



Univerzitet u Nišu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju
Katedra za neorgansku hemiju



Hemija prelaznih metala sa koordinacionom hemijom

Školska: 2018/2019. godina

Prof. dr Nenad S. Krstić

M10_P22

TEHNICIJUM I RENIJUM



➤ *Otkriće:* 1937, Carlo Perrier and Emilio Segrè

➤ *Ime:* grčka reč „tekhnetos“ - veštački

Atomski broj	43
Grupa	7
Perioda	5
Kategorija	d-metal
A_r	98
Elek. konf.	[Kr] 4d ⁵ 5s ²



➤ *Otkriće:* 1925, Walter Noddack, Ida Tacke and Otto Berg

➤ *Ime:* od latinske reči za reku Rajnu „Rhenus“

Atomski broj	75
Grupa	7
Perioda	6
Kategorija	d-metal
A_r	186.207
Elek. konf.	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²



- Postojanje renijuma (Re) bilo je predviđeno na osnovu zakona periodičnosti, mnogo ranije nego što je ovaj element identifikovan prema rendgenskom spektru 1925. godine.
- Pokušaji da se izdvoji ovaj element dugo su bili bez rezultata, jer je to **najređi element** od svih retkih elemenata i ima ga oko $\sim 10^{-9}$ % u Zemljinoj kori.
- Renijum je redak i rasejani element i nigde u svetu nije pronađen u koncentraciji većoj od 50 ppm.

➤ Renijum može izomorfno da zameni molibden u strukturi molibdenita, i prve količine ovog metala dobijene su iz molibdenita (oko 1g Re).

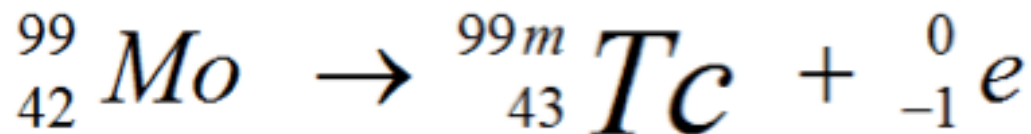
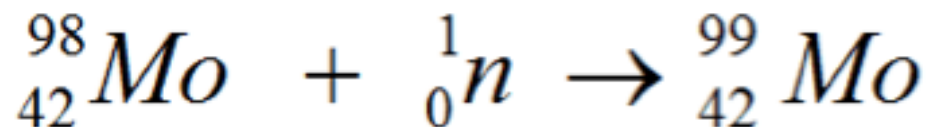


- Tragovi Re nalaze se u još nekim sulfidima i Cu-peščarima, pa se ovaj element izdvaja iz dimnih gasova koji nastaju u procesu prženja sulfidnih ruda i iz ostatka koji zaostaje kao šljaka pri topljenju ruda bakra.
- U geohemiji je karakteristična veza renijuma sa organskim materijalom i povećani sadržaj ovog metala u ugljeničnim škriljcima, bitumenima i nafti.
- U obliku isparljivih jedinjenja, renijum se javlja pri vulkanskim erupcijama.
- Istraživači koji su otkrili Re, pretpostavili su da su identifikovali i do tada nepoznati element sa atomskim brojem 43.

➤ Danas je poznato da su svi izotopi elementa 43 nestabilni i radioaktivni, u prirodi se mogu naći samo intermedijeri u procesu raspadanja radioaktivnog uranijuma i prvi tako otkriveni izotop nazvan je tehnicijum.

➤ U makrokoličinama izolovan je samo ^{99}Tc ($t_{1/2} = 2,12 \times 10^5$ godina).

➤ Ovaj izotop nastaje u kilogramskim količinama radioaktivnim raspadanjem i njegov sadržaj na Zemlji je zbog toga povećan u odnosu na neko stanje iz ranije geološke istorije Zemlje.



➤ Postupak dobijanja čistih metala tehnicijuma i renijuma je skup i dugotrajan.

➤ Svetska proizvodnja renijuma

TABLE 4
RHENIUM: ESTIMATED WORLD PRODUCTION, BY COUNTRY^{1,2}
(Kilograms)

Country	2000	2001	2002	2003	2004
Armenia	700	750	800	1,000	1,000
Canada	1,600	1,700	1,700	1,700	1,700
Chile ^{e,3}	15,200 ^r	15,900 ^r	15,100 ^r	15,800 ^r	18,100
Kazakhstan	2,400	2,500	2,600	2,600	2,600
Peru	4,800	5,000	5,000	5,000	5,000
Russia	1,100	1,200	1,400	1,400	1,400
United States ⁴	7,200 ^r	5,500	4,000	3,900	5,900
Uzbekistan	NA	NA	NA	NA	NA
Other	3,000	590	1,000	1,000	1,000
Total	36,000 ^r	33,100 ^r	31,600 ^r	32,400	36,700

^rRevised. NA Not available.

¹Data are rounded to no more than three significant digits; may not add to totals shown.

²Table includes data available through June 13, 2005.

³Data revised based on new information from Comisión Chilena del Cobre; also includes rhenium content from Mexico processed at Molibdenos y Metales S.A. in Chile.

⁴Calculated rhenium contained in molybdenite concentrates.

➤ Proizvodnja ^{99}Tc

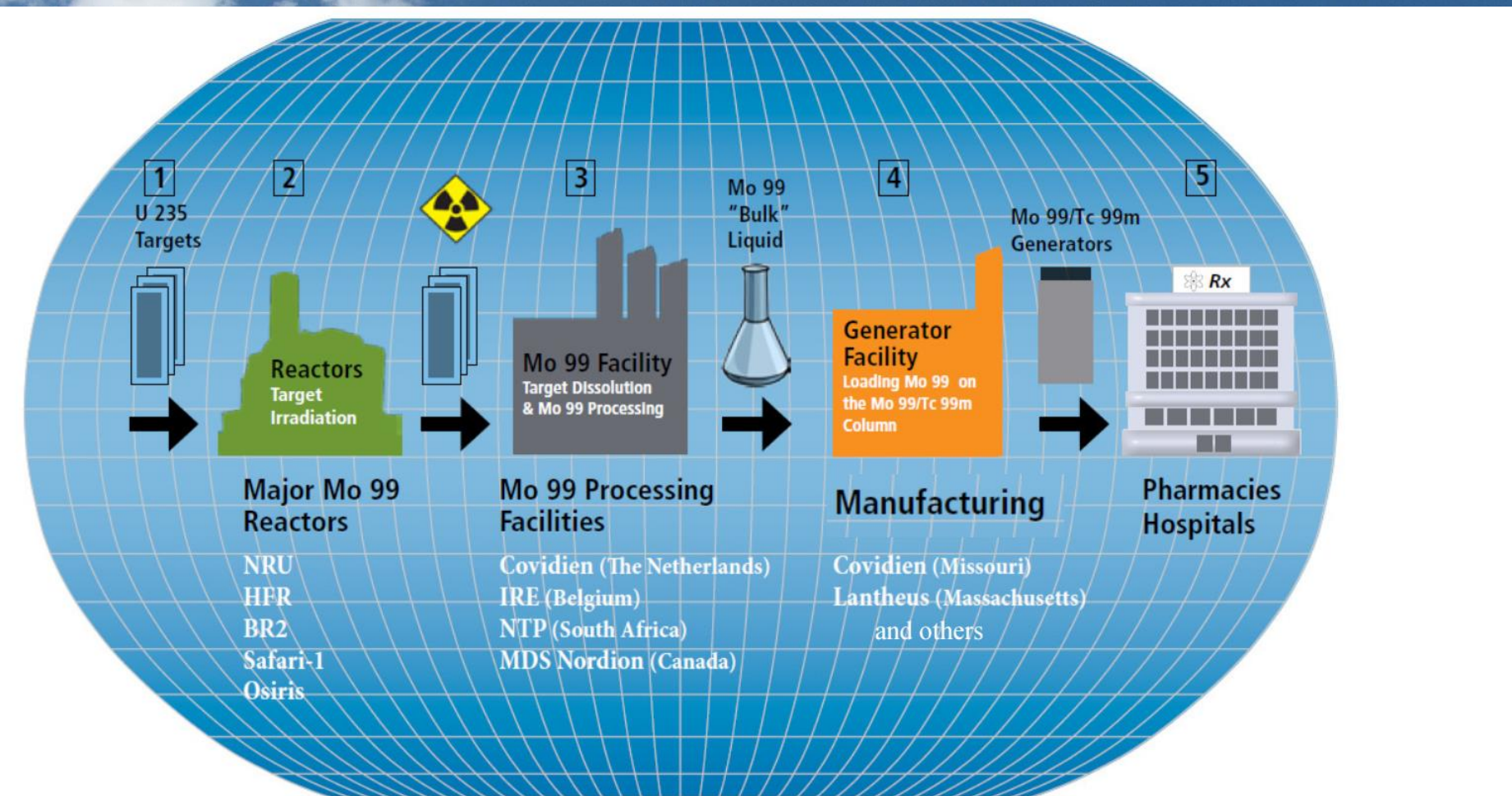


FIG. VII-1: Global supply chain of ^{99}Mo and subsequent utilization schematics. Source: www.covidien.com (October 2009)

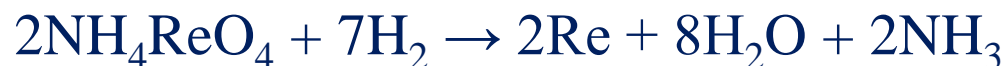
Dobijanje

- **Tehnicijum** se dobija u nuklearnim reaktorima. Bombardovanjem uranijuma ili plutonijuma neutronima dolazi do nastanka novih elemenata.
- Tehnicijum se zatim prevodi u amonijum-pertehnat NH_4TcO_4 koji se kasnije tretira vodonikom (gas) kako bi se izdvojio čist tehnicijum.

➤ Komercijalno **renijum** se dobija iz gasova preradom rude molibdena, neke rude molibdena sadrže 0,001% do 0,2% renijuma.

➤ Re(VII) oksid i perrenijumska kiselina se lako rastvaraju u vodi, lako se „spiraju“ iz gasova i prašine prilikom prerade rude Mo, a zatim se ekstrahuju precipitacijom KCl ili NH_4Cl -om do perrenijumskih soli.

➤ Metal se dobija redukcijom NH_4 -perrenijat vodonikom:





➤ *Renijum:*

- Kao aditiv volframovim i molibdenovim legurama kako bi im se poboljšale osobine, ove legure se koriste za vlakna u pećima i x-ray aparatima.
- Koriste se i kao električni kontakt materijal jer je otporan na habanje i koroziju.
- Renijumski katalizatori su ekstremno otporni na deaktivaciju („trovanje“) i koriste se za hidrogenizaciju finih („čistih“) hemikalija
- Koristi se i u legurama sa niklom za pravljenje lopatica turbina



➤ ***Tehnicijum:***

- Gama zraci emituju tehnicijum 99 (metastabilan izotop) koji se široko primenjuje u medicini za dijagnostiku.
- Dodaje se čelicima (veoma mala količina) kako bi isti postigli dobru otpornost na koroziju, međutim kako je radioaktivan, takvi čelici se koristi u nekim zatvorenim sistemima.

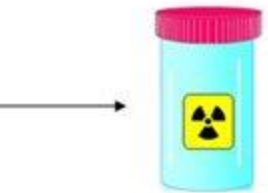




$^{99m}_{43}\text{Tc}_{56}$
Technetium
 $T_{1/2}$ 6.01 h
E 142.6833 keV



Pharmaceutical kit



^{99m}Tc -marked pharmaceutical

The radiotracer, injected into a vein, emits gamma radiation as it decays. A gamma camera scans the radiation area and creates an image.



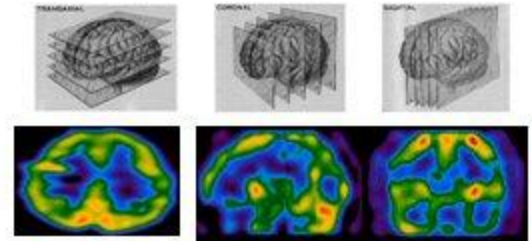
Gamma camera



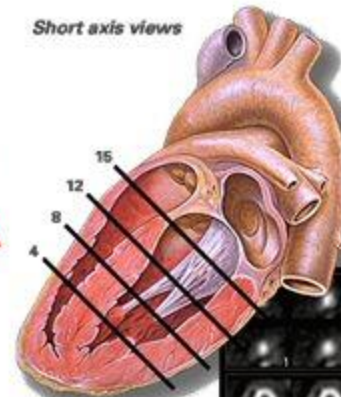
Brain Imaging

Other organs imaging

Myocardial Imaging

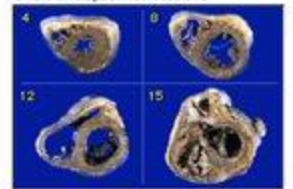


Short axis views

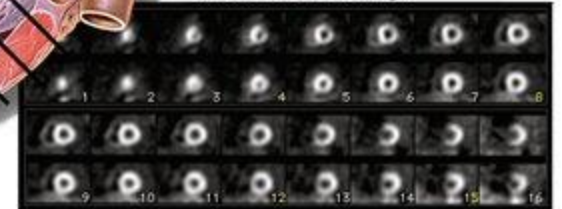


Slice locations

Short-axis specimen sections



Short-axis SPECT nuclear images



Fizičke osobine

▼ Tehnicijum



■ Group	7	■ Melting point	2157°C, 3915°F, 2430 K
■ Period	5	■ Boiling point	4262°C, 7704°F, 4535 K
■ Block	d	■ Density (g cm ⁻³)	11
■ Atomic number	43	■ Relative atomic mass	[98]
■ State at 20°C	Solid	■ Key isotopes	Unknown
■ Electron configuration	[Kr] 4d ⁵ 5s ²	■ CAS number	7440-26-8
■ ChemSpider ID	22396	ChemSpider is a free chemical structure database	

▼ Atomic data



■ Atomic radius, non-bonded (Å)	2.16			■ Covalent radius (Å)	1.38			
■ Electron affinity (kJ mol ⁻¹)	53.07			■ Electronegativity (Pauling scale)	2.10			
■ Ionisation energies (kJ mol ⁻¹)	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th	6 th	7 th	8 th
	702.41	1472.37	2850.18	-	-	-	-	-

Renijum



■ Group	7	■ Melting point	3185°C, 5765°F, 3458 K
■ Period	6	■ Boiling point	5590°C, 10094°F, 5863 K
■ Block	d	■ Density (g cm ⁻³)	20.8
■ Atomic number	75	■ Relative atomic mass	186.207
■ State at 20°C	Solid	■ Key isotopes	¹⁸⁷ Re
■ Electron configuration	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	■ CAS number	7440-15-5
■ ChemSpider ID	22388	ChemSpider is a free chemical structure database	

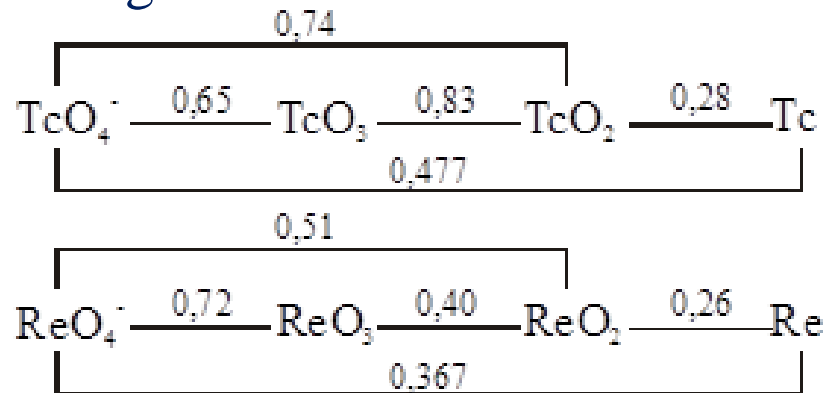
Atomic data



■ Atomic radius, non-bonded (Å)	2.16	■ Covalent radius (Å)	1.41					
■ Electron affinity (kJ mol ⁻¹)	14.47	■ Electronegativity (Pauling scale)	1.9					
■ Ionisation energies (kJ mol ⁻¹)	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th	6 th	7 th	8 th
	755.82	-	-	-	-	-	-	-

Hemijske osobine

- Prema hemijskim osobinama Tc i Re se izrazito razlikuju od mangana, analoga iz I serije prelaznih metala:
- Ovi elementi **ne grade** jone analogne jonu Mn^{2+} (u rastvoru), u ovom oksidacionom stanju, oni grade samo nekoliko kompleksnih jedinjenja.
 - Oni **retko grade katjone**, obrazuju brojne okso katjone sa višim stepenima oksidacije; za Tc to su jedinjenja Tc(IV) i Tc(VII), a za renijum pored ovih i jedinjenja Re(III) i Re(V). Elektrodni potencijali ovih elemenata mogu se videti i sa sledeće šeme:

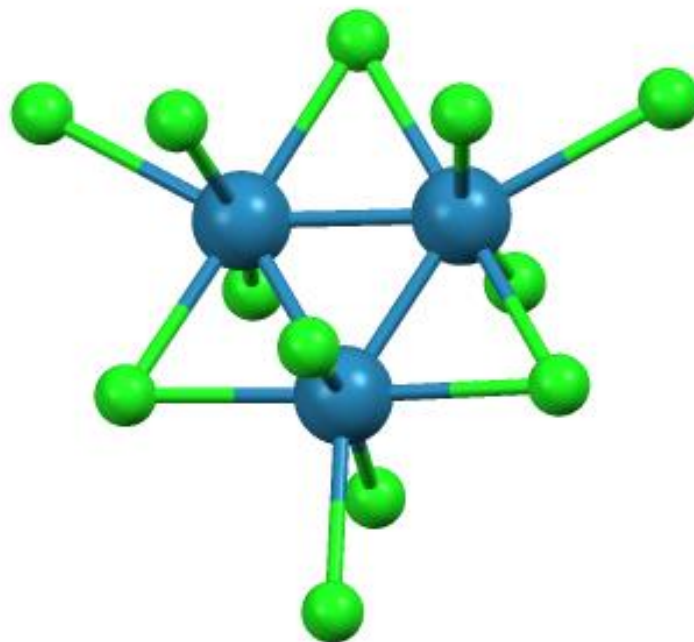
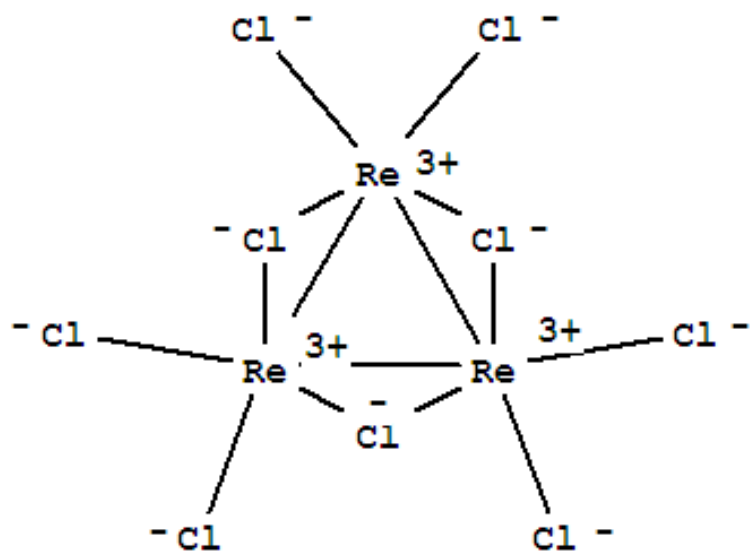


- U vodenim rastvorima postoje njihovi okso anjoni TcO_4^- i ReO_4^- .
- Okso anjoni MO_4^- su mnogo slabija oksidaciona sredstva od permanganata MnO_4^- .
- Re(IV) i Re(VII) su oksidaciona stanja ovog elementa koja postoje u zemlji, tako da je Re važan geohemijski indikator procesa koji su se odvijali u geološkoj istoriji zemlje.
- To su hemijski inertni metali. Rastvaraju se u jakim oksidacionim sredstvima i to u toploj bromnoj vodi i vreloj azotnoj kiselini.
- Renijum se može dobiti redukcijom bilo kog jedinjenja sa vodonikom, a godišnje se u svetu proizvede manje od jedne tone ovog metala.
- Legura Re – Pt na Al_2O_3 oksidu kao nosaču je katalizator za kreking u reforming procesu prerade nafte. Izotopi Tc primenjuju se u nuklearnoj medicini.

Binarna jedinjenja

- Sagorevanjem u kiseoniku na visokoj temperaturi, ovi metali grade okside M_2O_7 .
- Renijum(VII)-oksid je higroskopno jedinjenje, rastvara se u vodi, a u alkalnim rastvorima daje ReO_4^- jon.
- Sa gasovitim H_2S iz takvih rastvora u jako kiselj sredini, taloži se sulfid Re_2S_7 , a na toj reakciji zasniva se postupak izdvajanja ovog metala iz šljake koja ostaje u postupku tehnološko-metalurške prerade odgovarajućih ruda molibdena i bakra.

- Sa halogenim elementima, ovi metali grade jedinjenja od kojih su ReF_6 i ReF_4 isparljivi fluoridi na primer.
- Hlorovanjem Re na $t = 550^\circ\text{C}$ nastaje $\text{Re}_3\text{Cl}_{10}$, klasterno jedinjenje analogno sa $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ i $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$.
- Klasteri se razlažu do trihlorida Re_3Cl_9 koji je stabilan do 600°C , a on se inače javlja kao strukturni element većine drugih jedinjenja Re(III).

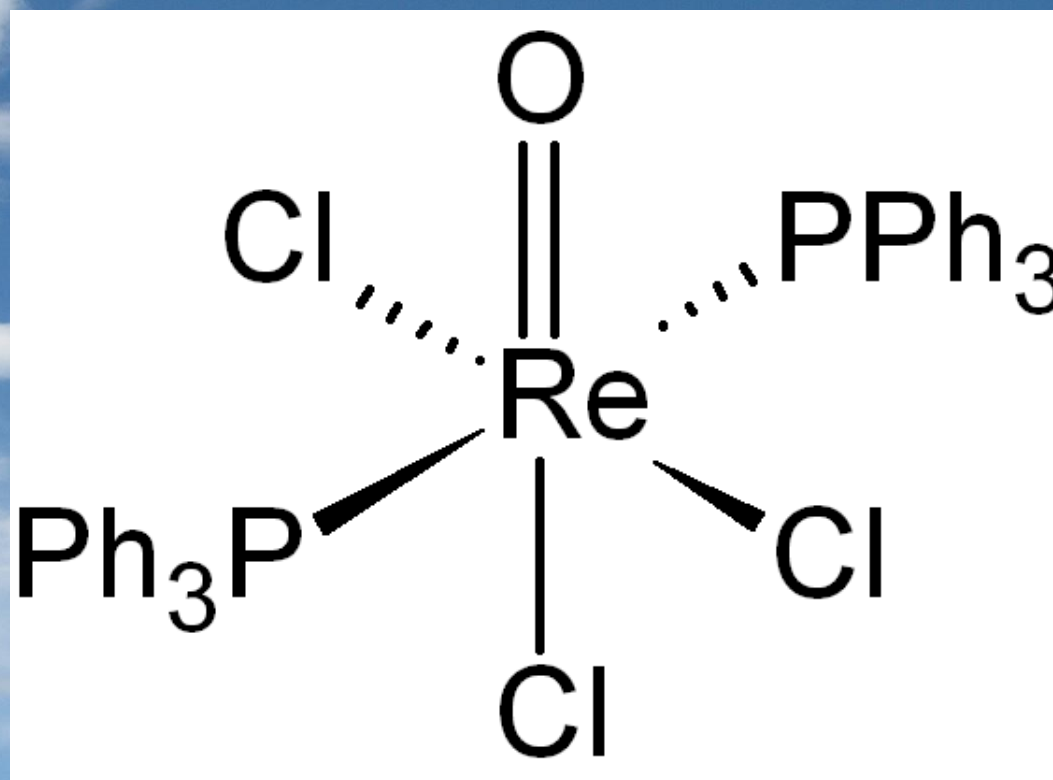


Hemija kompleksnih jedinjenja Tc i Re

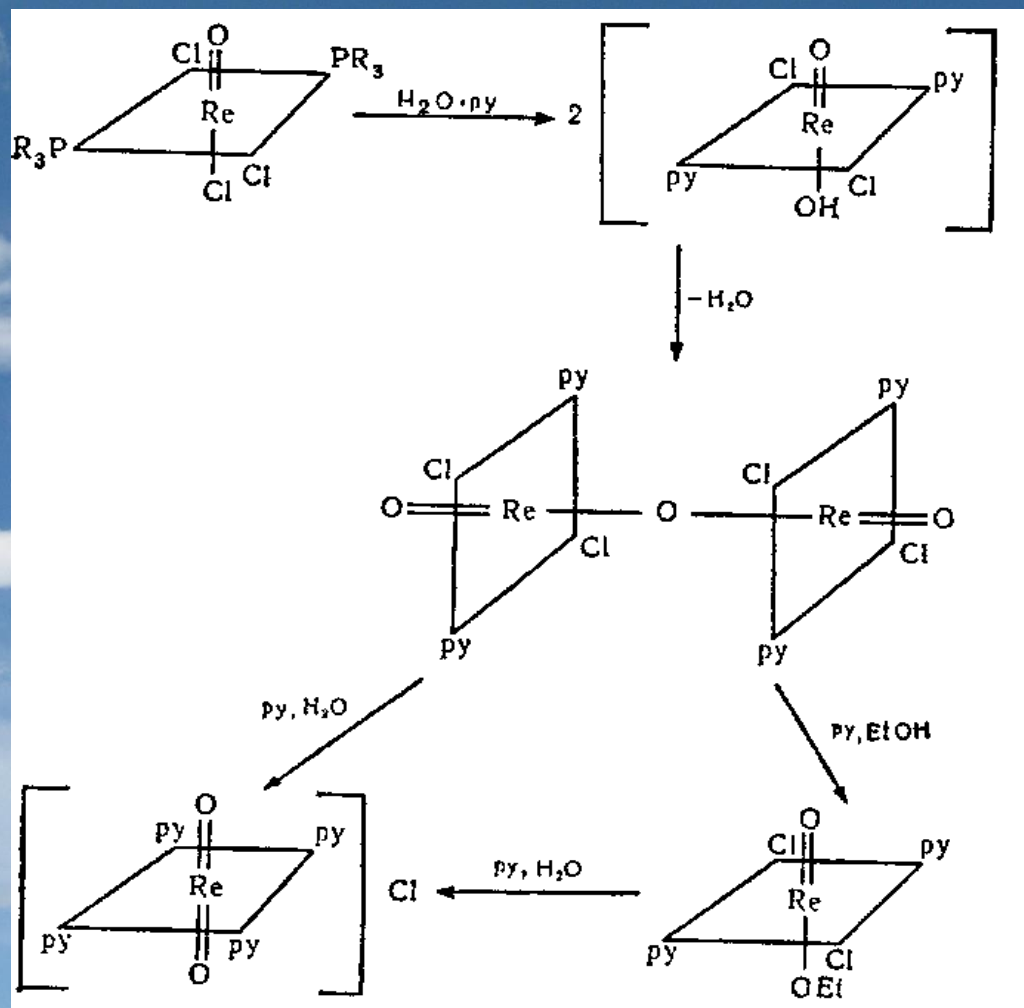
- Kompleksna jedinjenja Tc su slabo proučena, a o kompleksima Re ima manje podataka nego o kompleksima ostalih prelaznih metala.
- Oni grade pretežno niskospinske komplekse, a u slučajevima paramagnetnih jedinjenja, zbog značajnog spin-orbitalnog uzajamnog dejstva, teško se mogu interpretirati njihove magnetne karakteristike, osim za jedinjenja d^3 -elektronske konfiguracije.
- Slično molibdenu, Re gradi dvojne okso komplekse.
- Rastvaranjem $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}$ u koncentrovanoj HCl nastaje $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$ kompleksni jon.
- U okso kompleksima postoje fragmenti $\text{R} = \text{O}$ ili $\text{Re} - \text{O} - \text{Re}$ ili *trans*- $\text{O} = \text{Re} = \text{O}$, a u nekim kompleksima i linearni fragment:



- Sa supstituisanim fosfinima kao ligandima postoje okso kompleksi Re(IV), kao $[\text{ReOCl}_3(\text{PR}_3)_2]$ na primer, a nastaju u reakcijama ReO_4^- sa alkil fosfinima.



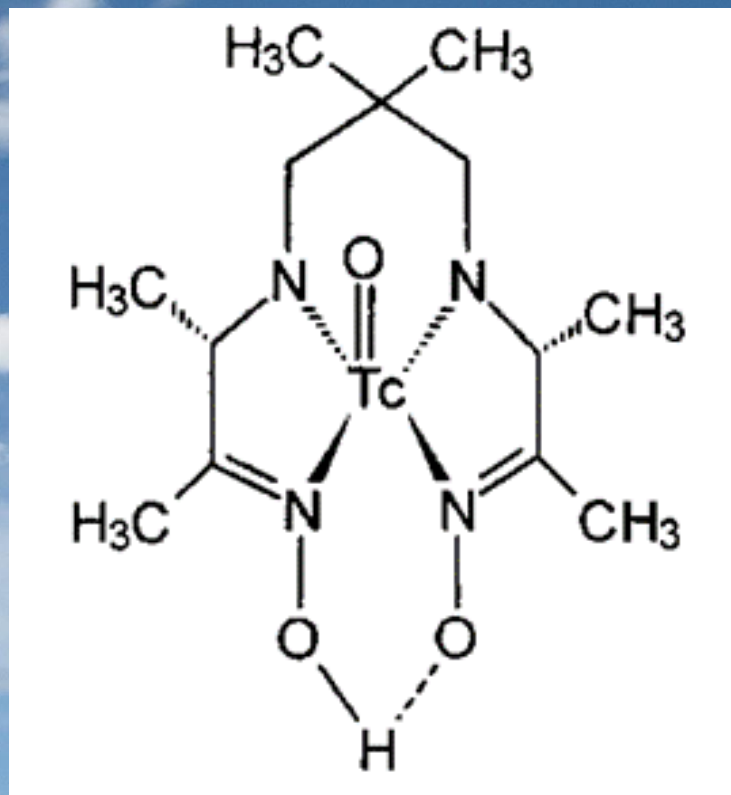
- U ovim kompleksima lako mogu da se zamenjuju ligandi u *trans*-položaju u odnosu na vezu $\text{Re} = \text{O}$, što je ilustrovano na sledećoj šemi:



Reakcije $[\text{ReOCl}_3(\text{Ph}_3)_2]$ sa vodom i piridinom

- Dihlor- i trihloro- kompleksi renijuma su polazni za sintezu brojnih jedinjenja ovog metala. To su kompleksi deformisane Oh-strukture, a odgovarajući geometrijski izomeri mogu se izdvojiti selektivnim rastvaranjem, mada se u rastvorima, između izomera, brzo uspostavlja ravnoteža, što se i vidi sa šeme.
- Dehidratacijom intermedijera sa OH – anjon ligandom u *trans*-položaju nastaje binuklearni kompleks, sa linearnim Re-O-Re fragmentom i oksidnim most-ligandom, intenzivno zelene boje.
- Ovaj kompleks je po strukturi sličan binuklearnim kompleksima molibdena.
- Konačan proizvod ovih transformacija je stabilan *trans*-izomer kompleksa diokso renijuma(V): $[\text{ReO}_2\text{Py}]\text{Cl}$.

- Neka kompleksna jedinjenja radioaktivnog izotopa $^{99}\text{Tc(V)}$ koriste u dijagnostici različitih oboljenja.
- U dijagnostici moždanog udara, kompleks sa slike se u moždanom tkivu transformiše u hidrofilni oblik koji ostaje u tkivu.



Primer kompleksa radioaktivnog tehnicijuma koji se koristi u dijagnostici moždanog udara