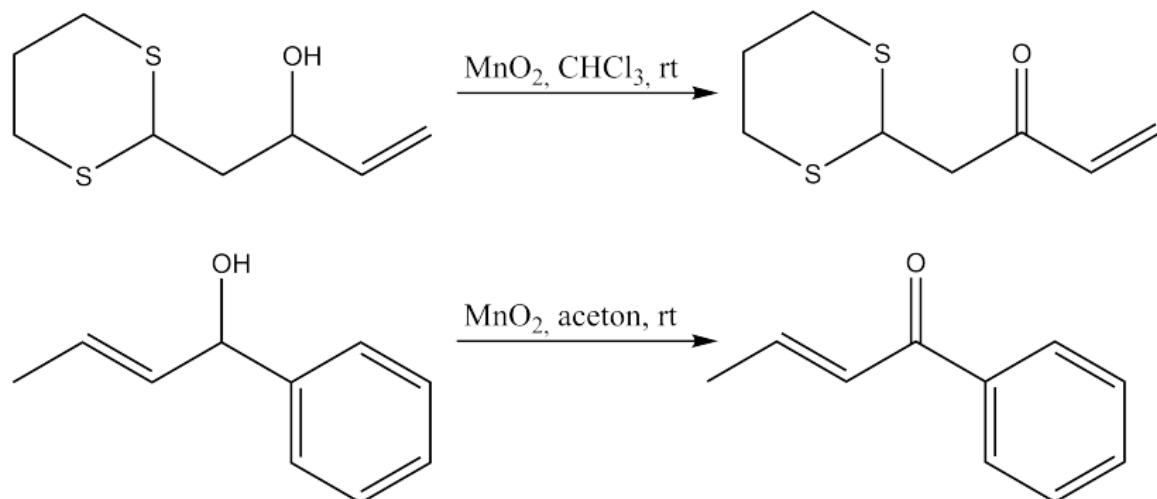
Schéma a řez zinko-uhlíkovým článek.<sup>50</sup>

<sup>50</sup>Zdroj: Mcy jerry/Commons

# Využití prvků

## Mangan

- ▶ V organické syntéze se využívá  $\text{MnO}_2$  jako oxidační činidlo.
- ▶ Oxiduje alkoholy na karbonyly:<sup>51</sup>
- ▶  $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{OH} + \text{MnO}_2 \longrightarrow \text{RCH}=\text{CHCHO} + \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$



<sup>51</sup>Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis || Manganese Dioxide.

# Využití prvků

## Mangan

- ▶ *Manganistan draselný,  $KMnO_4$ .*
- ▶ Ročně se ho vyrobí asi 500 000 tun.
- ▶ Je to velice účinné oxidační činidlo.
- ▶ Využívá se i v lékařství jako dezinfekce.



Reakce manganistanu s glycerolem.<sup>52</sup>



Rozpuštění  $KMnO_4$  ve vodě.<sup>53</sup>

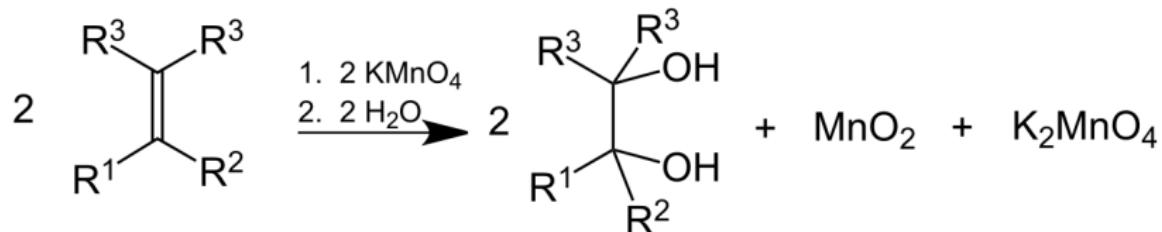
<sup>52</sup>Zdroj: Adam Redzikowski/Commons

<sup>53</sup>Zdroj: Asistent ISP/Commons

# Využití prvků

## Mangan

- ▶ Hlavní využití nachází manganistan v organické syntéze.<sup>54</sup>
- ▶ Alkeny dokáže oxidovat na dieny.<sup>55</sup>
- ▶ Alkyny oxiduje na diony, terminální alkyny na karboxylové kyseliny.
- ▶ Alkoholy oxiduje na karbonyly.



<sup>54</sup>The Classical Permanganate Ion: Still a Novel Oxidant in Organic Chemistry

<sup>55</sup>Oxidation of Organic Molecules by  $\text{KMnO}_4$

# Využití prvků

## Mangan

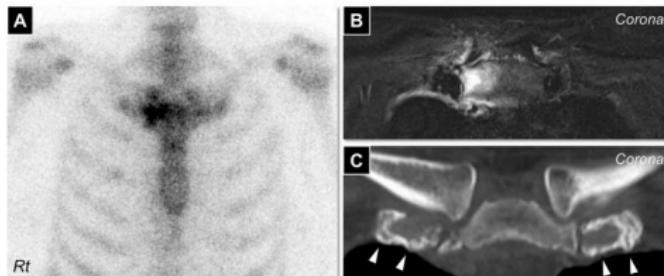
### Manganometrie

- ▶ *Manganometrie* je metoda redoxní odměrné analýzy.
- ▶ Odměrným roztokem je manganistan draselný.
- ▶ Titrace se provádí v kyselém prostředí.
- ▶  $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Jako indikátor se využívají první kapky nezreagovaného manganistánu.
- ▶ Manganometrií je možné stanovit koncentraci železa, dusitanů, peroxidů i organických analytů:
- ▶  $5 \text{CH}_3\text{OH} + 6 \text{MnO}_4^- + 18 \text{H}^+ \longrightarrow 5 \text{CO}_2 + 6 \text{Mn}^{2+} + 19 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Standardizace se provádí na roztok kyseliny šťavelové nebo šťavelanu sodného.
- ▶  $2 \text{KMnO}_4 + 6 \text{HCl} + 5 (\text{COOH})_2 \longrightarrow 2 \text{MnCl}_2 + 10 \text{CO}_2 + 2 \text{KCl} + 8 \text{H}_2\text{O}$

# Využití prvků

## Technečium

- ▶ Jaderný izomer  $^{99m}\text{Tc}$  se využívá v medicíně k zobrazování orgánů.
- ▶ Radiofarmaka obsahující izotop  $^{99m}\text{Tc}$  se využívají ke studiu mozku, srdce, jater ledvin a dalších orgánů.
- ▶ Izomer  $^{95m}\text{Tc}$  s poločasem rozpadu 61 dnů se používá ke studiu pohybu technecia v životním prostředí a v živočišných i rostlinných organismech.



**Figure 1.** A)  $^{99m}\text{Tc}$  bone scintigraphy showed "bull's head sign." B) Contrast-enhanced magnetic resonance showed a contrast effect on the manubrium around the right sternoclavicular joint in a T2-weighted image. C) Bone computed tomography showed hyperostosis in the bilateral first sternal cartilage (arrowheads).

## $^{99m}\text{Tc}$ scintigrafie skeletu.<sup>56</sup>

<sup>56</sup>Zdroj: Koichiro Yamamoto, Hiroyuki Honda, Hideharu Hagiya, Fumio Otsu ▶ ka/Commons

# Využití prvků

## Rhenium

- ▶ Hlavní využití rhenia je ve slitinách odolných vůči vysokým teplotám. Část se také využívá v katalýze.<sup>57</sup>
- ▶ Slitiny rhenia se využívají ve vysokoteplotních aplikacích, např. v proudových motorech



Test proudového motoru.<sup>58</sup>

<sup>57</sup> Rhythms of rhenium

<sup>58</sup> Zdroj: U.S. Air Force/Commons

# Využití prvků

## Rhenium

- ▶ Rhenium zvyšuje opracovatelnost wolframu za nízkých teplot.
- ▶ Také zlepšuje stabilitu slitin za vysokých teplot.
- ▶ Z toho důvodu se vyrábějí slitiny wolframu s rheniem až do koncentrace 27 % rhenia, což je jeho maximální rozpustnost.
- ▶ Slitina wolframu s rheniem se také využívá jako zdroj RTG záření.
- ▶ Vyrábí se z ní vlákna používaná v MS spektrometrii a manometrech.

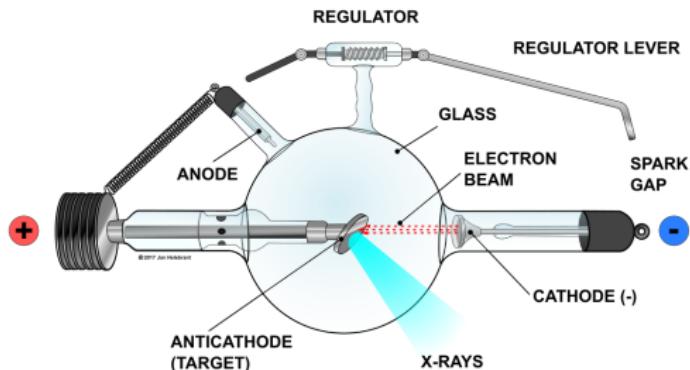
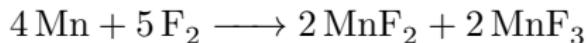
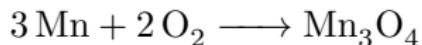


Schéma zdroje RTG záření.<sup>59</sup>

<sup>59</sup>Zdroj: Jhelebrant/Commons

# Sloučeniny

- ▶ Mangan je poměrně reaktivní, na vzduchu se oxiduje, v jemném stavu je pyroforický.
- ▶ Nejstabilnější oxidační číslo je II.
- ▶ Sloučeniny Mn<sup>VII</sup> jsou silná oxidovadla.
- ▶ Maximální koordinační číslo je 6.
- ▶ Rozkládá vodu za vzniku vodíku.
- ▶ Ve zředěných kyselinách se rozpouští za vzniku manganatých solí.
- ▶ S nekovy reaguje až za vyšších teplot.
- ▶ V kyslíku, dusíku, chloru a fluoru hoří:



# Sloučeniny

- ▶ Technecium i rhenium jsou méně reaktivní než mangan a jsou si chováním velmi podobné.
- ▶ Vytvářejí sloučeniny v oxidačních číslech 0 až VII.
- ▶ Sloučeniny v oxidačním čísle II jsou vzácné.
- ▶ Sloučeniny  $M^{VII}$  mají jen slabé oxidační vlastnosti.
- ▶ Informací o chemii technecia není příliš, především kvůli jeho radioaktivitě.
- ▶ Rhenium dosahuje ve sloučeninách až koordinačního čísla 9.
- ▶ Zahříváním v kyslíku hoří na  $M_2O_7$ .
- ▶ Se sírou vzniká  $MS_2$ .
- ▶ S fluorem vznikají směsi produktů  $TcF_5 + TcF_6$  a  $ReF_6 + ReF_7$ .

# Sloučeniny

Oxidační číslo	Mn	Tc/Re
-III	$[\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3]$	$[\text{M}(\text{CO})_4]^{3-}$
-II	$[\text{Mn}(\text{ftalocyanin})]^{2-}$	-
-I	$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$	$[\text{M}(\text{CO})_5]^-$
0	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$	$[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$
I	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$	$[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$
II	$[\text{MnBr}_4]^{2-}$	$[\text{M}_2\text{Cl}_2(\text{diars})_2]$
III	$[\text{Mn}(\text{bipy})(\text{NO}_3)_3]$	$[\text{M}(\text{CN})_7]^{4-}$
IV	$[\text{MnF}_6]^{2-}$	$[\text{MI}_6]^{2-}$
V	$[\text{MnO}_4]^{3-}$	$[\text{MOCl}_4]^-$
VI	$[\text{MnO}_4]^{2-}$	$[\text{ReOCl}_4]$
VII	$[\text{MnO}_4]^-$	$[\text{MO}_4]^-$

\* Ligand  $\text{NO}^+$  – nitrosonium

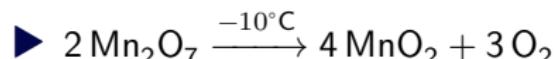
\* diars – 1,2-Bis(dimethylarsino)benzene

# Sloučeniny

## Sloučeniny manganu v oxidačním stavu VII

### Oxidační stav VII

- ▶ Oxid manganistý se i za nízkých teplot rozkládá na MnO<sub>2</sub>, někdy i explozivně:



- ▶ Reaguje explozivně i se stopami organických sloučenin.<sup>60</sup>
- ▶ Kyselinu manganistou, HMnO<sub>4</sub>, lze získat odpařením roztoku (získaného pomocí iontoměničů) za nízké teploty.
- ▶ Binární halogenidy nebyly dosud izolovány.
- ▶ Reakcí manganistanu s halogenidem kyseliny sírové získáme oxid-halogenidy:
  - ▶ KMnO<sub>4</sub> + 2 HSO<sub>3</sub>F → MnO<sub>3</sub>F + KSO<sub>3</sub>F + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
  - ▶ KMnO<sub>4</sub> + 2 HSO<sub>3</sub>Cl → MnO<sub>3</sub>Cl + KSO<sub>3</sub>Cl + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- ▶ Obě tyto sloučeniny jsou silná oxidační činidla.

<sup>60</sup>Video: reakce oxidu manganistého s ethanolem

# Sloučeniny

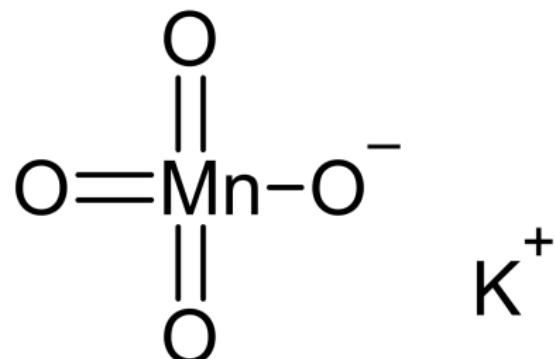
## Sloučeniny manganu v oxidačním stavu VII

### Manganistan draselný

- ▶ Nejvýznamnější sloučeninou je manganistan draselný,  $KMnO_4$ .
- ▶ Koncentrovaná kyselina sírová ho převádí na oxid:
- ▶  $2 KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$



Manganistan draselný.<sup>61</sup>



<sup>61</sup>Zdroj: Ondřej Mangl/Commons

# Sloučeniny

## Sloučeniny manganu v oxidačním stavu VI

### Oxidační stav VI

- ▶ Manganany jsou nestálé a v kyselém prostředí disproporcionují:
- ▶  $K_2MnO_4 + 4 HCl \longrightarrow 2 KMnO_4 + MnO_2 + 4 KCl + 2 H_2O$
- ▶ Redukcí manganistanu pomocí  $SO_2$  získáme oxid-chlorid mangano-vý, hnědou kapalinu, která ochotně hydrolyzuje.
- ▶ Manganany lze připravit zahříváním burelu s hydroxidy alkalických kovů:
- ▶  $2 MnO_2 + 4 KOH + O_2 \longrightarrow 2 K_2MnO_4 + 2 H_2O$
- ▶ Manganan lze oxidovat chlorem na manganistan:
- ▶  $2 K_2MnO_4 + Cl_2 \longrightarrow 2 KMnO_4 + 2 KCl$

# Sloučeniny

## Sloučeniny manganu v oxidačním stavu V

### Oxidační stav V

- ▶ Binární halogenidy nejsou známy.
- ▶ Jediným známým oxid-halogenidem je  $\text{MnOCl}_3$ :<sup>62</sup>
- ▶  $\text{KMnO}_4 + \text{HSO}_3\text{Cl} \longrightarrow \text{MnOCl}_3 + \text{KHSO}_4$
- ▶ Je hydrolyticky nestabilní, ochotně hydrolyzuje na manganičnany.
- ▶ Roztoky manganičnanů jsou stabilní jen v silně zásaditém prostředí, jinak dochází k disproporcionaci:
- ▶  $2 \text{MnO}_4^{3-} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$

---

<sup>62</sup>New and unusual compounds of manganese:  $\text{MnO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{MnO}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{MnOCl}_3$  with remarks on  $\text{Mn}_2\text{O}_7$

# Sloučeniny

## Sloučeniny manganu v oxidačním stavu IV

### Oxidační stav IV

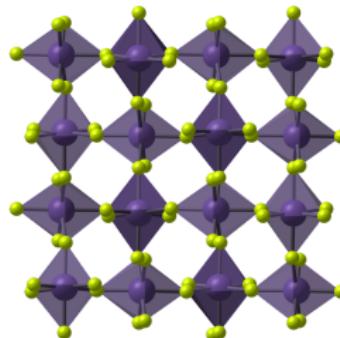
- ▶ Jediným známým halogenidem je  $\text{MnF}_4$ , vzniká přímou reakcí prvků.
- ▶ Další možnou přípravou je reakce  $\text{MnF}_2$  s fluorem při ozařování UV zářením:<sup>63</sup>
- ▶  $\text{MnF}_2 + \text{F}_2 \xrightarrow{\text{HF, UV, RT}} \text{MnF}_4$
- ▶ Je to modrá, pevná látka, která se samovolně rozkládá:
- ▶  $2\text{MnF}_4 \rightleftharpoons 2\text{MnF}_3 + \text{F}_2$
- ▶ Oxid manganičitý,  $\text{MnO}_2$ , vytváří několik polymorfních forem. Zpravidla jsou nestechiometrické, pouze vysokoteplotní forma  $\beta\text{-MnO}_2$  je stochiometrická.
- ▶ Má oxidační vlastnosti:
- ▶  $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \xrightarrow{T} \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

<sup>63</sup>Room temperature syntheses of  $\text{MnF}_3$ ,  $\text{MnF}_4$  and hexafluoromanganete(IV) salts of alkali cations

# Sloučeniny

## Sloučeniny manganu v oxidačním stavu IV

- ▶ Reakcí manganistanu s fluoridem v prostředí kyseliny fluorovodíkové získáme komplexní hexafluoromanganičitany:<sup>64</sup>
- ▶  $2 \text{KMnO}_4 + 2 \text{KF} + 10 \text{HF} + 3 \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{K}_2\text{MnF}_6 + 8 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{O}_2$
- ▶ Struktura je podobná sloučeninám typu  $\text{AB}_2\text{X}_6$ , ionty  $\text{K}^+$  a  $\text{F}^-$  jsou uspořádány střídavě v kubické a hexagonální mřížce, ionty  $\text{Mn}^{VI}$  jsou umístěny v oktaedrických dutinách a tvoří oktaedry  $[\text{MnF}_6]^{2-}$ .



Krystalová struktura fluoridu manganičitého.<sup>65</sup>

<sup>64</sup>Über eine neue Darstellung des Kalium-hexafluoromanganats(IV)

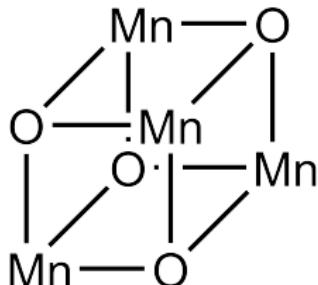
<sup>65</sup>Zdroj: Ben Mills/Commons

# Sloučeniny

## Sloučeniny manganu v oxidačním stavu IV

### Monomolekulární magnety

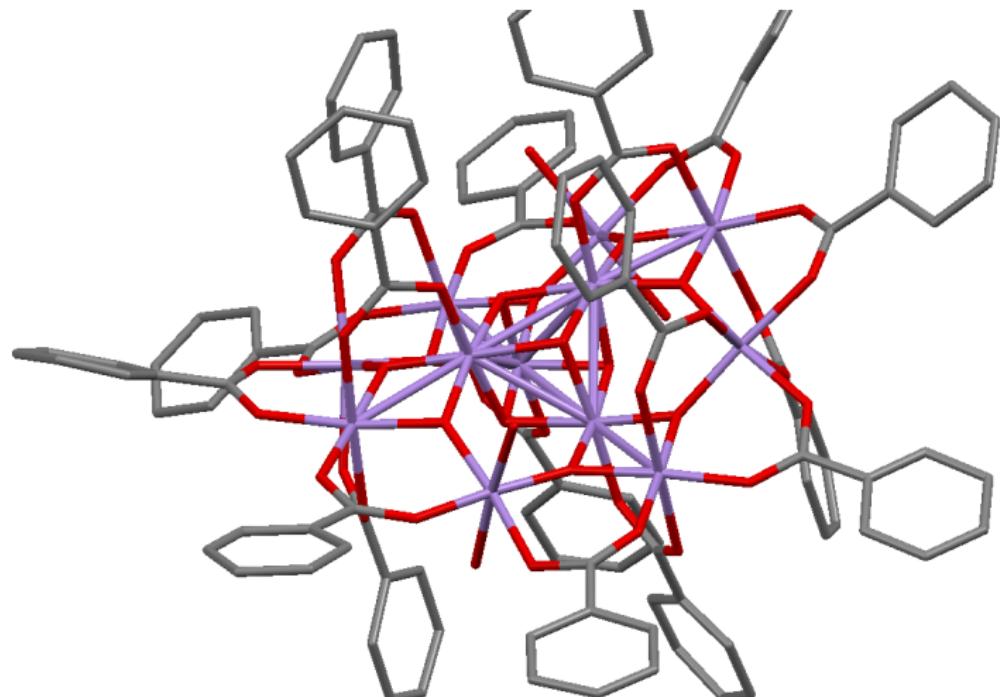
- ▶ V roce 1991 byla publikována příprava sloučeniny obsahující centrální kubickou jednotku  $Mn_4^{IV}O_4$ .
- ▶ Tuto látku lze připravit reakcí octanu mangantého s kyselinou benzoovou a manganistanem tetrabutylamonným.<sup>66</sup>
- ▶ Sloučenina  $[Mn_{12}O_{12}(OPh)_{16}(H_2O)_4]$  vykazuje superparamagnetické chování.
- ▶ Sloučeniny tohoto typu jsou označovány jako *monomolekulární magnety* (SMM – Single-Molecular Magnets).



<sup>66</sup>High-spin molecules:  $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$

# Sloučeniny

## Sloučeniny manganu v oxidačním stavu IV



Struktura  $[Mn_{12}O_{12}(OPh)_{16}(H_2O)_4]$ .

# Sloučeniny

## Sloučeniny manganu v oxidačním stavu III

### Oxidační stav III

- ▶ Jediným známým binárním halogenidem je fluorid manganity,  $\text{MnF}_3$ .
- ▶ Snadno hydrolyzuje, ale termicky je stabilní.
- ▶ Připravuje se oxidací manganatých solí fluorem:<sup>67</sup>
- ▶  $2 \text{MnF}_2 + \text{F}_2 \longrightarrow 2 \text{MnF}_3$
- ▶ S alkalickými halogenidy vytváří hexafluoromanganitany:
- ▶  $\text{MnF}_3 + 3 \text{NaF} \longrightarrow \text{Na}_3\text{MnF}_6$
- ▶ Oktaedrický anion  $\text{MnF}_6^{3-}$ , stejně jako další vysokospinové komplexy s konfigurací  $d^4$  je deformován vlivem Jahnova-Tellerova efektu.<sup>68</sup>
- ▶ Naproti tomu, komplex vznikající reakcí  $\text{K}_3\text{MnF}_6$  s  $\text{KCN}$  je nízkospinový a anionty jsou pravidelné oktaedry:
- ▶  $\text{K}_3\text{MnF}_6 + 6 \text{KCN} \longrightarrow \text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6] + 6 \text{KF}$

<sup>67</sup> Room temperature syntheses of  $\text{MnF}_3$ ,  $\text{MnF}_4$  and hexafluoromanganete(IV) salts of alkali cations

<sup>68</sup> Jahn-Teller Distortions

# Sloučeniny

## Sloučeniny manganu v oxidačním stavu III

- ▶ Oxid manganitý,  $Mn_2O_3$ , je černá pevná látka, kterou lze připravit zahříváním  $MnO_2$  na teplotu nad  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- ▶ Vzniká také v suchých článcích obsahujících burel:
- ▶  $2MnO_2 + Zn \longrightarrow Mn_2O_3 + ZnO$
- ▶ Reakcí nadbytku oxidu draselného s oxidem manganitým v zatavené niklové bombičce při teplotě  $610\text{ }^{\circ}\text{C}$  lze za deset dní připravit červené krystaly dimanganitanu draselného ( $K_6Mn_2O_6$ ).<sup>69</sup>
- ▶ Tmavěčervený komplexní anion  $[Mn(CN)_6]^{3-}$  můžeme připravit proháněním vzduchu vodným roztokem manganaté soli a kyanidu.
- ▶ Manganatá sůl je oxidována vzdušným kyslíkem:
- ▶  $4MnCl_2 + O_2 + 20KCN + 4HCN \longrightarrow 4K_3[Mn(CN)_6] + 2H_2O + 8KCl$

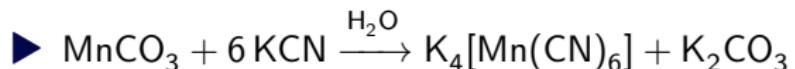
<sup>69</sup>Das erste Oxomanganat (III) mit Inselstruktur:  $K_6[Mn_2O_6]$

# Sloučeniny

## Sloučeniny manganu v oxidačním stavu II

### Oxidační stav II

- ▶ Manganaté soli jsou zpravidla růžové nebo bezbarvé.
- ▶ Známe všechny halogenidy manganaté.
- ▶ Chlorid a síran je možné připravit zahříváním burelu s příslušnou kyselinou:
- ▶  $2 \text{MnO}_2 + 4 \text{HCl} \longrightarrow 2 \text{MnCl}_2 + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Fluorid a bromid lze připravit reakcí uhličitanu manganatého s příslušnou kyselinou halogenovodíkovou.
- ▶  $\text{MnCO}_3 + 2 \text{HF} \longrightarrow \text{MnF}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Bezvodé lze získat termickou dehydratací.
- ▶ Jodid se připravuje přímo z prvků.
- ▶ Manganaté komplexy jsou zpravidla vysokospinové.
- ▶ Nízkospinový je pouze kyano komplex  $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ , který připravíme reakcí vodných roztoků uhličitanu a kyanidu draselného:

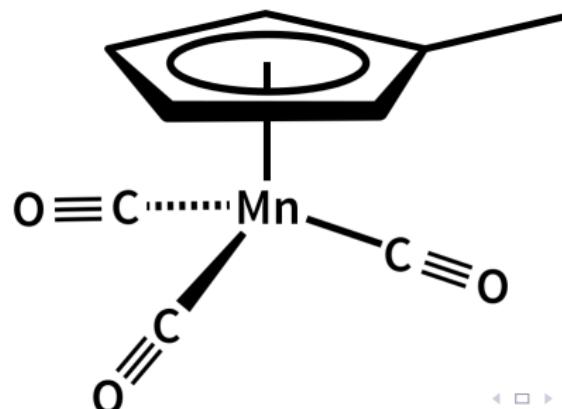


# Sloučeniny

## Sloučeniny manganu v oxidačním stavu I

### Oxidační stav I

- ▶ Tento oxidační stav je běžnější u organokovových sloučenin s  $\pi$ -akceptorními ligandy, např. crownethery nebo pyrazoly.
- ▶ Reakcí deoxygenovaného vodného roztoku NaCN s práškovým manganem získáme komplex  $\text{Na}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ .
- ▶ Tuto sloučeninu lze připravit i redukcí  $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  sodným amalgámem.
- ▶ Do této skupiny sloučenin patří i trikarbonyl(methylcyklopentadienyl)mangan.

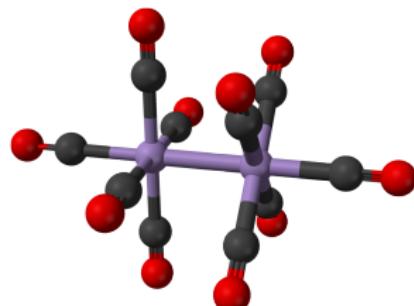
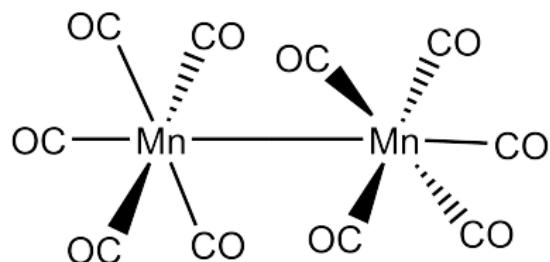


# Sloučeniny

## Sloučeniny manganu v oxidačním stavu 0

### Oxidační stav 0

- Dekakarbonyldimanganu,  $Mn_2(CO)_{10}$ , je žlutá krystalická látka s teplotou tání 154 °C.
- Připravuje se redukcí trikarbonyl(methylcyklopentadienyl)manganu sodíkem v atmosféře  $N_2$  a CO.<sup>70</sup>



Kuličkový model dekakarbonyldimanga-nu.<sup>71</sup>

<sup>70</sup>A convenient synthesis of dimanganese decarbonyl from inexpensive starting materials at atmospheric pressure

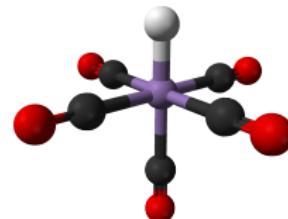
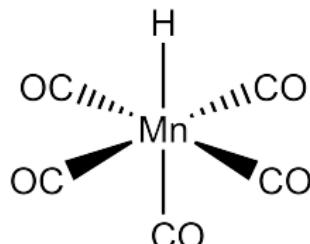
<sup>71</sup>Zdroj: Ben Mills/Commons

# Sloučeniny

## Sloučeniny manganu v oxidačním stavu –I

### Oxidační stav –I

- ▶ Do této skupiny sloučenin patří jeden z nejstabilnějších hydridů první periody přechodných kovů.
- ▶ Pentakarbonylhydridomangan,  $[\text{HMn}(\text{CO})_5]$ , je bezbarvá kapalina.
- ▶ Lze ho připravit reakcí dekakarbonyldimanganu s borohydridem:
- ▶  $2 \text{LiHBEt}_3 + \text{Mn}_2(\text{CO})_{10} \longrightarrow 2 \text{Li}[\text{Mn}(\text{CO})_5] + \text{H}_2 + 2 \text{Et}_3\text{B}$
- ▶  $\text{Li}[\text{Mn}(\text{CO})_5] + \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} \longrightarrow \text{HMn}(\text{CO})_5 + \text{Li}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$
- ▶  $\text{p}K_a = 7,1$  ve vodném prostředí.<sup>72</sup>



Kuličkový model pentakarbonylhydridomanganu.<sup>73</sup>

<sup>72</sup>Brønsted–Lowry Acid Strength of Metal Hydride and Dihydrogen Complexes.

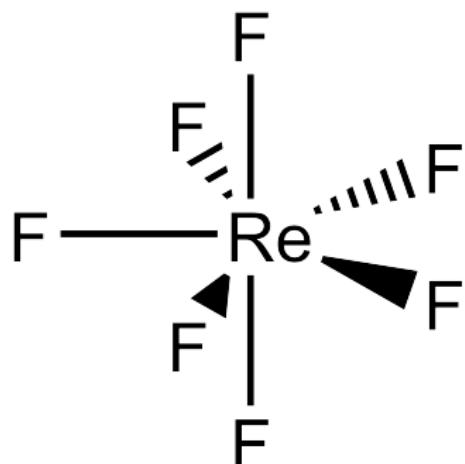
<sup>73</sup>Zdroj: Jynto and Ben Mills/Commons

# Sloučeniny

## Sloučeniny Tc a Re v oxidačním stavu VII–V

### Oxidační stavu VII–V

- ▶ Kovové rhenium poskytuje s fluorem buď  $\text{ReF}_6$  nebo  $\text{ReF}_7$ , v závislosti na podmírkách.
- ▶  $\text{ReF}_7$  je žlutá pevná látka, taje při  $48\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- ▶ Je to druhý stabilní heptafluorid, prvním je  $\text{IF}_7$ .
- ▶ Má strukturu deformované pentagonální bipyramidy.<sup>74</sup>
- ▶ Vzniká při teplotě  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ :  
$$2 \text{Re} + 7 \text{F}_2 \xrightarrow{400\text{ }^{\circ}\text{C}} 2 \text{ReF}_7$$
- ▶ S fluoridy vytváří komplexní anionty  $\text{ReF}_8^-$ .
- ▶ Reakcí s  $\text{SbF}_5$  poskytuje kation  $\text{ReF}_6^+$ .
- ▶  $\text{SbF}_5 + \text{ReF}_7 \longrightarrow [\text{ReF}_6][\text{SbF}_6]$



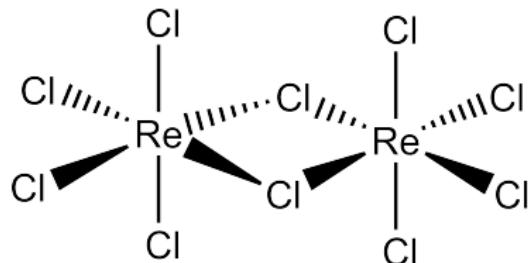
<sup>74</sup>Crystal and Molecular Structures of Rhenium Heptafluoride

# Sloučeniny

## Sloučeniny Tc a Re v oxidačním stavu VII–V

### Oxidační stavu VII–V

- ▶  $\text{ReF}_5$  se připravuje rozkladem na wolframovém vlákně:
- ▶  $\text{ReF}_6 \xrightarrow{600\text{ }^\circ\text{C}} \text{ReF}_5$
- ▶ nebo reakcí s fluoridem fosforitým:<sup>75</sup>
- ▶  $2 \text{ReF}_6 + \text{PF}_3 \longrightarrow 2 \text{ReF}_5 + \text{PF}_5$
- ▶ Přímá reakce Tc s fluorem vede k  $\text{TcF}_6$  a  $\text{TcF}_5$ .
- ▶  $\text{TcF}_7$  nebyl zatím připraven.
- ▶ Reakce s chlorem a bromem vedou k halogenidům v oxidačním stupni VI a V. Chlorid rheničný je dimerní,  $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}$ .

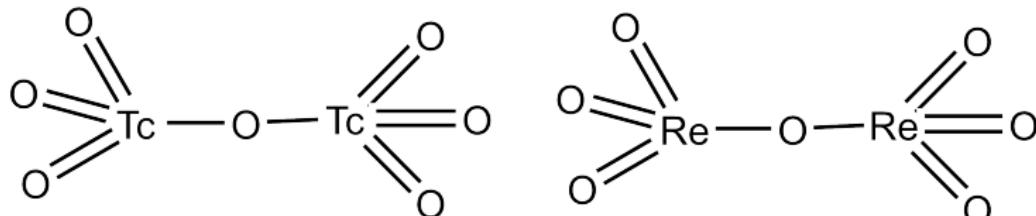


<sup>75</sup> Reactivity of transition metal fluorides. VIII. Reactions of rhenium heptafluoride and hexafluoride

# Sloučeniny

## Sloučeniny Tc a Re v oxidačním stavu VII–V

- ▶ Těkavé oxidy,  $M_2O_7$ , vznikají spalováním kovů v kyslíku. Jsou anhydrydy kyselin (obě jsou silné):
- ▶  $Tc_2O_7 + H_2O \longrightarrow 2 HTcO_4$
- ▶ Kyseliny  $HMO_4$  byly izolovány i v krystalickém stavu, jejich soli jsou isostrukturní s  $MnO_4^-$ .
- ▶ Jsou tvořeny tetraedry  $MO_4$  spojenými vrcholy.
- ▶ Technecistany a rhenistany jsou běžnou výchozí látkou pro studium sloučenin těchto kovů.
- ▶ Oxid rheniový lze připravit redukcí oxidem uhelnatým, oxid techneciový nebyl zatím připraven:
- ▶  $Re_2O_7 + CO \longrightarrow 2 ReO_3 + CO_2$

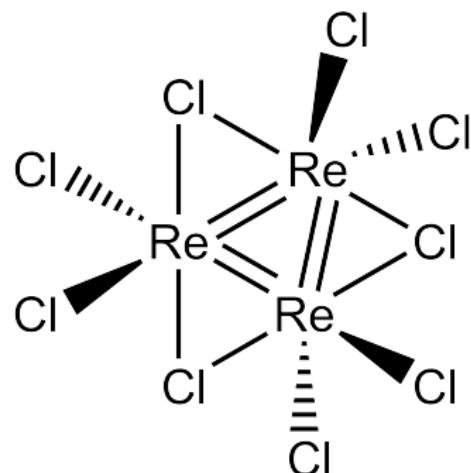


# Sloučeniny

## Sloučeniny Tc a Re v oxidačním stavu IV

### Oxidační stav IV

- ▶ Modrý  $\text{ReF}_4$  můžeme připravit redukcí  $\text{ReF}_5$  vodíkem na platinové síťce.
- ▶  $\text{ReCl}_4$  se připravuje komproporcionací  $\text{ReCl}_5$  a  $\text{Re}_3\text{Cl}_9$  za vyšší teploty.
- ▶  $\text{TcCl}_4$  lze připravit přímo z prvků<sup>76</sup> nebo reakcí  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  s  $\text{CCl}_4$ .
  - ▶ Při teplotě  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  se rozkládá za vzniku  $\text{TcCl}_3$  a  $\text{TcCl}_2$ .
- ▶ Oxidy  $\text{MO}_2$  se připravují redukcí  $\text{M}_2\text{O}_7$  pomocí čistého kovu nebo vodíku.
- ▶ Známe všechny oktaedrické komplexy typu  $\text{MX}_6^{2-}$ .



Struktura  $\text{Re}_3\text{Cl}_9$

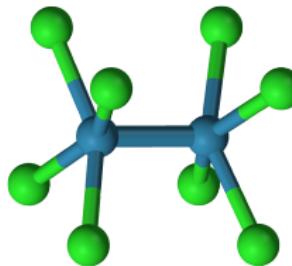
<sup>76</sup>Recent Advances in Technetium Halide Chemistry

# Sloučeniny

## Sloučeniny Tc a Re v oxidačním stavu III

### Oxidační stav III

- ▶ U sloučenin v oxidačním stavu III je běžná vazba kov-kov, halogenidy jsou trimerní.
- ▶ Halogenidy ochotně vytvářejí adukty s lewisovými bazemi:
- ▶  $[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{py})_3] \xleftarrow{\text{py}} [\text{Re}_3\text{Cl}_9] \xrightarrow{\text{PR}_3} [\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{PR}_3)]$
- ▶ Anion  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  byl první sloučeninou, u které byla prokázána čtverná vazba.<sup>77</sup>



Kuličkový model  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ .<sup>78</sup>

<sup>77</sup>The Crystal and Molecular Structure of Dipotassium Octachlorodirhenate(III)  
Dihydrate,  $\text{K}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

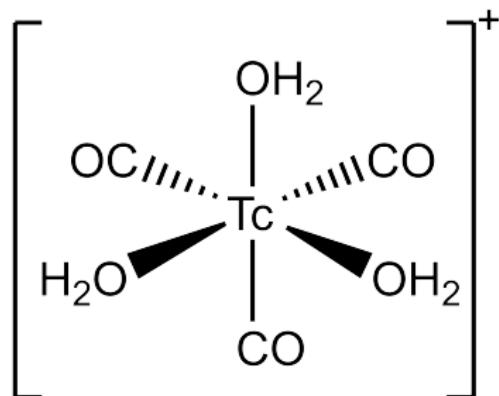
<sup>78</sup>Zdroj: Benjah-bmm27/Commons

# Sloučeniny

## Sloučeniny Tc a Re v oxidačním stavu I

### Oxidační stav I

- ▶ Oxidační stav I je stabilizován  $\pi$ -akzeptorními ligandy, např. CO.
- ▶ Tyto sloučeniny  $^{99m}\text{Tc}$  jsou zajímavé pro diagnostické snímkování, např.  $[\text{Tc}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CO})_3]^+$ .
- ▶ Oktaedrický kation  $[\text{Tc}(\text{RNC})_6]^+$  můžeme připravit redukcí technecistanu pomocí dithioničitanu  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  v přítomnosti izokyanidu RNC.

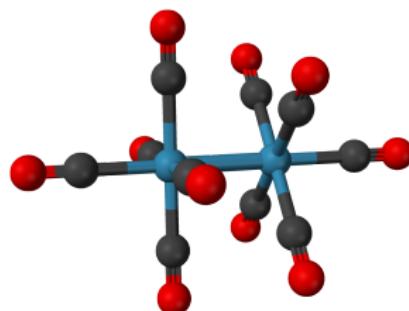
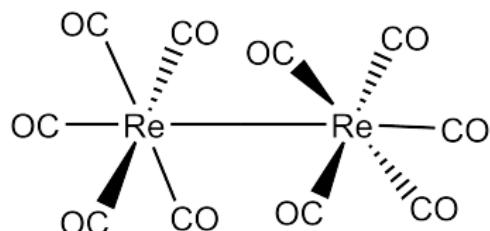


# Sloučeniny

## Sloučeniny Tc a Re v oxidačním stavu 0

### Oxidační stav 0

- Dekakarbonyldirhenia,  $\text{Rh}_2(\text{CO})_{10}$ , je bílá krystalická látka s teplotou tání 170 °C.
- Připravuje se redukcí rhenistanu draselného sodíkem v atmosféře CO za vysokého tlaku a teploty.<sup>79</sup>



Kuličkový model dekakarbonyldirhenia.<sup>80</sup>

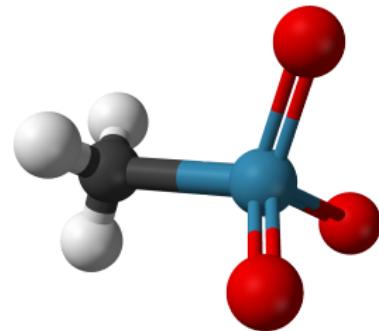
<sup>79</sup> Molecular structure of dirhenium decacarbonyl

<sup>80</sup> Zdroj: Ben Mills/Commons

# Sloučeniny

## Organokovové sloučeniny

- ▶ *Methyl-trioxorhenium*
- ▶  $\text{MeReO}_3$  – těkavá, bezbarvá pevná látka. Využívá se jako katalyzátor.
- ▶ Oxidační stav rhenia je +VII.
- ▶ Lze jej připravit reakcí oxidu rhenistého s tetramethylcínem:
- ▶  $\text{Re}_2\text{O}_7 + \text{Me}_4\text{Sn} \longrightarrow \text{MeReO}_3 + \text{Me}_3\text{SnOReO}_3$
- ▶ Katalyzuje mnoho typů reakcí, např.:<sup>81</sup>
  - ▶ Metateze olefinů
  - ▶ Oxidaci alkynů na kyseliny nebo diony
  - ▶ Oxidaci alkenů na epoxidu



Kuličkový model methyl-trioxorhenia.<sup>82</sup>

<sup>81</sup> Methyltrioxorhenium (MTO)

<sup>82</sup> Zdroj: Ben Mills/Commons

# Děkuji za pozornost

Zdeněk Moravec

[hugo@chemi.muni.cz](mailto:hugo@chemi.muni.cz)

<https://is.muni.cz/www/moravec/>