



UMFT

Universitatea de
Medicină și Farmacie
„Victor Babeș”
din Timișoara

RALUCA POP

CHIMIE ANORGANICĂ

– NOTE DE CURS –



I _A	II _A										III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A	VIII _A
H																He
Li	Be										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	III _B	IV _B	V _B	VI _B	VII _B	VIII _B	I _B	II _B	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca									Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr									In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba									Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra															



Editura „Victor Babeș”

Piața Eftimie Murgu 2, cam. 316, 300041 Timișoara

Tel./ Fax 0256 495 210

e-mail: evb@umft.ro

www.umft.ro/editura

Director general: Prof. univ. dr. Dan V. Poenaru

Director: Prof. univ. dr. Andrei Motoc

Colecția: MANUALE

Coordonator colecție: Prof. univ. dr. Sorin Eugen Boia

Referent științific: Prof. univ. dr. Codruța Șoica

Indicativ CNCIS: 324

© 2019 Toate drepturile asupra acestei ediții sunt rezervate.

Reproducerea parțială sau integrală a textului, pe orice suport, fără acordul scris al autorilor este interzisă și se va sancționa conform legilor în vigoare.

ISBN 978-606-786-134-1

**Editura „Victor Babeș”
Timișoara, 2019**



Cuprins

PREFAȚĂ	3
1. Tabelul periodic al elementelor	4
2. Proprietăți periodice	6
3. Legătura chimică	8
4. Tipuri de reacții	11
5. Clasificarea și nomenclatura compușilor anorganici.....	14
6. Combinații complexe	22
NEMETALE	28
Grupa VII _A (Halogenii)	28
Grupa VI _A – Calcogenii	41
Grupa V _A	56
Grupa IV _A	74
METALE.....	87
Grupa III _A	87
Grupa II _A (Grupa metalelor alcalino-pământoase)	95
Grupa I _A (Metalele alcaline)	101
Referințe bibliografice	108

PREFAȚĂ

Cartea se adresează studenților de anul I de la Facultatea de Farmacie și urmărește familiarizarea acestora cu noțiunile necesare cunoașterii și caracterizării reactivității chimice a elementelor din grupele principale ale tabelului periodic.

În prima parte a acestei cărți, studenții sunt familiarizați cu noțiunile de bază ale chimiei anorganice, și anume alcătuirea tabelului periodic, clasificarea și nomenclatura compușilor anorganici, tipurile de reacții chimice, oxido-reducerea și caracterul ionic, respectiv covalent al combinațiilor anorganice.

Apoi, sunt discutate caracteristicile elementelor din grupele principale ale tabelului periodic, evidențiindu-se aplicațiile din domeniul farmaceutic ale acestor elemente. Sunt discutate caracterizarea generală a elementelor, derivată din configurația electronică a acestora, fiind prezentate apoi metode de obținere, starea naturală și sursele elementelor respective. Caracterizarea chimică pornește de la reacțiile cu reactanți uzuali precum apa, aerul, acizii, bazele, hidrogenul, halogenii.

Pentru fiecare grupă principală sunt puse în evidență aplicațiile elementelor în domeniul medical și farmaceutic, prezentându-se atât rolul biologic al elementelor respective, cât și principalii compuși activi în componența cărora intră respectivul metal sau nemetal.

1. Tabelul periodic al elementelor

Formularea actuală a sistemului periodic al elementelor se datorează dezvoltării de-a lungul timpului a următoarelor idei fundamentale:

- Necesitatea clasificării raționale a elementelor chimice;
- Existența unei dependențe între o mărime fundamentală, caracteristică fiecărui element, și comportarea chimică a elementului respectiv;
- Periodicitatea proprietăților elementelor în funcție de această mărime fundamentală.

Legea periodicității a cunoscut două formulări. Prima aparține lui Mendeleev (sec. XIX): **proprietățile fizice și chimice ale elementelor se repetă periodic, în funcție de masele lor atomice.** Moseley (sec. XX) a reformulat legea periodicității: **proprietățile elementelor chimice sunt funcții periodice ale numărului atomic Z.**

Tabelul periodic este alcătuit din 18 grupe –coloanele verticale- (8 grupe principale și 10 grupe secundare) și 7 perioade (rândurile orizontale).

Perioada 1: se găsesc doar 2 elemente, hidrogen (H) și heliu (He).

Perioada a 2-a: conține 8 elemente (elemente din grupele principale), de la litiu (Li) → neon (Ne).

Perioada a 3-a: conține 8 elemente (elemente din grupele principale), de la sodiu (Na) → argon (Ar).

Perioada a 4-a: conține 18 elemente (elemente din grupele principale și secundare), de la potasiu (K) → kripton (Kr).

Perioada a 5-a: conține 18 elemente (elemente din grupele principale și secundare), de la rubidiu (Rb) → xenon (Xe).

Perioada a 6-a: conține 32 elemente (dintre care 14 sunt lantanide), de la cesiu (Cs) → radon (Rn).

Perioada a 7-a: conține 32 elemente (dintre care 14 sunt actinide), de la franciu (Fr) → oganesson (Og) (Og- element sintetizat).

! Observații

- Grupele tabelului periodic conțin **elemente care au aceeași configurație electronică a stratului de valență**, având proprietăți fizice și chimice asemănătoare.
- Strat de valență: stratul electronic ocupat cu electroni cel mai îndepărtat de nucleu.
- Electroni de valență: electronii din stratul de valență.
- Pentru elementele din grupele 1-12, **numărul grupei corespunde numărului electronilor de valență**.
- Pentru elementele din grupele 13-18, **numărul de electroni de valență se calculează prin diferența (numărul grupei – 10)**.
- Electronii de valență ai unui **element din grupele principale** sunt electronii din substraturile **ns**, respectiv **ns np** (unde n este cel mai mare număr cuantic principal al configurației electronice a elementului respectiv)
- Electronii de valență ai unui **element din grupele secundare** sunt electronii din substraturile **ns (n-1)d** (unde n este cel mai mare număr cuantic principal al configurației electronice a elementului respectiv)

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period ↓ 1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	* 72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	* 104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
				* 58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
				* 90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

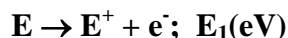
Figura 1. Tabelul periodic al elementelor [1]

2. Proprietăți periodice

2.1. Proprietăți periodice fizice

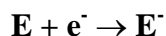
1. **Razele atomice** cresc în grupă cu creșterea numărului de ordine și scad în perioadă cu creșterea numărului de ordine.

2. **Energia de ionizare** reprezintă energia minimă consumată la îndepărtarea unui electron dintr-un atom în fază gazoasă:



- cea mai mare energie de ionizare o au elementele cu configurații stabile (gazele rare)
- cea mai mică energie de ionizare o au metalele alcaline

3. **Afinitatea pentru electron** (A_e) reprezintă **energia degajată sau absorbită la acceptarea unui electron în stratul de valență** și transformarea unui atom în ion negativ:



- În cadrul aceleiași perioade, afinitatea pentru electron crește odată cu creșterea numărului atomic Z.
- În cadrul aceleiași grupe, afinitatea pentru electron crește odată cu scăderea numărului atomic Z.

2.2. Proprietăți periodice chimice

1. Caracterul metalic (electropozitiv)

Caracterul electrochimic reprezintă proprietatea elementelor de a accepta sau ceda electroni, transformându-se în ioni (anioni, respectiv cationi) și variază periodic.

Caracterul electropozitiv (metalic) al elementelor subliniază tendința acestora de ***a ceda electroni, formând ioni pozitivi.***

- Crește odată cu scăderea energiei de ionizare
- Crește în grupă de sus în jos (odată cu creșterea lui Z) și în perioadă de la dreapta la stânga (odată cu scăderea lui Z și a numărului de electroni cedați).
- Astfel, cel mai pronunțat caracter metalic (electropozitiv) îl vor avea elementele din grupa 1 (I_A), respectiv din perioadele mari.

Metalele sunt ordonate în sensul descrescător al caracterului electropozitiv în **seria activității metalelor**, în care tendința atomilor metalici de a ceda electroni este comparată folosind drept etalon tendința atomului de hidrogen de ceda electroni:

K Ba Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Ni Sn Pb H Cu Hg Ag Pt Au



mai reactive decât H



mai puțin reactive decât H

! Un caracter electropozitiv pronunțat determină o reactivitate chimică mai mare metalului respectiv.

2. Caracterul electronegativ (nemetalic) al elementelor subliniază tendința acestora de **a accepta electroni, formând ioni negativi**.

- Crește odată cu creșterea afinității pentru electron;
- Crește în grupă de jos în sus (o dată cu scăderea lui Z) și în perioadă de la stanga la dreapta (odată cu creșterea lui Z și a numărului de electroni acceptați).
- cel mai pronunțat caracter nemetalic (electronegativ) îl vor avea elementele din grupa 17 (VII_A), respectiv din perioadele mici.

Astfel, **fiecare perioadă începe cu un element cu caracter metalic pronunțat și se încheie cu un element cu caracter puternic nemetalic** (făcând excepție de gazele rare). Ca urmare, **metalele** se găsesc așezate în grupele principale spre **partea din stânga jos a tabelului periodic**, iar **nemetalele** sunt așezate în **grupele principale, în partea din dreapta sus** a sistemului periodic.

- Observație 1: **grupele secundare** sunt alcătuite **exclusiv din metale**.
- Observație 2: cu cât două elemente sunt mai opuse din punct de vedere al caracterului electrochimic (cu cât sunt mai îndepărtate între ele în sistemul periodic), cu atât este mai mare tendința lor de combinare.

3. Legătura chimică

Legătura chimică se formează prin interacțiunea dintre electronii din straturile exterioare ale atomilor (electroni de valență).

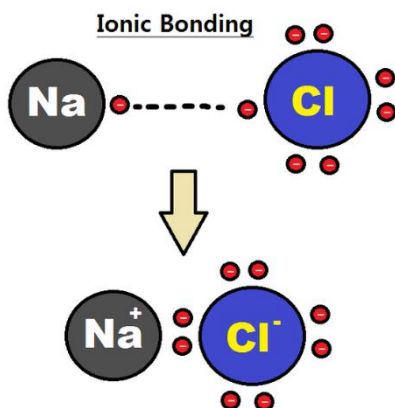
Formarea legăturii chimice se bazează pe **regula octetului**: octetul de electroni reprezintă cea mai stabilă configurație electronică, specifică elementelor din grupa VIII_A. Atomii celorlalte elemente își vor modifica structura învelișului electronic prin transfer sau punere în comun de electroni, astfel încât să devină identice cu acelea ale elementului cel mai apropiat din grupa VIII_A.

! Excepție: atunci când unul dintre cei doi atomi care formează legătura chimică este hidrogenul, acesta va realiza configurația stabilă de dublet.

Legătura chimică poate lua naștere în două moduri: **prin transfer de electroni (legătura ionică)** sau prin **punere în comun de electroni (legătura covalentă)**.

1. Legătura ionică

Legătura ionică se realizează prin **transfer de electroni** de la atomi care cedează ușor electroni spre atomi care acceptă ușor electroni suplimentari în invelișul lor, transformându-se în ioni.



<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:IonicBondingRH11.png>
Rhannosh [CC BY-SA 3.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)]

Exemplu: Atomul de Na cedează electronul de valență atomului de clor, formându-se cationul de sodiu și anionul de clor.

Astfel, legăturile ionice necesită un **donor de electroni** (metal) și un **acceptor de electroni** (nemetă).

Metale: elementele din grupele I_A, II_A și III_A, elementele din grupele secundare (metalele tranziționale).

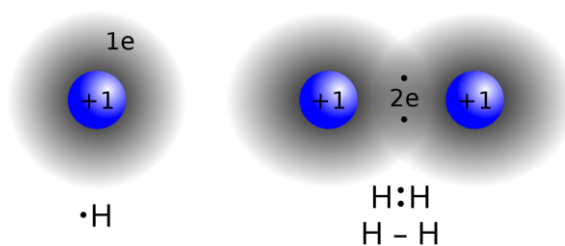
Nemetale: îndeosebi elementele din grupele VI_A și VII_A.

Astfel, legătura ionică:

- generează **doi ioni de sarcini contrare** (un cation și un anion).
- sarcinile anionului și cationului corespund cu numărul de electroni cedați sau primiți.
- sarcina globală a compusului astfel format trebuie să fie egală cu zero.

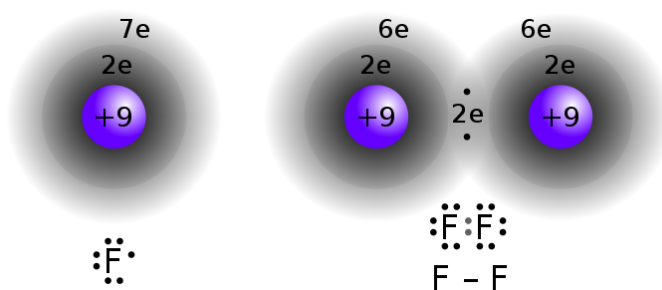
2. Legătura covalentă

- Legătura covalentă se realizează prin punerea în comun a electronilor celor doi atomi.
- Legătura covalentă apare între elementele care au electronegativitate și afinitate pentru electroni asemănătoare (între două nemetale sau un nemetal și semimetal).
- Dacă doi atomi au afinități pentru electron asemănătoare, niciunul dintre aceștia nu va avea tendința de a-i ceda; în schimb, îi vor pune în comun pentru a-și realiza configurația stabilă de octet.



https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Covalent_bond_hydrogen.svg

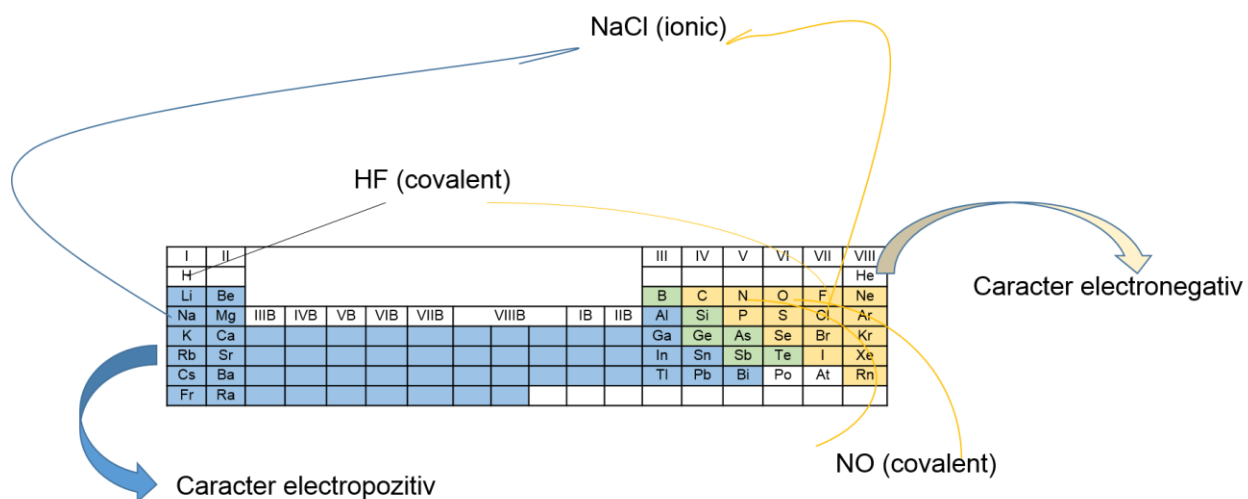
Credit imagine: Jacek FH [CC BY-SA 3.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)]



https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Covalent_bond_fluorine.svg

Credit imagine: Jacek FH [CC BY-SA 3.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)]

Compuși ionici	Compuși covalenți
Solide cristaline alcătuite din ioni Puncte de topire mari Puncte de fierbere mari Buni conductori de electricitate în topitură sau soluție apoasă Solubili în apă	Gaze, lichide sau solide alcătuite din molecule Puncte de topire scăzute Puncte de fierbere scăzute Slabi conductori de electricitate (indiferent de fază) Puțin solubili în apă



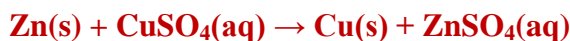
Caz particular 1 – compușii hidrogenului

- Compușii cu metale (hidrurile metalice) au caracter ionic (NaH, MgH₂, etc).
- Compușii cu nemetale sau semimetale au caracter covalent (BH₃, NH₃, H₂O, HCl, HF, H₂S, etc)

4. Tipuri de reacții

1. Reacții de substituție (de schimb)

Un element cu reactivitate mai mare înlocuiește un element mai puțin reactiv:



2. Reacții de substituție (de dublu schimb)

Sunt specifice reacțiilor în soluție apoasă în care se formează o sare insolubilă; cationii celor două specii reactante sunt schimbați între ei:



3. Reacții acido-bazice

Sunt reacții care au loc între un acid și o bază, în care acidul cedează proton(i), iar baza o grupare (grupări) hidroxil, formând apă și o sare.



4. Reacții de combinare

Sunt reacțiile în care două elemente/doi compuși se combină, formând un singur compus.



De cele mai multe ori, formarea produsului de reacție este influențată de raportul reactanților, precum și de condițiile de temperatură și presiune.

5. Reacții de descompunere

Sunt reacțiile în care un unic reactant este descompus prin încălzire sau electroliză în doi sau mai multi compuși:



6. Reacții de oxido-reducere

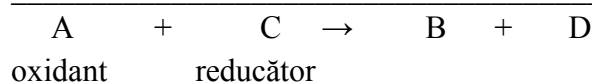
Reacțiile de oxido-reducere (redox) sunt reacțiile care decurg cu modificarea stării de oxidare a atomilor, cauzată de transferul de electroni. Astfel, o specie chimică *cedează electroni* -procesul de **oxidare**-, *electroni* care sunt *acceptați* de o altă specie chimică -procesul de **reducere**.

Oxidare: cedare de electroni → starea de oxidare crește

Reducere: acceptare de electroni → starea de oxidare scade

Într-o reacție redox, *specia oxidantă este cea care acceptă electroni* (starea de oxidare a acesteia va scădea), iar *specia reducătoare este cea care cedează electroni* (starea de oxidare va crește).

Desfășurarea unei reacții de oxido-reducere poate fi sumarizată astfel:



Exemplu: fie reacția $\text{Mg}^0 + \text{S}^0 \rightarrow \text{Mg}^{+2}\text{S}^{-2}$

Starea de oxidare a Mg crește de la 0 la +2, ceea ce înseamnă că **va ceda** doi **electroni**:



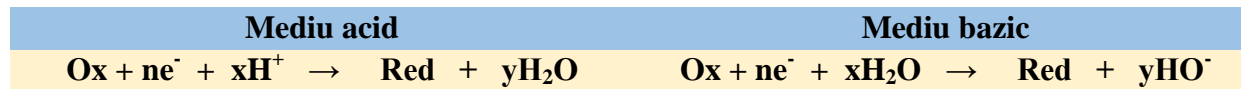
Starea de oxidare a S scade de la 0 la -2, ceea ce înseamnă că **va accepta** doi **electroni**:



Însumând reacțiile (1) și (2), obținem ecuația finală:



În cazul în care reacția se desfășoară într-un mediu acid sau bazic, trebuie să ținem cont de prezența protonilor H^+ , respectiv a ionilor HO^- . Astfel, forma generală a unei reacții de reducere devine:



5. Clasificarea și nomenclatura compușilor anorganici

Compușii anorganici pot fi împărțiți în **patru categorii**: *acizi*, *baze*, *oxizi* și *săruri*.

4.1. Acizi

Definiție: acizii sunt substanțe care conțin în moleculă unul sau mai mulți atomi de hidrogen pe care îi pun în libertate -prin disociere în soluții apoase- sub formă de protoni.



În soluții apoase, protonii reacționează rapid cu moleculele de apă formând ionii hidroniu (H_3O^+):



Astfel, reacția (1) devine:



A. În funcție de compoziția acestora, acizii se pot clasifica în **hidracizi** și **oxoacizi**.

4.1.1. Hidracizi

Definiție: hidracizii sunt specii binare care conțin hidrogen (unul sau mai mulți atomi) și un atom de nemetal.

Formula generală: H_nX ,

unde: $n = 8 -$ numărul grupei din care face parte elementul X

X = nemetal la stare de oxidare minimă

Exemple: HF, HBr, H_2S , H_2Se .

4.1.2. Oxoacizi

Definiție: oxoacizii sunt specii poliatomice care conțin, pe lângă atomul (atomii de hidrogen) și nemetalul X, unul sau mai mulți atomi de oxigen.

Formula generală: H_nXO_y ,

unde: X - nemetal la stare de oxidare maximă sau stare de oxidare intermediară

Exemple: H_2CO_3 , HNO_2 , HClO, H_3PO_4 .

B. În funcție de numărul atomilor de hidrogen din moleculă, acizii se clasifică în **monoprotici** (un singur atom de hidrogen), **diprotici** (doi atomi de hidrogen) sau **triprotici** (trei atomi de hidrogen în moleculă).

Exemple: HCl – monoprotic; H_2S – diprotic, H_3PO_4 – triprotic.

Proprietăți generale ale acizilor

Acizii sunt substanțe lichide sau gazoase, solubile în apă. Reacționează cu:

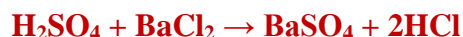
1. **Baze**, rezultând săruri:



2. **Oxizi bazici**, rezultând săruri:



3. **Săruri**



Pentru ca o astfel de reacție să fie posibilă, trebuie ca din reacție să rezulte o sare insolubilă (greu solubilă) sau acidul care se obține în reacție să fie volatil (ex. HCl).

4. **Metale**, rezultând săruri:



Reacția poate avea loc doar dacă metalul este mai activ decât hidrogenul (vezi seria reactivității metalelor).

4.2. Baze

Definiție: bazele sunt definite ca substanțe care conțin una sau mai multe grupe hidroxil (OH), care sunt puse în libertate în soluții apoase sub formă de ioni de hidroxid (HO⁻).

Formula generală: $\text{M}(\text{OH})_n$

unde: M – metal, n – starea de oxidare sau valența metalului

Exemple: KOH – hidroxid de potasiu

Mg(OH)₂ – hidroxid de magneziu

Proprietăți generale ale bazelor

Majoritatea bazelor sunt substanțe solide; hidroxizii metalelor alcaline sunt solubili în apă, în timp ce hidroxizii metalelor alcalino-pământoase sunt puțin solubili în apă.

Bazele reacționează cu:

1. **Acizi**, rezultând o sare și apă (vezi reacția de neutralizare)



2. **Oxizi acizi**, rezultând o sare și apă:



3. **Săruri**



4. **Metale**:

**4.3. Oxizi**

Definiție: oxizii sunt compuși binari ai oxigenului cu diverse metale sau nemetale.

Formula generală: EO , unde E – element divalent.

În funcție de comportarea lor în reacția cu apa, oxizii se împart în **oxizi acizi**, **oxizi bazici** și **oxizi neutri**.

1. **Oxizii acizi** reacționează cu apa formând acizi. În această categorie sunt incluși *oxizii nemetalelor* și *oxizii metalelor tranziționale la starea de oxidare superioară*.

Exemple:



2. **Oxizii bazici** sunt oxizii care, în urma reacției cu apa, formează hidroxizi. În această categorie sunt incluși *oxizii metalelor din grupele principale* și *oxizii metalelor tranziționale la starea de oxidare inferioară*.

Exemple:



3. **Oxizii indiferenți** (neutri) sunt cei care nu formează nici acizi, nici baze prin reacția cu apa.

Exemple: CO, N₂O.

4.4. Săruri

Definiție: Sărurile sunt substanțe obținute prin reacția dintre un acid și o bază.

Formula generală:

M_xE_y, pentru sărurile care provin din hidracizi (NaCl, Na₂S);

M_xEO_y, pentru sărurile care provin din oxoacizi (Na₂SO₃, Ca(NO₃)₂).

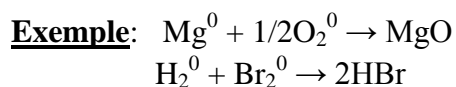
Așa cum am menționat anterior [2], regulile de denumire a compușilor anorganici țin cont de starea de oxidare a atomilor constituenți, vom discuta mai întâi despre starea de oxidare și despre regulile de stabilire ale acesteia.

1. Starea de oxidare

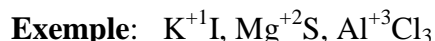
Definiție: Starea de oxidare (notată în continuare S.O.) reprezintă un număr atribuit unui element într-un compus chimic; indică numărul de electroni cedați/acceptați de atomul respectiv.

Reguli de stabilire a stării de oxidare

1. În cazul atomilor liberi și al moleculelor formate din elemente identice starea de oxidare este egală cu zero.



2. În compuși, starea de oxidare corespunzătoare elementelor din grupele I_A, II_A și III_A este întotdeauna pozitivă, egală cu numărul grupei respective.



Exemple:



Elementele din grupele IV_A , V_A , VI_A și VII_A , precum și metalele tranziționale, pot avea mai multe stări de oxidare. În tabelul următor sunt redate stările de oxidare posibile ale elementelor din grupele principale IV_A - VII_A :

Stările de oxidare ale elementelor din grupele IV_A , V_A , VI_A și VII_A

Stare de oxidare (S.O.)	Grupa IV_A	Grupa V_A	Grupa VI_A	Grupa VII_A
S.O. maximă	+4	+5	+6	+7
S.O. intermediare	+2	+3	+4	+5
		+1	+2	+3
				+1
S.O. minimă	-4	-3	-2	-1

S.O. maximă = numărul grupei respective

S.O. minimă = numărul grupei – 8

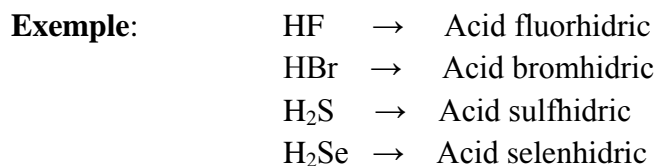
S.O. intermediare = se determină scăzând câte 2 unități din valoarea stării de oxidare maxime, atât cât se obțin valori pozitive

Nomenclatura compușilor anorganici

1. Hidracizi

Denumire: numelui elementului central i se adaugă sufixul *hidric*

Acid X + hidric



2. Oxoacizi

Denumire: nomenclatura oxoacizilor va ține cont de starea de oxidare a nemetalului X. Astfel, dacă într-un oxoacid **starea de oxidare S.O. a nemetalului X este stare de oxidare maximă**, denumirea acestuia se va forma prin adăugarea sufixului **ic** la numele elementului central X:

Denumire: acid X + ic

Exemple: H_2CO_3 (S.O._C = +4 ↔ S.O. max) acid **carbonic**
 H_3PO_4 (S.O._P = +5 ↔ S.O. max) acid **fosforic**

Dacă **starea de oxidare a nemetalului X este stare de oxidare intermediară**, denumirea acestuia se va forma prin adăugarea sufixului **os** la numele atomului central X:

Denumire: acid X + os

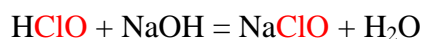
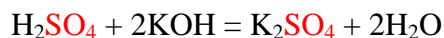
Exemple: HNO_2 (S.O._N = +3 ↔ S.O. intermediară) acid azot**os**
 H_3PO_3 (S.O._P = +3 ↔ S.O. intermediară) acid fosfor**os**

În cazul oxoacizilor în care **nemetalul este un element din grupa VII_A**, denumirile se stabilesc astfel:

S.O. = +7 acid **per** + X + **ic** (HClO_4 – acid percloric)
 S.O. = +5 acid X + **ic** (HClO_3 – acid cloric)
 S.O. = +3 acid X + **os** (HClO_2 – acid cloros)
 S.O. = +1 acid **hipo** + X + **os** (HClO – acid hipocloros)

! În structura oxoacizilor, atomul central și atomul (sau atomii de oxigen) sunt grupați; în decursul reacțiilor chimice se comportă ca un singur element (rămân grupați în același mod). Se numesc **radicali acizi (anioni)**.

Exemplu:



3. Hidroxizi

Denumire: hidroxid de M

4. Oxizi (A_xO_y)

Denumire: dacă **A este un nemetal**

nr. atomilor de oxigen (mono, di, tri, penta,...) +oxid de numele elementului A

Exemple: NO_2 – dioxid de azot

SO_3 – trioxid de sulf

Denumire: dacă **A este un metal tranzițional**

Oxid de numele elementului A (starea de oxidare a metalului)

Exemplu: CrO_3 – oxid de crom(VI)

Denumire: oxid de A (dacă A este un metal din grupele principale)

5. Săruri

Denumirea sărurilor se face în funcție de numele radicalului acid (anionului), respectiv al cationului.

Dacă anionul provine de la un hidracid, denumirea sării va fi:

E + ură de M

Exemple: $NaBr$ – bromură de sodiu

K_2S – sulfură de potasiu

$MnCl_2$ – clorură de mangan

Dacă anionul provine de la un oxoacid în care nemetalul este la S.O. max, denumirea sării va fi:

E + at de M

Exemple: Na_2SO_4 – sulfat de sodiu

$CaCO_3$ – carbonat de calciu

$KClO_4$ – perclorat de potasiu

Dacă anionul provine de la un oxoacid în care nemetalul este la S.O. intermediară, denumirea sării va fi:

E + it de M

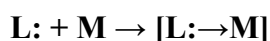
Exemple: Na_2SO_3 – sulfit de sodiu

KNO_2 – azotit de sodiu

$NaClO$ – hipoclorit de sodiu

6. Combinații complexe

- Formula generală: ML_n , unde **M** este un metal, **L** este un ligand, iar **n** reprezintă numărul de coordinare al metalului respectiv.
- Sunt compuși în care avem legături de tip **donor-acceptor**: la complexare, **liganzii donează câte o pereche de electroni**, formând cu atomul central legături covalente de doi electroni (legături coordinative). Ligandul se comportă ca o bază, cedând atomului central al complexului metalic o pereche de electroni:



- **Donor**: poate fi orice specie chimică care are cel puțin o pereche de electroni neparticipanți (numiți și **liganzi**, pot fi molecule neutre sau anioni)

Exemplu: H_2O , NH_3 , Cl^-

- **Acceptor**: cationi ai metalelor, M^{n+} . Sunt numiți și ioni centrali sau **generatori de complecși**.
- **Cationul metalic și liganzii** formează **sfera de coordinație interioară** a complexului, notată prin [].

Complecșii pot fi de 2 tipuri:

- neutri: prezintă doar sferă de coordinație interioară;
[$CrCl_3(NH_3)_3$] și [$PtCl_4(NH_3)_2$]
- ionici: pe lângă sfera de coordinație interioară, prezintă și sferă de coordinație exterioară (pentru a le asigura electroneutralitatea, fiind reprezentată de ioni de semn contrar).

La rândul lor, complecșii ionici pot fi:

- **anionici** $K_3[Fe(CN)_6]$ și $Na[Al(OH)_4]$
- **cationici** [$Ag(NH_3)_2$]Cl și [$Cu(H_2O)_4$]SO₄

! Observație: Numărul de liganzi direct legați de ionul central reprezintă **cifra de coordinație** a generatorului de complex (a cationului metalic).

Liganzi

Sunt specii cu *caracter donator de electroni*: anioni sau molecule neutre. Electronii care sunt folosiți pentru legarea de ionul metalic central pot fi electroni neparticipanți dintr-un orbital p sau electroni din legăturile π .

Liganzi monodentați: se leagă de ionul central printr-un singur atom. De exemplu, în $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, liganzii (moleculele de H_2O) se leagă de cationul de sodiu prin intermediul atomului de oxigen.

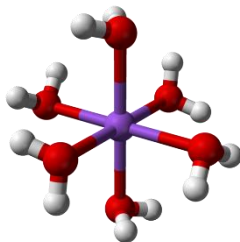


Figura 2. Structura $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ [3]

Liganzi polidentați: au mai mulți atomi disponibili spre coordinare; cele mai cunoscute exemple sunt etilendiamina și acidul etilendiaminotetraacetic (EDTA).

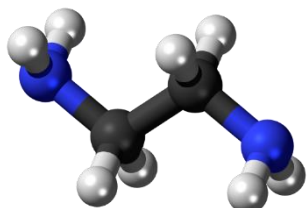


Figura 3. Structura etilendiaminei [4]

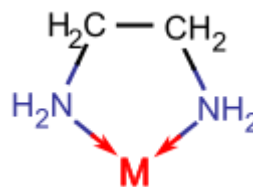


Figura 4. Complecșii etilendiaminei [5]

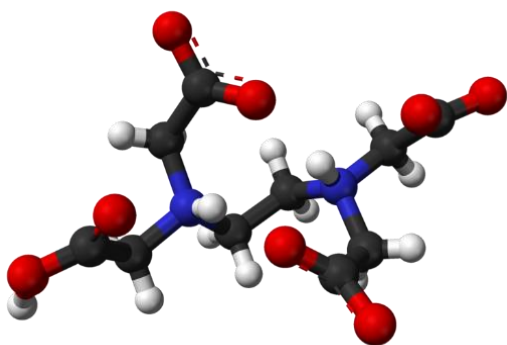


Figura 5. Structura etilendiaminei [6]

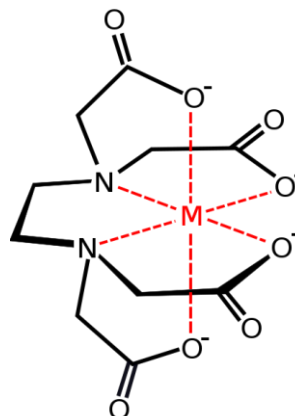


Figura 6. Complecșii EDTA [7]

Nomenclatura combinațiilor complexe

Regula 1: numărul liganzilor dintr-o combinație complexă este redat cu ajutorul următoarelor prefixe:

1 mono	5 penta	9 nona
2 di	6 hexa	10 deca
3 tri	7 hepta	11 undeca
4 tetra	8 octa	12 dodeca

Regula 2: Atunci când au rol de liganzi, majoritatea speciilor vor avea denumiri care se termină cu sufixul –o:

I⁻ (iodo)
 Br⁻ (bromo)
 Cl⁻ (cloro)
 F⁻ (fluoro)
 CN⁻ (ciano)
 SO₄²⁻ (sulfato)
 O²⁻ (oxo)
 HO⁻ (hidroxo)
 NH₃ (ammino)

! Exceptii

H₂O (aqua sau acva)
 CO (carbonil)

Denumire complecși anionici:

Prefix liganzi + **nume liganzi** + **ion central** + **at(S.O.)** de numele cationului

K₃[Fe(CN)₆] **hexacianoferrat(II)** de potasiu

Denumire complecși cationici:

Numele anionului de (**prefix liganzi** + **nume liganzi** + **nume ion central (starea de oxidare)**)

[Ag(NH₃)₂]Cl clorură de **diammino**argint(I)

Denumire complecși neutri:

Prefix liganzi + **nume liganzi** + **numele ionului central (S.O.)**

[PtCl₄(NH₃)₂] **diamminotetraclor**platină(IV)

Geometria complexilor metalelor tranzitionale

Număr de coordinare = 2; corespunde unei geometrii liniare

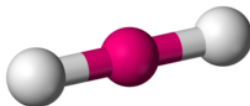


Figura 7. Geometrie liniară [8]

Număr de coordinare = 3 (rar); corespunde unei geometrii trigonale

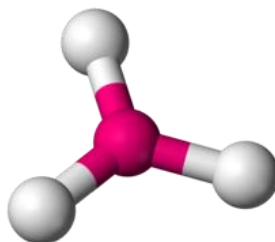


Figura 8. Geometrie liniară [9]

Număr de coordinare = 4; corespunde unei geometrii tetraedrice sau planar-pătrată.

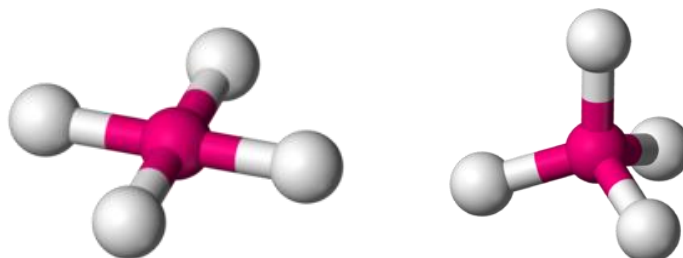


Figura 9. Geometrie planar-pătrată (stânga) și geometrie tetraedrică (dreapta) [10]

Număr de coordinare = 5; corespunde unei geometrii trigonal-bipiramidală.

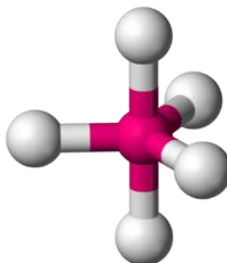


Figura 10. Geometrie trigonal-bipiramidală [11]

Număr de coordinare = 6

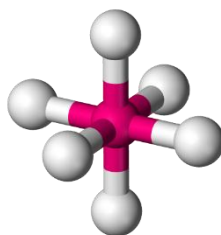


Figura 11. Geometrie octaedrică [12]

Număr de coordinare = 7

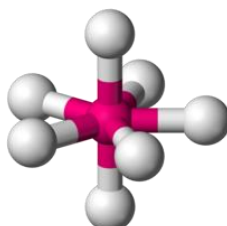


Figura 12. Geometrie **pentagonal-bipiramidală** [13]

Izomeria geometrică a complexilor metalici

Este specifică unei geometrii planar-pătrate și octaedrice.

Izomeri geometrici: specii care au aceeași formulă chimică, diferă prin modul de aranjare a liganzilor în jurul ionului central (generatorului de complex).

Izomer cis: liganzii identici sunt plasați de aceeași parte a ionului central

Izomer trans: liganzii identici sunt plasați de o parte și alta a ionului central

Fie un complex de tipul MA_4B_2 , care poate prezenta izomeri geometrici cis-trans:

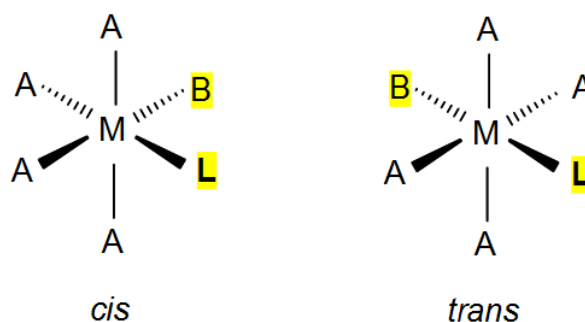


Figura 13. Izomerii cis și trans ai unui complex de tipul MA_4B_2 [14]

Credit imagine: MultiPolitikus [CC BY-SA 3.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)]

Fie un complex de tipul MA_2B_2 , care poate prezenta următoarele tipuri de izomeri geometrici:

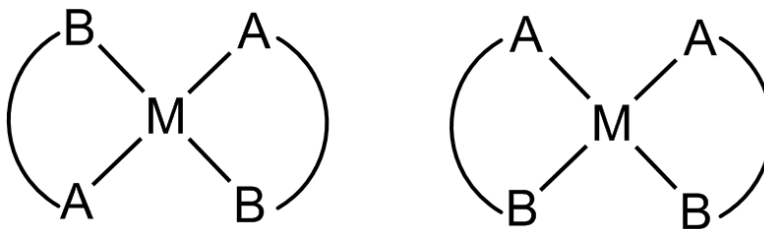


Figura 14. Izomerii cis și trans ai unui complex de tipul MA_2B_2 [15]

NEMETALE

Grupa VII_A (Halogenii)

Cunoștințe necesare	Noțiuni noi
<ul style="list-style-type: none"> - configurație electronică - electronegativitate - stare de oxidare - reacții de oxido-reducere 	<ul style="list-style-type: none"> - electroliză - disproporționare redox - lipofilicitate

Elementele grupei VII_A sunt:

F - fluor

Cl – clor

Br – brom

I – iod

At – astatin (element radioactiv)

1. Prezentare generală a grupei VII_A

Halogenii sunt caracterizați de o configurație a stratului electronic exterior de tip ns^2np^5 , având **7 electroni de valență**. Formarea configurației stabile de octet se realizează fie prin acceptarea unui electron, formând combinații ionice cu elementele electropozitive, fie prin formarea unei legături covalente cu un element electronegativ.

În stare fundamentală se găsesc sub formă de molecule diatomice X_2 , cei doi atomi fiind legați printr-o legătură simplă σ . În seria $F_2 \rightarrow I_2$, stabilitatea moleculelor X_2 scade odată cu creșterea numărului atomic Z .

		
Clor	Brom	Iod
W. Oelen [CC BY-SA 3.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/)] [16]	W. Oelen [CC BY-SA 3.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/)] [17]	LHcheM [CC BY-SA 3.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/)] [18]

F₂ – gaz culoare galbenă

Br₂ – lichid roșu-marونی

Cl₂ – gaz culoare verde

I₂ – solid de culoare gri-violet

În cadrul grupei, proprietățile periodice variază astfel:

- energia de ionizare scade de la F la I, odată cu creșterea numărului atomic Z și a razei atomice a elementului respectiv;
- afinitatea pentru electroni scade de la F la I, odată cu creșterea numărului atomic Z;
- caracter nemetalic pronunțat, determinat de afinitatea pentru electron a halogenilor; pot forma cu ușurință compuși cu metalele alcaline (de tipul sărurilor, de unde și numele de halogen = generator de sare);
- electronegativitatea halogenilor scade în seria F–I; toți halogenii sunt caracterizați de o electronegativitate pronunțată, datorată tendinței de realizare a configurației electronice a gazului rar imediat următor.

Pe lângă numeroșii compuși ionici pe care îi formează, halogenii pot realiza configurația stabilă de octet prin formarea unei legături covalente, de exemplu în moleculele de halogen, X_2 și în hidracizi, HX . În cazul fluorului, acceptarea unui electron suplimentar duce la ocuparea completă a celui de-al doilea strat electronic, iar absența orbitalilor vacanți 3d face imposibilă (în condiții uzuale) acceptarea unui număr suplimentar de electroni. Astfel, valența fluorului este egală cu 1.

Toți ceilalți halogeni (Cl, Br, I) au orbitali d vacanți, astfel încât covalența lor poate fi extinsă. Pot forma compuși și combinații complexe cu alți halogeni sau cu oxigenul, în care prezintă stări de oxidare pozitive (și anume: +7; +5; +3; +1).

Ionul fluorură (F^-), de volum mai mic, prezintă o tendință mare de a acționa ca ligand și de a forma ioni complecși în care atomul central are un număr de coordinare mare, de exemplu $[AlF_6]^{3-}$, $[PF_6]^-$, $[FeF_6]^{3-}$. Celelalte halogenuri sunt caracterizate de un volum atomic mai mare și au o tendință mai puțin pronunțată de a forma complecși. Complecșii formați sunt de obicei mai puțin stabili, fiind cunoscute totuși și unele excepții (de exemplu, mercurul formează complecși cu ionii iodură, de exemplu $[HgI_4]^{2-}$, care sunt mai stabili decât fluoro- sau cloro-complecșii respectivi).

Configurația electronică:

F	– $[He]2s^22p^5$
Cl	– $[Ne]3s^23p^5$
Br	– $[Ar]3d^{10}4s^24p^5$
I	– $[Kr]4d^{10}5s^25p^5$
At	– $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$

Cu excepția fluorului, ceilalți halogeni pot forma compuși stabili în care au stări de oxidare care variază între -1 și +7.

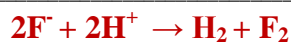
- **Fluorul**, cel mai electronegativ element al sistemului periodic, formează combinații cu celelalte elemente **numai la starea de oxidare -1**.
- **Clorul, bromul și iodul** formează combinații la **stări de oxidare pozitive** numai cu cele două elemente mai electronegative, O și N.

Stare de oxidare	Fluor	Clor	Brom	Iod
+7	-	HClO ₄ , Cl ₂ O ₇		HIO ₄
+6	-	ClO ₃	BrO ₃	
+5	-	HClO ₃ , ClO ₃ ⁻	HBrO ₃ , BrO ₃ ⁻	HIO ₃ , IO ₃ ⁻
+4	-	ClO ₂	BrO ₂	IO ₂
+3	-	HClO ₂ , ClO ₂ ⁻	HBrO ₂ , BrO ₂ ⁻	HIO ₂ , IO ₂ ⁻
+2	-	-	-	-
+1	-	HClO	HBrO	HIO
0	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
-1	HF, F ⁻	HCl, Cl ⁻	HBr, Br ⁻	HI, I ⁻

2. Obținerea halogenilor

Fluor, F₂

Se obține numai prin *electroliza* unei soluții de KF în HF anhidru (KHF₂, soluție care conține ionul difluorură [HF₂]⁻):



Clor, Cl₂

Metode de obținere:

- Electroliza unei soluții apoase de NaCl



- Prin oxidarea Cl⁻ cu diverși agenți oxidanți



Brom, Br₂**Obținere**

- Prin electroliza unei soluții apoase de bromură



- Oxidarea bromurii cu Cl₂



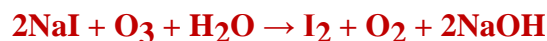
- Oxidarea bromurii cu alți agenți oxidanți

**Iod, I₂****Obținere**

1. Oxidarea iodurii cu Cl₂



2. Oxidarea iodurii cu agenți oxidanți slabi (ozon, apă oxigenată, oxid de mangan(IV))



3. Reducerea iodatului cu dioxid de sulf în soluție apoasă

**3. Surse de halogeni**

Fluorul se găsește în natură sub formă de fluorină (CaF₂), în criolit (Na₃AlF₆), fluorapatita (3Ca₃(PO₄)₂ + CaF₂) și în unele ape minerale.

Clorul se găsește în apa de mare sub formă de clorură de sodiu și în scoarța terestră în zăcăminte de NaCl, silvină (KCl) sau carnalit (KCl·MgCl₂·6H₂O).

Bromul se găsește în apa de mare sub formă de bromuri (dar în concentrație mult mai mică decât NaCl) și în scoarța terestră sub formă de bromură de sodiu, respectiv de potasiu și magneziu.

Iodul este prezent în apa de mare sub formă de iod legat organic, este extras de algele marine și se regăsește în cenușa lor sub formă de iodură de sodiu. Se mai găsește în scoarța terestră sub formă de iodat de sodiu (îndeosebi în zăcămintele de azotat de potasiu și azotat de sodiu).

! Noțiuni noi: electroliza**Electroliza****Transportul curentului electric prin soluții**

Substanțele care pot conduce curentul electric se împart în două categorii: conductori metalici (curentul este transportat de electroni) și electroliți (curentul este transportat de ioni).

Electroliți

O celulă electrolitică presupune doi electrozi imersați într-o soluție de electrolit și legați de o sursă de curent; la aplicarea unei tensiuni electrice, între electrozi se creează un câmp electric care va dirija mișcarea ionilor în soluție astfel: ionii pozitivi, în direcția electrodului negativ și ionii negativi în direcția electrodului pozitiv. Acest proces **se numește electroliză**. Electrocul legat de polul negativ al sursei de curent devine polul negativ (se numește catod), iar electrocul legat de polul pozitiv devine polul pozitiv al celulei (se numește anod). Ionii încărcăți pozitiv, fiind atrași spre catod, se numesc cationi; ionii încărcăți negativ se deplasează spre anod și se numesc anioni.

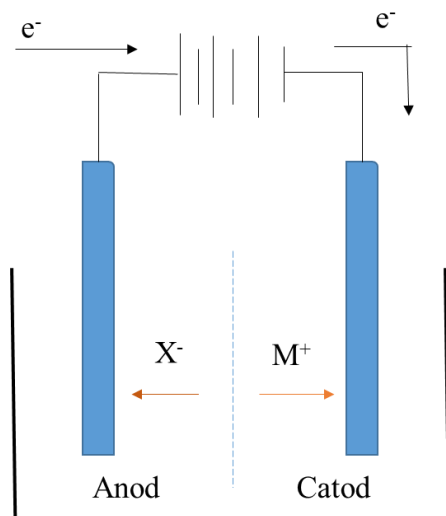


Figura . Celulă de electroliză

Când un cation ajunge la catod, el primește electroni (disponibili la acest electrod), astfel încât sarcina lui este neutralizată. Atunci când un anion ajunge la anod, el cedează electroni. Rezultă că, orice **proces electrolitic anodic este o oxidare**, iar un **proces electrolitic catodic este o reducere**.



4. Reacții specifice halogenilor

4.1. Cu H₂

Toți halogenii reacționează direct cu hidrogenul, reacția scăzând în intensitate odată cu creșterea numărului atomic Z.



4.2. Cu apa

Caracterul puternic oxidant al fluorului este pus în evidență prin reacția cu apa, în fază gazoasă se obțin acidul fluorhidric și ozon.



Soluțiile apoase de clor și brom au rol de agenți oxidanți; clorul, și bromul în mai mică măsură, reacționează reversibil cu apa formând doi acizi:



Similar reacționează și bromul, doar că în acest caz echilibrul reacției este deplasat spre stânga:



4.3. Reacția cu alcalii

În funcție de concentrația soluției de NaOH, reacția cu F₂ poate decurge în 2 moduri:



Ceilalți halogeni reacționează conform reacției generale:



(reacție favorizată de concentrație mai mică a HO⁻ și temperaturi scăzute)



(reacție favorizată de concentrație mai mică a HO⁻ și exces de halogeni)

5. Compușii halogenilor

5.1. Acizi

5.1.1. Hidracizi: HX (stare de oxidare minimă, -1, a halogenului X)

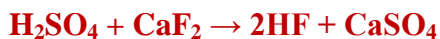
Denumire: Acid halogen (X) + hidric

Hidracizii se pot obține prin :

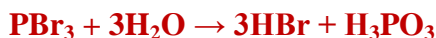
1. combinarea directă a hidrogenului cu halogenul respectiv (reacție exotermă pentru X = F, Cl, Br; reacție endotermă pentru X = I)



2. acțiunea acidului sulfuric asupra unor halogenuri (posibil în cazul obținerii HF și HCl)



3. reacția halogenurilor fosforului cu apa (folosită în cazul HBr și HI)



Sărurile hidracizilor HX se numesc halogenuri (X^- : anion halogenură). Sunt combinații ionice ale halogenilor cu elemente electropozitive (își completează octetul electronic prin legătură ionică).

Sunt compuși stabili, se găsesc sub formă de substanțe solide cristalizate.

Exemple: NaF (fluorura de sodiu), NaCl (clorura de sodiu), KBr (bromura de potasiu), KI (iodura de potasiu), MgBr₂ (bromura de magneziu), etc.

5.1.2. Oxoacizi: HXO_n

Oxoacizi la S.O._x = +1

Acizi hipohalogenoși (HXO)/ Hipohalogeniți (OX⁻)

Metode de obținere

Prin reacția de disproportionare a halogenilor X₂ în mediu acid sau bazic:



Disproporționare:

Reacție redox în care o specie având stare de oxidare intermediară se oxidează și se reduce în același timp, formând doi produși diferiți în care avem stare de oxidare mai mare, respectiv mai mică decât starea de oxidare intermediară inițială.

Oxoacizi la S.O._X = +3

Acizi halogenoși (HXO₂, X=Cl)

HClO₂ se obține prin reacția cloritului de bariu cu H₂SO₄:



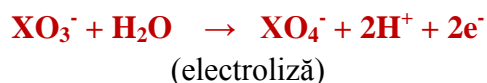
Oxoacizi la S.O._X = +5

Acizi halogenici (HXO₃, X=Cl, Br, I)



Oxoacizi la S.O._X = +7

Acizi perhalogenici (HXO₄, X=Cl, Br, I)



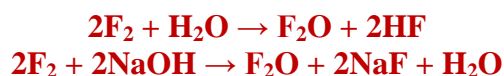
5.2 Oxizi

Oxizii stabili ai halogenilor sunt redați în tabelul de mai jos:

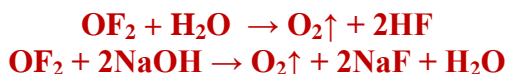
Fluor	Clor	Brom	Iod
F ₂ O	Cl ₂ O	Br ₂ O	
	ClO ₂		I ₂ O ₄
	ClO ₃	BrO ₃	

F₂O – fluorură de oxigen

Se obține prin reacția F₂ cu apa sau cu o soluție diluată de hidroxid:



F₂O este un gaz incolor, mai puțin reactiv decât F₂; astfel, reacționează doar cu vaporii de apă și cu soluții de alcalii:



Cl₂O, Br₂O - oxid de dihalogen

Se obțin printr-o reacție de disproportionare redox de tipul:



X₂O sunt anhidride simple, prin reacția cu apa formează un singur acid, păstrându-și starea de oxidare:



Acid hipohalogenos

ClO₂ – dioxid de clor

Se obține prin reacția dintre clorat de sodiu și acid sulfuric concentrat, cărui i se adaugă dioxid de sulf:



ClO₂ este o anhidridă mixtă, care disproporționează redox și formează doi oxoacizi în care clorul are stări de oxidare diferite:



ClO₃ – trioxid de clor

Se obține prin oxidarea ClO₂ cu ozon:



ClO₃ este o anhidridă mixtă, care disproporționează redox și formează doi oxoacizi în care clorul are stări de oxidare diferite:



5.3. Combinații interhalogenice

- Sunt compuși care conțin doi sau mai mulți atomi diferiți de halogeni.
- Formula generală: XX'_n , n = 1, 3, 5, 7; unde X și X' sunt halogeni, X fiind mai puțin electronegativ decât X'.

Obținere:



XX'	$XX'_3 (sp^3d)$	$XX'_5 (sp^3d^2)$	$XX'_7 (sp^3d^3)$
ClF	ClF ₃	ClF ₅	
BrF, BrCl	BrF ₃	BrF ₅	
ICl, IBr	ICl ₃ , IF ₃	IF ₅	IF ₇

Formarea combinațiilor interhalogenice este determinată de:

- **Diferența de electronegativitate: $X \ll X'$**

Cu cât diferența de electronegativitate dintre cei doi halogeni este mai mare, cu atât:

- numărul de coordinare **n crește**
- X' va provoca o hibridizare mai avansată a lui X (sp^3d , sp^3d^2 , sp^3d^3),
- X va avea mai mulți electroni necuplați și va forma mai multe legături X-X'

- **Coexistența X^{n+} cu X'** : determină **stabilitatea** combinației interhalogenice

Stabilitatea compusului este cu atât mai mare cu cât X^{n+} este oxidant mai slab și X' este reducător mai slab

- **Considerente sterice: $r_X \gg r_{X'}$**

X poate coordina un număr mai mare de atomi de halogen X'

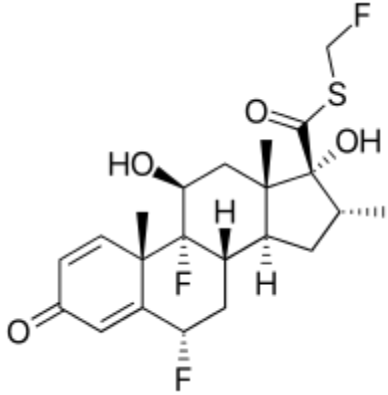
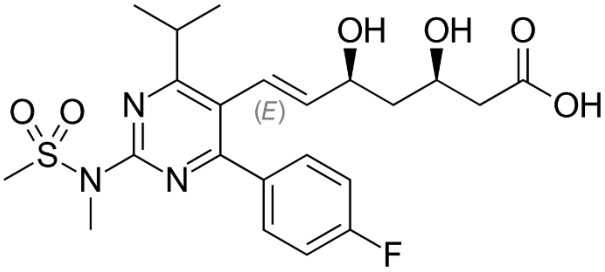
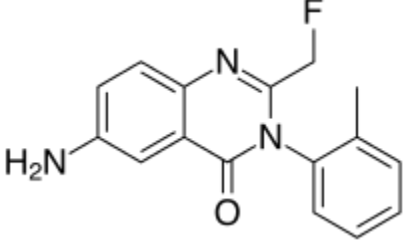
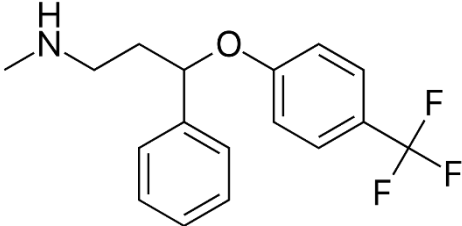
6. Aplicații farmaceutice ale halogenilor

Fluor

Introducerea unui atom de fluor în moleculele a aproximativ 25% din medicamentele de pe piață se datorează asemănării sterice a fluorului cu hidrogenul și electronegativității puternice a acestuia. Prezența unui atom de fluor influențează proprietăți ale compușilor activi precum aciditatea, bazicitatea, lipofilicitatea și **afinitatea de legare a proteinelor**. Introducerea unui atom de fluor crește stabilitatea metabolică a compușilor organici datorită energiei ridicate necesară pentru scindarea legăturii C-F.

Câteva exemple de compuși fluorurați:

- **Antiinflamatoare** cu structură corticosteroidă (Fluticasone)
- **Statine** (scăderea colesterolului, de exemplu Rosuvastatin)
- **Sedative** cu structură de quinazolinone (Afloqualone)
- **Antidepresive** din clasa inhibitorilor selectivi ai recaptării serotoninei (Fluoxetine)

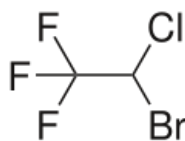
 <p>https://en.wikipedia.org/wiki/Fluticasone</p>	 <p>https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Rosuvastatin_structure.svg</p>
 <p>https://en.wikipedia.org/wiki/Afloqualone</p>	 <p>https://en.wikipedia.org/wiki/Fluoxetine#/media/File:Fluoxetine.svg</p>

Observație:

Lipofilitatea reprezintă capacitatea unui compus chimic de a se dizolva în uleiuri, grăsimi și solvenți nepolari.

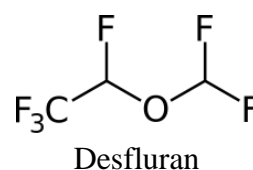
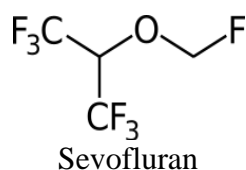
Un domeniu în care se regăsesc compuși care conțin atomi de fluor, clor și brom îl reprezintă agenții inhalatori utilizați în anestezia generală.

Primul agent anestezic fluorurat, **halotan**, a fost folosit din a doua jumătate a secolului XX; spre deosebire de ceilalți compuși utilizați anterior în anestezie -eterul etilic, ciclopropanul și trichloroetena- nu este inflamabil și nu prezintă nici caracter exploziv.



Halotan

La ora actuală, principalii agenți inhalatori utilizați în anestezie sunt *sevofluran* și *desfluran*, compuși neinflamabili, cu solubilitate adecvată și caracter hepatotoxic scăzut.



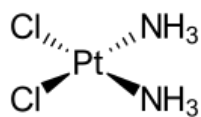
Clor

La ora actuală, aproximativ 85% din produsele farmaceutice conțin sau sunt fabricate prin intermediul unor derivați clorurați.

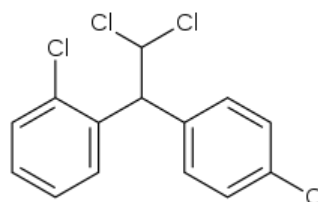
Unele dintre cele mai cunoscute medicamente care sunt produse cu ajutorul clorului includ:

- Acetaminofen (paracetamol), unul dintre cele mai utilizate analgezice și antipiretice
- XANAX®, anxiolitic
- Vancomicina, antibiotic
- BENADRYL®, antihistaminic și decongestionant

De asemenea, clorul face parte din structura a două medicamente esențiale în tratamentul cancerului: cisplatina și mitotan.



cisplatina



mitotan

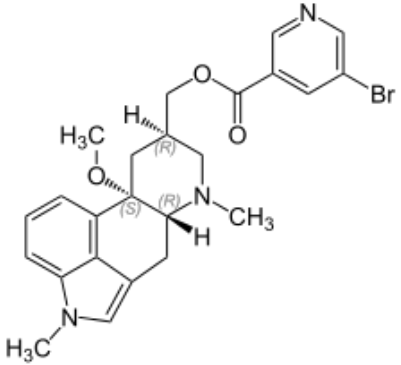
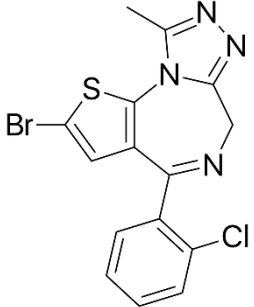
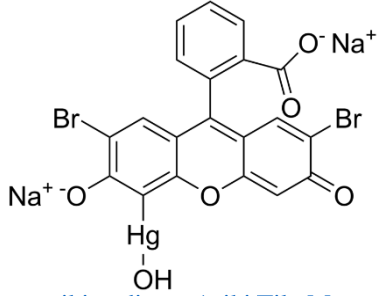
Se folosește pe scară largă ca **dezinfectant**, sub formă de hipocloriți sau cloramină.

Brom

Prima utilizare cunoscută a bromului în scopuri medicale datează din secolul XIX, fiind folosit ca sedativ până la începutul secolului XX. La ora actuală, bromul are aplicații atât în diverse substanțe active, cât și drept catalizator în unele procese de fabricare a produselor farmaceutice.

Compușii în a căror structură apare cel puțin un atom de brom sunt utilizați ca anticonvulsivi, sedative, analgezice și antihistaminice. Ionii de bromură au capacitatea de a scădea sensibilitatea sistemului nervos central, ceea ce le face eficiente pentru a fi utilizate ca sedative, antiepileptice și tranchilizante.

Compușii bromurați sunt adesea utilizați în procesele de fabricare a produselor farmaceutice, având rol de catalizatori. De exemplu, compușii bromurați sunt folosiți drept catalizatori în producerea naproxenului și a metoxicinamatului de octil, compus care intră în compoziția produselor de protecție solară.

 <p>The structure shows a complex molecule with a central piperidine ring. It features a methyl group on the nitrogen, a methyl group on the adjacent carbon, and a side chain containing a methoxy group and a brominated pyridine ring. Stereochemistry is indicated with (R) and (S) labels.</p> <p>https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Nicergoline_Structure_V.1.svg</p>	<p>Nicergolina</p>
 <p>The structure consists of a central seven-membered ring containing two nitrogen atoms. It is substituted with a brominated thiophene ring, a chlorophenyl ring, and a methyl group.</p> <p>https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Brotizolam.svg</p>	<p>Brotizolam</p>
 <p>The structure is a complex polycyclic system with a central oxygen atom. It features two bromine atoms, a sodium carboxylate group, and a mercury atom coordinated to a hydroxyl group.</p> <p>https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mercurochrome.png</p>	<p>Merbromin</p>

Bromura de potasiu (KBr) - scurt istoric

- Folosit ca anticonvulsivant și sedativ, fiind considerat primul tratament eficient al epilepsiei. A fost folosit în acest scop până la începutul secolului XX, când a fost înlocuit de fenobarbital. Ionul bromură are un timp de înjumătățire în sânge de 12 ore, ceea ce duce la dificultăți privind dozarea acestuia.

Grupa VI_A – Calcogenii

Cunoștințe necesare <ul style="list-style-type: none"> - configurație electronică - proprietăți periodice - stare de oxidare - reacții de oxido-reducere 	Noțiuni noi <ul style="list-style-type: none"> - alotropie -
---	--

O - oxigen

S – sulf

Se - seleniu

Te - telur

Po – poloniu (element radioactiv)

Caracteristici generale

În seria O - S - Se - Te, odată cu creșterea numărului atomic Z:

- ✓ Scade electronegativitatea elementului
- ✓ Scade caracterul oxidant (acceptor de electroni)
- ✓ Crește caracterul reducător (donor de electroni)
- ✓ Crește caracterul metalic (Te are un slab caracter metalic)

Primul element al grupei, oxigenul, prezintă o serie de **proprietăți care îl deosebesc de celelalte elemente ale grupei:**

- deoarece electronii de valență sunt puternic legați de nucleu, se vor folosi în **legăturile de tip σ doar cei 2 electroni necuplați din orbitalii 2p** ($2p^4: \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$), astfel că numărul de coordinare este 2. Numărul de coordinare poate să crească la 3 numai prin formarea unei legături σ coordinative (de exemplu, în H_3O^+);
- **nu are orbitali atomici de tip d liberi** și de energie apropiată, astfel că numărul de coordinare nu poate crește
- față de fluor, are stare de oxidare pozitivă; **în toți ceilalți compuși are stare de oxidare negativă.**

Metode de obținere

- **O₂ (gaz, moleculă diatomică)**

Obține industrială:

- distilarea fracționată a aerului
- electroliza apei

Obținere în laborator:

- Prin **descompunerea H₂O₂** (reacție catalizată de MnO₂)

$$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$$
- Prin **descompunerea hipocloritului** (reacție catalizată de lumină și Co²⁺)

$$2\text{NaClO} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{O}_2\uparrow$$
- Prin **descompunerea termică a oxizilor metalelor tranziționale**

$$2\text{HgO} \rightarrow 2\text{Hg} + \text{O}_2\uparrow$$

$$2\text{PbO}_2 \rightarrow 2\text{PbO} + \text{O}_2\uparrow$$
- Prin **descompunerea termică a KMnO₄**

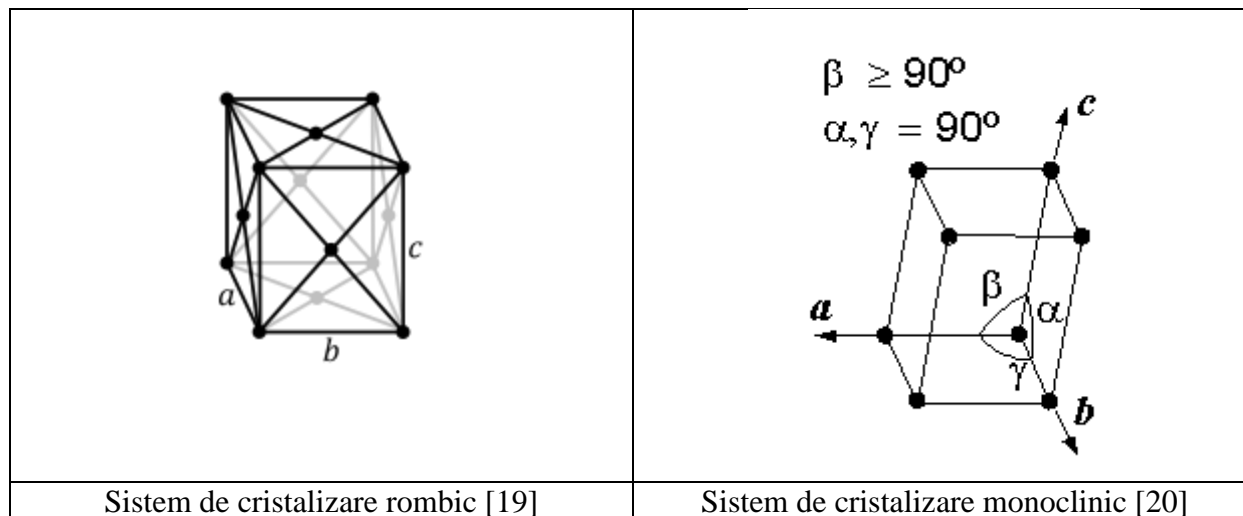
$$2\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2\uparrow$$
- O₂ poate fi obținut și **în soluție**, prin reacții de tipul:

$$2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{MnCl}_2 + 14\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2\uparrow + 2\text{KCl}$$

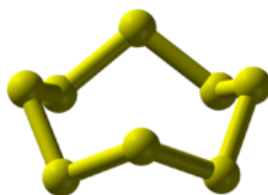
Sulf

- este o substanță solidă, de culoare galbenă, cu miros caracteristic (în contact cu aerul umed formează cantități mici de H₂S și SO₂).

- se prezintă sub două forme alotrope, rombică și monoclinică.



În ambele forme alotrope, sulful cristalin se prezintă sub formă de molecule de 8 atomi neplanare (S₈) care formează o structură ciclică, fiecare atom de sulf fiind legat de alți doi atomi prin câte o legătură covalentă.



Structura ciclooctasulfului [21]

! Definiție: **Alotropia** reprezintă proprietatea elementelor de a exista sub forma mai multor **structuri**. Există forme alotrope moleculare (care diferă prin numărul de atomi; ex. $O_2 \rightarrow O_3$) și forme alotrope cristaline (diferă prin modul de aranjare al atomilor în rețelele cristaline; ex. S rombic \rightarrow S monoclinic).

Obținere industrială:

- Prin arderea parțială în aer a H_2S :



Stare naturală

Sulfur se găsește îndeosebi sub formă de sulfuri (PbS -galena, ZnS -blenda, FeS_2 -pirita) și sulfați ($CaSO_4$ –gips, $BaSO_4$ -baritina).

Seleniul și telurul se găsesc în cantități mici în zăcămintele de sulfuri (deseori ca impurități în sulfura unui metal greu).

Poloniul este un element radioactiv.

Oxigenul, O_2

O_2 este un gaz incolor, se prezintă sub formă de molecule O_2 , cei doi atomi de oxigen fiind legați printr-o dublă legătură.

Diagrama moleculară a O_2 este redată în figura de mai jos:

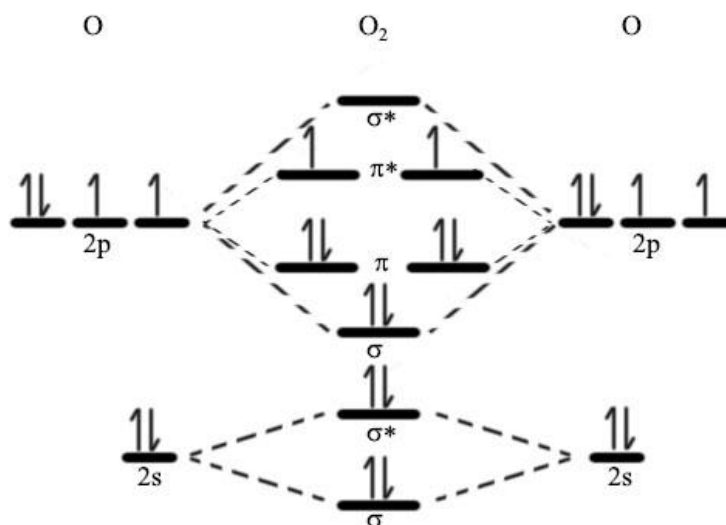


Figura 15. Diagrama moleculară a oxigenului [22]

Credit imagine: TCRreuter [CC BY-SA 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0>)

Ozonul, O₃

Ozonul se prezintă sub formă de molecule angulare în care cele două distanțe O-O sunt egale. Acest lucru se explică prin structura de rezonanță care apare între cele două structuri limită:

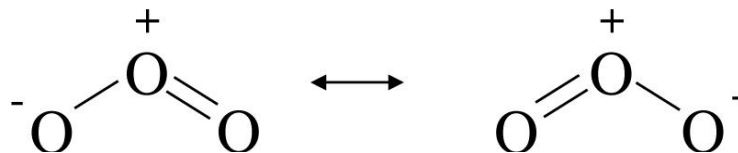


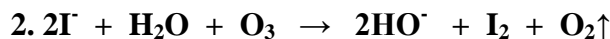
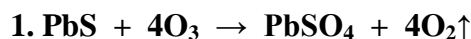
Figura 16. Structuri de rezonanță a ozonului [23]

Credit imagine: Tem5psu [CC BY-SA 3.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)]

O₃ este **mult mai reactiv decât O₂** și este un **agent oxidant puternic** (mai ales în mediu acid).



Astfel, O₃ poate oxida sulfura de plumb la sulfat de plumb (în mediu acid; reacția 1), respectiv iodura la iod molecular (în mediu bazic, reacția 2):

Reactivitatea chimică a calcogenilor**1. Reacția cu aerul**

- La temperaturi ridicate, O₂ din aer reacționează cu N₂, formând cantități mici de NO.
- S formează prin oxidare cu O₂ din aer SO₂ și o cantitate mică de SO₃.
- Se și Te formează prin oxidare cu O₂ din aer doar SeO₂ și TeO₂.

2. Reacția cu acizii**2.1. O₂**

Reacționează doar cu acizii care au un puternic caracter reducător:



2.2. S, Se, Te

Reacționează doar cu acizii care au caracter oxidant:

**3. Reacția cu hidroxizii**

- O₂ – nu reacționează
- S se dizolvă lent în soluții concentrate de hidroxizi, dând un amestec de sulfiți (S.O. = +4) și sulfuri (S.O. = -2):



- Se și Te reacționează similar S, formând seleniuri și seleniți, respectiv telururi și teluriti.

Compușii elementelor grupei VI_A**A. Compuși la S.O. = -2 (H₂E; E²⁻)**

Starea de oxidare S.O. = -2 se realizează prin:

- punere în comun de electroni cu atomul de hidrogen, când se obțin compuși preponderent covalenți (H₂E)
- acceptare de 2 electroni, când se obțin compuși cu caracter ionic (E²⁻)

Compușii de tip H₂E

H₂O (oxid de hidrogen, apa)

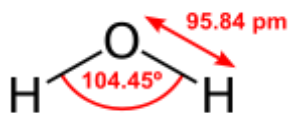
H₂S (acid sulfhidric sau hidrogen sulfurat)

H₂Se (acid selenhidric sau hidrogen seleniat)

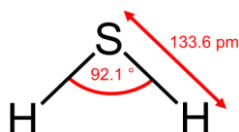
H₂Te (hidrogen telurat sau telurură de hidrogen)

Structură: molecule unghiulare

În cazul apei, unghiul format de atomul de oxigen cu cei 2 atomi de hidrogen este 104.5° (aproape de valoarea 109°28' specifică hibridizării sp³); în H₂O, oxigenul folosește orbitali hibridi sp³ cu densitate electronică mare, legăturile O-H din apă sunt foarte puternice. Din acest motiv, proprietățile H₂O sunt mult diferite de ale celorlalți compuși H₂E.


 Figura 17. Structura H₂O [24]

În ceilalți compuși, elementele folosesc în legătura cu hidrogenul orbitali np puri nehibridizați, unghiul format cu cei 2 atomi de hidrogen fiind de aproximativ 90° (legăturile E-H sunt mai slabe; E: S, Se, Te).


 Figura 18. Structura H₂S [25]

Proprietăți generale

H ₂ O		Tăria legăturilor E-H scade	Tăria legăturilor covalente scade
H ₂ S		Caracterul acid crește	Tăria legăturilor van der Waals crește
H ₂ Se		Stabilitatea termică scade	Punctele de topire și fierbere cresc
H ₂ Te			

Proprietăți chimice

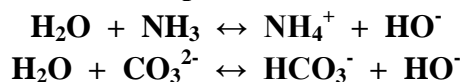
Teoretic, H₂E sunt amfoliți acido-bazici: acizi prin H⁺ și baze datorită celor două perechi de electroni neparticipanți ai E.

• H₂O

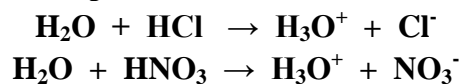
Reacția de auto-ionizare a apei pune în evidență caracterul amfoter al acesteia:



Astfel, reacționează ca acid cu bazele mai puternice decât ea:

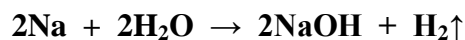


Reacționează ca bază cu acizii mai puternici:

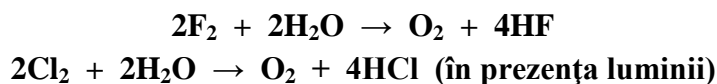


Apa este și un **amfolit redox**.

O serie de metale pot fi **oxidate de către apă**. La temperatura ambiantă, metalele cu caracter puternic electropozitiv (Na, Ca) reacționează cu apa, formând hidroxidul alcalin corespunzător și H₂:



Apa poate fi oxidată de către F₂ și Cl₂:



- **Oxizii, O²⁻ (S.O._O = -2)**

Oxizii sunt compuși ai oxigenului cu elemente mai puțin electronegative decât acesta.

Elementele din grupa I_A formează oxizi de tipul **M₂O**;

Grupa II_A formează oxizi de tipul **MO**;

Grupa III_A formează oxizi de tipul **M₂O₃**.

În cazul metalelor tranziționale, se obțin oxizi în care metalul poate avea stări de oxidare diferite (ex. FeO și Fe₂O₃). O stare de oxidare mai mare a metalului conferă oxidului respectiv un caracter acid, în timp ce oxizii în care metalul are stare de oxidare inferioară vor avea caracter bazic.

Exemplu :

Cr₂O₃ (S.O._{Cr}=+3) – caracter bazic



CrO₃ (S.O._{Cr} =+6) – caracter acid



Nemetalele formează cu oxigenul oxizi acizi, care se comportă ca **anhidride simple** sau **mixte** în reacția cu apa, formând oxoacizi) (ex. oxizii azotului).

- **H₂S**

H₂S este un acid slab, care poate fi obținut dintr-o sare a lui (sulfură) și un acid mai puternic, neoxidant.



De preferință se folosesc sulfurile metalelor tranziționale și acidul clorhidric:



Proprietăți fizice și chimice

- Gaz incolor, miros caracteristic
- Prin încălzire se descompune în componente:



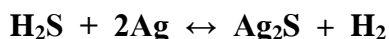
- H₂S arde în aer, formând apă (vapori) și dioxid de sulf:



- Când oxigenul este în cantitate insuficientă, se formează S:

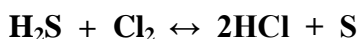
**Reacția cu metalele**

- H₂S reacționează cu cele mai multe dintre metale, formând *sulfuri*.

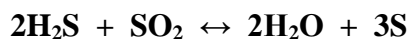


– reacție folosită pentru identificarea urmelor de H₂S

- H₂S reacționează și cu unele nemetale (Cl₂, Br₂); se formează acidul halogenhidric respectiv, iar S este pus în libertate:



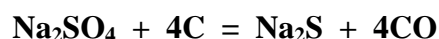
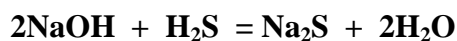
- Deoarece S²⁻ cedează cu ușurință cei doi electroni, este un bun agent reducător. Astfel, el poate reduce SO₂ la S:

**Sărurile S²⁻ (sulfuri)**

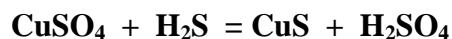
- Sulfuri acide M^IHS – sunt solubile în apă
- Sulfuri neutre M^I₂S – sunt solubile în apă doar sulfurile alcaline (M – metal din grupa I_A)

Metode de obținere a sulfurilor

I. Sulfurile solubile se obțin prin **tratarea hidroxizilor alcalini cu H₂S** și prin reducerea sulfaților prin **calcinare cu C**:



II. Sulfurile insolubile se prepară prin **tratarea soluției unei sări cu H₂S sau (NH₄)₂S:**



B. Compușii oxigenului la S.O.=-1; Peroxizii (S.O.₀= -1)

(H₂O₂ – peroxidul de hidrogen)

Structura H₂O₂

Molecula de apă oxigenată conține două grupe OH legate între ele prin atomii de O. Aceste grupe se găsesc în două plane care formează între ele un unghi de 95°.

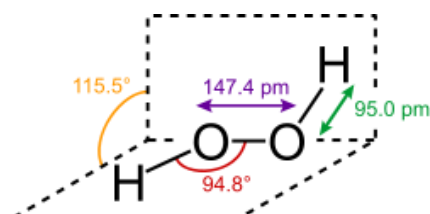
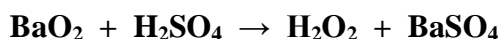


Figura 19. Structura apei oxigenate [26]

Credit imagine: SVG: Sassospicco; Raster: Walkerna [GFDL (<http://www.gnu.org/copyleft/fdl.html>)]

Metode de obtinere

- Prin tratarea peroxidului de Ba (BaO₂) sau Na (Na₂O₂) cu acid sulfuric:



- Prin hidroliza peroxodisulfatului de amoniu:



H₂O₂ are un **caracter slab acid**, atomii de H sunt mai dezecranați decât cei din apă, deci pot fi cedați mai ușor.

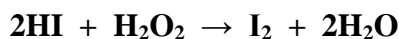
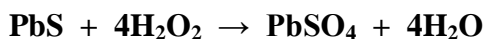
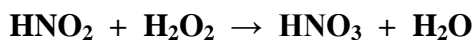
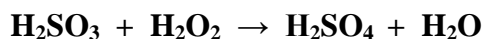


H₂O₂ - Comportare redox

În H₂O₂, atomul de oxigen are stare de oxidare S.O.=-1, ceea ce înseamnă că:

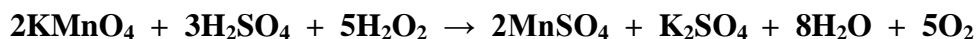
- **se poate reduce la S.O.=-2 (caracter oxidant)**
- **se poate oxida la S.O.= 0 (caracter reducător)**

H₂O₂ – oxidant (față de specii în care atomul central are S.O. mai joasă)



H₂O₂ – reducător

- doar în reacții cu **un compus cu caracter oxidant mai pronunțat decât ea:**

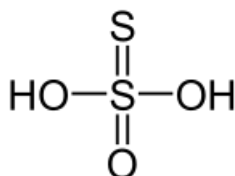


Cuplurile redox corespunzătoare caracterului oxidant, respectiv reducător sunt următoarele:

Caracter oxidant – mediu acid	Caracter reducător – mediu bazic
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HO}^-$
Caracter oxidant – mediu bazic	Caracter reducător – mediu acid
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{HO}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}_2$

C. Compușii S la S.O.=+2

H₂S₂O₃ - acidul tiosulfuric (instabil)



Metode de obținere

- Din SO₃ și H₂S: $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- Prin tratarea unor tiosulfați cu HCl:



Sărurile H₂S₂O₃ – tiosulfați

- Se cunosc doar sărurile neutre de tipul M₂S₂O₃. Se obțin prin reacția directă a sulfiților cu S:



! Tiosulfații metalelor alcaline sunt substanțe stabile, ușor solubile în apă. Prin tratarea soluțiilor apoase ale tiosulfaților cu un acid rezultă SO₂ și S, intermediar formându-se acidul tiosulfuric:



D. Compușii sulfului la S.O.=+4**H₂SO₃ – acidul sulfuros**

- Se obține prin barbotarea SO₂ în apă:

**Proprietăți chimice**

- H₂SO₃ este un **reducător puternic** (se oxidează ușor la H₂SO₄)
- **Reacția de reducere a halogenilor se folosește la determinarea calitativă a H₂SO₃:**



- Sulfiții alcalini sunt solubili, se prepară prin tratarea cu SO₂ a hidroxizilor alcalini:

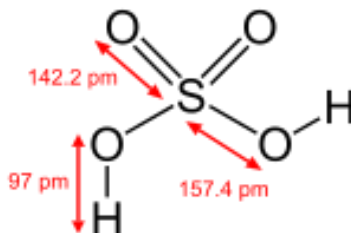
**E. Compușii S la S.O.=+6****H₂SO₄ – acidul sulfuric**

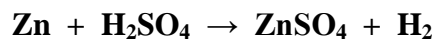
Figura 20. Structura acidului sulfuric [27]

Metode de obținere:

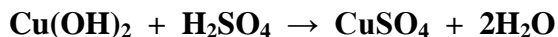
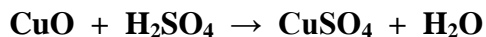
- Prin oxidarea acidului sulfuros cu acid azotos

**Proprietăți chimice**

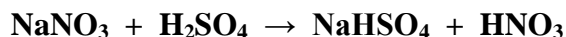
- H₂SO₄ diluat reacționează doar cu metalele mai active decât hidrogenul:



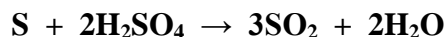
- Ca orice acid tare, H_2SO_4 reacționează cu oxizi bazici, cu baze sau cu săruri, formând sulfați:



- Fiind un acid cu punct de fierbere ridicat, H_2SO_4 poate înlocui un acid mai volatil din sărurile sale:



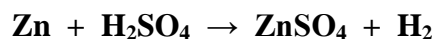
- Are caracter oxidant:



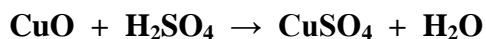
Sărurile acidului sulfuric (sulfați) ($\text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4$)

Metode de obținere

1. tratarea metalelor cu acid sulfuric



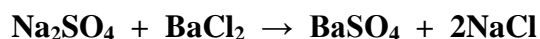
2. tratarea oxizilor sau hidroxizilor cu acid sulfuric



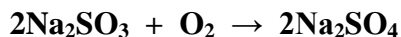
3. tratarea sărurilor unor acizi volatili cu acid sulfuric



4. prin reacție de dublu schimb între un sulfat și o sare a metalului respectiv:

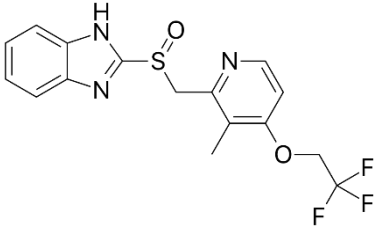
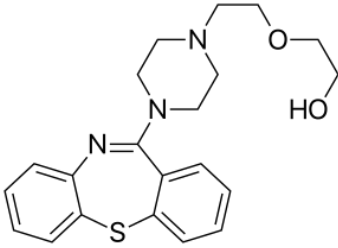
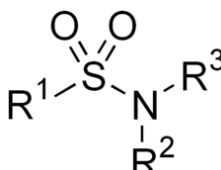
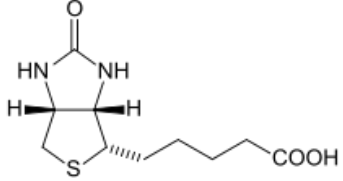
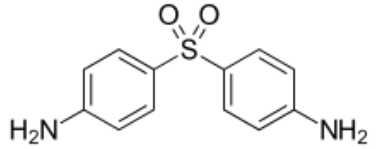
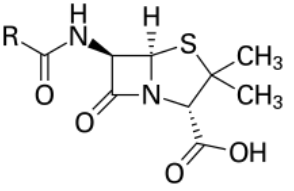


5. Oxidarea sulfurilor sau a sulfiților


Aplicații ale sulfului în domeniul farmaceutic

Compușii în a căror compoziție intră unul sau mai mulți atomi de sulf prezintă o gamă largă de activități biologice, de la antivirale, antibacteriene, antialergice la citotoxice sau antidepresive.

- *Lansoprazol* este un inhibitor al pompei de protoni, care inhibă producția de acizi gastrici în stomac.
- *Quetiapina* este un antipsihotic atipic folosit pentru tratamentul schizofreniei și al tulburării bipolare.

	
Lansoprazol	Quetiapină
	
Sulfamide	Tioeteri (biotină)
	
Sulfone	Penicilină

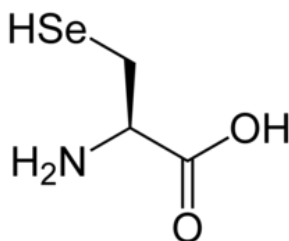
- *Tioeteri*: reprezintă 8.8% din totalul compușilor care conțin sulf. Unii dintre principalii reprezentanți sunt cimetidina (folosită pentru tulburări legate de hiperaciditate), și tietilperazina (tulburări gastrointestinale, intoleranță la medicamente).

- *Sulfonamide*: descoperite în anii 1930, au fost primele antibiotice utilizate sistemic și au stat la baza dezvoltării noilor clase de compuși.
- *Sulfone*: se găsesc în numeroase medicamente folosite pentru a trata o serie de boli; de exemplu, diazoxidul este un activator al canalului de potasiu, care determină relaxarea locală în musculatura netedă prin creșterea permeabilității membranei pentru ionii de potasiu.
- *Peniciline*: sunt antibiotice care conțin un atom de sulf, care joacă un rol semnificativ în combaterea infecțiilor cauzate de stafilococi și streptococi. Deși anumite tipuri de bacterii sunt rezistente la peniciline, penicilinele se folosesc la ora actuală în tratamentul infecțiilor bacteriene cauzate de organisme gram-pozitive.

Seleniul

Funcțiile fiziologice ale seleniului

Seleniul este un element esențial care reglează funcții cum ar fi creșterea, metabolismul și echilibrul hormonal. Seleniul este și un bun antioxidant, care poate fi folosit în tratamentul bolilor cauzate (și) de stresul oxidativ, cum ar fi diabetul, ateroscleroza și steatoza hepatică. Efectul seleniului în combaterea stresului oxidativ se datorează selenoproteinelor. Selenoproteinele sunt proteine care includ un rest de selenocisteină, cunoscându-se aproximativ 25 de tipuri de selenoproteine diferite prezente în celule și țesuturi. Dintre selenoproteinele caracterizate funcțional, se cunosc cinci glutation-peroxidaze și trei tioredoxin-reductaze care conțin un rest de selenocisteină în structură.



Selenocisteina

Efectele seleniului asupra sistemului endocrin se datorează rolului acestuia în reglarea secreției de tiroxină și insulină. Boala tiroidiană reprezintă o afecțiune care afectează funcția glandei tiroide, un organ endocrin care produce hormoni tiroidieni. Seleniul este o componentă fundamentală a diferitelor selenoproteine cu rol esențial în reglarea hormonilor tiroidieni. Se

cunosc trei selenoproteine asociate iodotironin- deiodinazelor (de tip I, II și III), care joacă un rol important în metabolismul hormonilor tiroidieni.

De asemenea, seleniul afectează secreția de insulină, demonstrându-se că expunerea pe termen lung la seleniu poate determina un risc potențial de diabet și afectează regulatorii principali ai glicolizei, gluconeogenezei și lipogenezei. Un consum ridicat de seleniu la o persoană sănătoasă tinde să provoace disfuncții ale secreției de insulină, în timp ce pentru un pacient diabetic un consum ridicat de seleniu este benefic pentru menținerea homeostaziei glucozei din sânge.

De asemenea, nanoparticulele de seleniu au o gamă largă de aplicații în domeniul biomedical. Principalul avantaj al nano-seleniului (Nano-Se) este dat de posibilitatea utilizării acestuia în stare de oxidare zero (Se^0), care prezintă toxicitate scăzută și o mai bună biodisponibilitate în comparație cu alte stări de oxidare (Se^{+4} , Se^{+6}); principalul dezavantaj este dat de instabilitatea Se, fiind ușor de transformat într-o formă inactivă.

Grupa V_A

Cunoștințe necesare <ul style="list-style-type: none"> - configurație electronică - proprietăți periodice - stare de oxidare - reacții de oxido-reducere 	Noțiuni noi <ul style="list-style-type: none"> - anhidride simple - anhidride mixte
---	--

N – azot (nemetă)

P – fosfor (nemetă)

As – arsen (semimetă)

Sb – stibiu (semimetă)

Bi – bismut (metă)

Configurație electronică: ns^2np^3

N – [He]2s²2p³

P – [Ne]3s²3p³

As – [Ar]3d¹⁰4s²4p³

Sb – [Kr]4d¹⁰5s²5p³

Bi – [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²6p³

1. Caracteristici generale

Proprietăți specifice azotului (N)

- Electronii de valență sunt puternic legați de nucleu, astfel încât se folosesc în legături σ doar cei 3 electroni necuplați din orbitalii 2p. Drept urmare, în majoritatea combinațiilor, numărul de coordinare al N este 3. Numărul de coordinare (N.C.) poate crește până la valoarea maximă N.C.= 4 prin formarea unei legături σ coordinative (de exemplu, în NH₄⁺).
- N nu are orbitali atomici liberi d de energie apropiată care să poată fi implicați în procese de hibridizare cu creșterea numărului de coordinare.
- Față de F și O, are stare de oxidare > 0.
- Atomul de N este singurul din grupă care formează pe lângă legături σ și legături π (pp), legături pe care le formează doar cu elemente din perioada a 2-a: cu el însuși în N₂ (N≡N), cu oxigenul (exemplu: N=O) și cu carbonul în CN⁻ (C≡N)⁻.

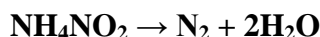
Proprietăți specifice P, As, Sb, Bi

- Spre deosebire de N, atomii de P, As, Sb nu pot forma legături π (pp), în schimb formează (pe lângă legăturile de tip σ) și legături π (pd). (Ex. PO_4^{3-})
- Atomul de Bi nu formează legături de tip π (pd), caracterul puternic metalic al acestuia determinând prezența acestuia sub forma cationică Bi^{3+} și Bi^{5+} .
- Starea de oxidare +5 a Bi este instabilă (stările de oxidare maxime devin instabile odată cu creșterea numărului atomic Z al elementelor dintr-o grupă), ceea ce îl face un oxidant puternic (tinde să se stabilizeze la Bi^{3+}).

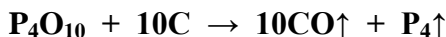
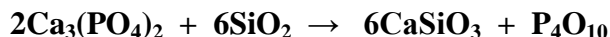
2. Metode de obținere **N_2** **Obținere industrială**

- Distilarea fracționată a aerului lichid

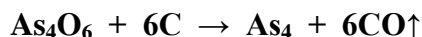
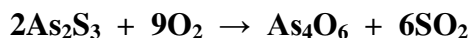
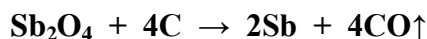
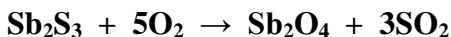
Obținere laborator: prin descompunerea termică a sărurilor de amoniu (NH_4^+)

**P**

Se extrage sub formă din oxizi din mineralele ce conțin fosfați, care reacționează ulterior cu reducători puternici (ex. cărbune), formând P_4 :

**As, Sb, Bi**

Se obțin prin oxidarea sulfurilor elementelor respective la oxizi, care sunt ulterior reduși cu cărbune:

**3. Stare naturală. Alotropie. Surse naturale**

N_2 – se găsește sub formă de molecule diatomice, foarte stabile și puțin reactive. Întrucât legătura $\text{N}\equiv\text{N}$ este puternică, legăturile van der Waals sunt slabe, astfel că (în condiții uzuale de temperatură și presiune) N_2 este gaz.

P – prezintă fenomenul de alotropie, găsindu-se sub formă de fosfor alb, fosfor roșu, fosfor violet și fosfor negru. Cea mai stabilă formă este fosforul alb.



Figura 21. Stările alotrope ale fosforului [28]

Credit imagine: Weißer_Phosphor.JPG: BXXXD at de.wikipediaPhosphor_rot.jpg: TomihahndorfPhosphor-rot-violett.jpg: Maksimderivative work: Materialschemist [CC BY-SA 3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)]

Structura fosforului: molecule P_4 , electronii necuplați din orbitalii $3p$ ($3p^3$) fiind implicați în formarea de legături σ . Se obține astfel o structură tetraedrică în care unghiurile formate au valoarea de 60° (și nu de 90° , cum se întâmplă în cazul unghiului dintre direcțiile orbitalilor p). Astfel, legăturile P-P sunt tensionate, ceea ce conferă moleculei P_4 o reactivitate semnificativă.

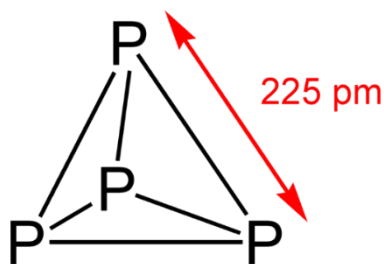


Figura 22. Structura P_4 [29]

4. Surse naturale

Surse naturale de P: minerale de tipul apatitei $Ca_5(PO_4)_3F$

Surse naturale de As: în cantități mici în $FeAsS$ (arsenopirită), As_4S_4 (realgar), auripigment (As_2S_3)

Surse naturale de Sb: Sb_2S_3 (stibnita), $AgSbS_3$ (pirangirita)

5. Reactivitatea chimică a elementelor grupei V_A

5.1. Reacția cu aerul

Azot

$E_{\text{disociere}} (\text{N} \equiv \text{N}) = 946 \text{ kJ/mol} \rightarrow$ reactivitate scăzută a N_2

Fosfor

La temperatura camerei, în prezența aerului, emite o lumină verzuie – fosforescență. Din acest motiv, este necesară stocarea P alb în apă.

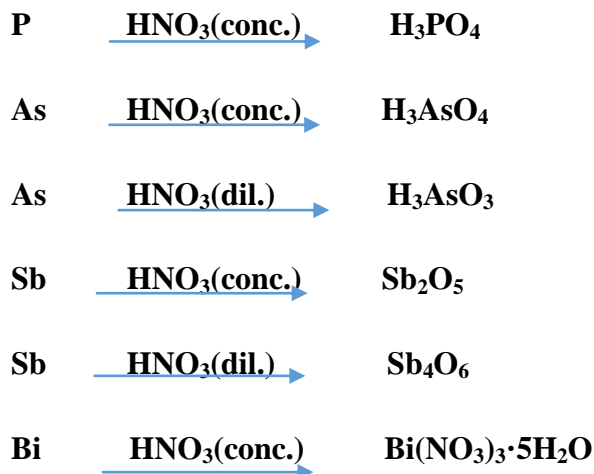
As, Sb, Bi

Nu reacționează cu aerul decât la temperaturi foarte mari, atunci când se formează oxizii (III) corespunzători.

5.2. Reacția cu acizii

N_2 – stabil la acțiunea acizilor, chiar și la a celor cu caracter puternic oxidant

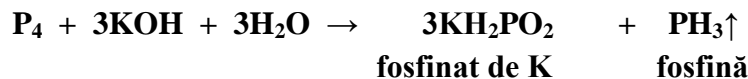
P, As, Sb, Bi reacționează cu acizi oxidanți concentrați (HNO_3 , H_2SO_4)



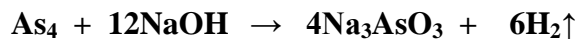
5.3. Reacția cu hidroxizii

N – nu reacționează

P – reacție de disproportionare



As - reacționează cu hidroxizii alcalini doar în topitură:

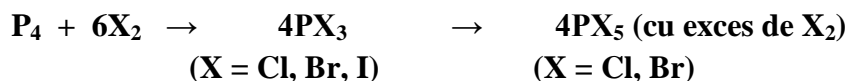


Sb și Bi - nu reacționează cu hidroxizii alcalini.

5.4. Reacția cu halogenii

Azotul formează o serie de compuși binari cu halogenii, dar nu prin reacție directă.

Celelalte elemente ale grupeii V_A formează halogenuri prin reacție directă.



6. Compușii elementelor grupeii V_A

6.1. Compuși la S.O. = -3 (EH₃, E³⁻)

Starea de oxidare S.O. = -3 se realizează prin:

- punere în comun de electroni cu atomul de hidrogen, când se obțin compuși preponderent covalenți (EH₃)
- acceptare de 2 electroni, când se obțin compuși cu caracter ionic (E³⁻)

Compuși de tipul EH₃

NH₃ (amoniac)

PH₃ (fosfină)

AsH₃ (arsină)

SbH₃ (stibină)

Structura EH_3 : piramidă triunghiulară

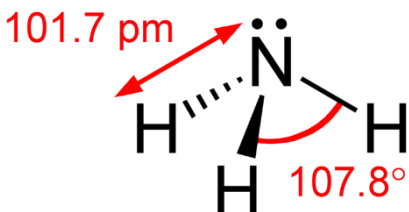


Figura 23. Structura NH₃ [30]

NH₃ (amoniac)

Metode de obținere:

Industrial: procedeul Haber-Bosch, de sinteză directă din N₂ și H₂



Laborator:

- Prin hidroliza unei azoturi ionice:



- Prin reacția unei sări de amoniu cu un compus cu caracter bazic:



Proprietăți chimice ale NH₃

- Sunt direct influențate de prezența perechii de electroni neparticipanți la atomul de N.
Astfel, NH₃ are rol de:

1. ligand: formează o serie de ammino-complecși cu metale din grupele principale, cât și cu metale tranziționale.

2. bază Lewis: reacționează cu acizi



3. Agent reducător - reduce oxizii metalici (oxid de Cu(II), oxid de Pb(II))



Sărurile de amoniu (NH_4X)

- se prepară prin reacția directă de neutralizare a acidului respectiv cu amoniac.
- au proprietăți similare sărurilor metalelor alcaline, fiind solubile în apă.

Dacă acidul din componența sării este volatil, prin încălzire are loc descompunerea acestora:



(H_2SO_4 este mai puțin volatil)

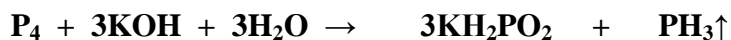
Dacă acidul este agent oxidant, vor avea loc reacții de oxido-reducere:



PH_3 (fosfina)

Metode de obținere

1. Disproporționare P_4



2. Reducerea PCl_3 cu LiAlH_4



3. Reacția iodurii de fosfoniu cu KOH



Proprietăți chimice ale fosfinei

- PH_3 – gaz incolor
- Structură tetraedrică
- Bază Lewis slabă

- Stabilitate termică mai mică decât NH_3 , se descompune la încălzire:



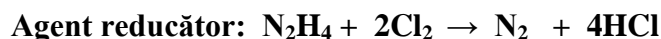
- Agent reducător puternic
- Prin ardere în aer, la 150°C , formează H_3PO_4 : $\text{PH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$

6.2. Compuși la S.O. = -2

$\text{H}_2\text{N-NH}_2$ (Hidrazina)

- caracter bazic mai slab decât al NH_3

- în soluție apoasă, hidrazina (N_2H_4) este amfolit redox (se reduce la NH_3 , respectiv se oxidează la N_2).



6.3. Compuși la S.O. = -1

$\text{H}_2\text{N-OH}$ (Hidroxilamina)

Se prepară prin reducerea electrolică a HNO_3 :



Hidroxil-amina este un agent reducător puternic:



6.4. Compuși la S.O. > 0

6.4.1. Oxizii elementelor grupei V_A

Element	N	P	As	Sb	Bi
Stare de oxidare					
+1	N ₂ O				
+2	NO				
+3	N ₂ O ₃	P ₄ O ₆	As ₄ O ₆	Sb ₄ O ₆	Bi ₂ O ₃
+4	NO ₂ , N ₂ O ₄				
+5	N ₂ O ₅	P ₄ O ₁₀	As ₂ O ₅	Sb ₂ O ₅	
		acid	amfoter	amfoter	bazic

Oxizii azotului sunt substanțe endoterme, puțin stabile, din cauza electronegativității apropiate a atomilor de azot și oxigen. Oxizii de N nu se pot obține prin reacții directe.

Oxizii celorlalte elemente sunt compuși exotermi (atomul de oxigen este mult mai electronegativ decât P, As). Se pot obține prin reacția directă dintre elementul respectiv și O₂.

N₂O – oxid de diazot (protoxid de azot)

- chimic inert

NO – monoxid de azot

- se dizolvă în apă, are proprietăți reducătoare în reacții cu oxidanți puternici.

N₂O₃ – trioxid de diazot

- este o *anhidridă simplă* care formează în reacția cu apa un singur acid (cu păstrarea S.O. la atomul de N); în reacția cu bazele formează azotiți.



NO₂ (dioxid de azot)

- este o **anhidridă mixtă** care formează în reacția cu apa/hidroxid 2 acizi/2 săruri la S.O. diferite.



N₂O₅ (pentoxid de diazot)

- este o anhidridă simplă care formează în reacția cu apa un singur acid (cu păstrarea S.O. la atomul de N); în reacția cu bazele formează azotați.



P₄O₆ (trioxid de fosfor)

Structura: rețele cristaline în care moleculele sunt legate prin legături van der Waals, formând compuși solizi.

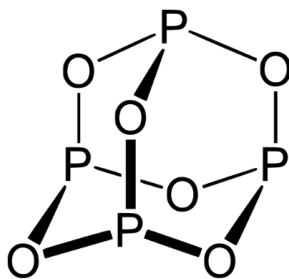
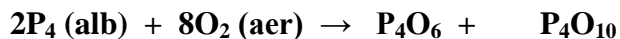


Figura 24. Structura P₄O₆ [31]

Obținere și proprietăți:

- se obține prin oxidarea P alb ; P₄O₁₀ condensează din amestecul de reacție prin răcire cu apă.



Reacționează cu O₂ la temperatura camerei: P₄O₆ + 2O₂ → P₄O₁₀

La temperatură scăzută, **reacționează cu apa ca anhidridă simplă**, formând acidul fosforos:



La temperaturi mai înalte, disproporționează în fosfină și acid fosforic:



P₄O₁₀ (pentoxid de fosfor)

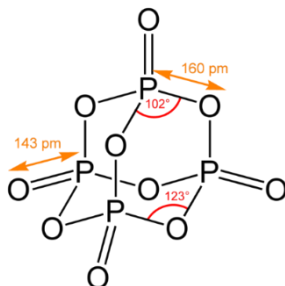
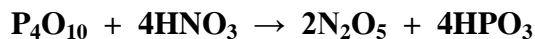


Figura 25. Structura P₄O₁₀ [32]

- Reactivitate mare față de apă: $\mathbf{P_4O_{10} + 3H_2O \rightarrow 4HPO_3}$



- P₄O₁₀ se folosește pentru obținerea anhidridelor acizilor:

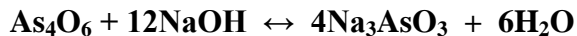


As₄O₆ (Oxid de As(III))

- Reacționează cu apa, formând acidul arsenios (are rol de anhidridă simplă):



- Este un oxid amfoter, putând reacționa cu soluții de acizi și baze:



As₄O₁₀ (Oxidul de As(V))

Se obține în 2 etape:

1. Se prepară H₃AsO₄ prin oxidarea H₃AsO₃:



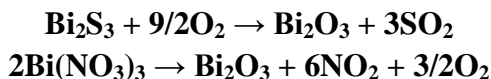
2. Deshidratarea H₃AsO₄



Bi₂O₃ (oxid de Bi(III))

- este un compus cu caracter ionic (Bi – metal)

- se obține prin arderea sulfurii de bismut sau prin descompunerea termică a azotatului de bismut:



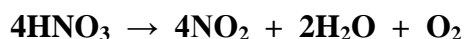
6.4.2. Oxoacizii azotului

- **Acid azotic, HNO₃**

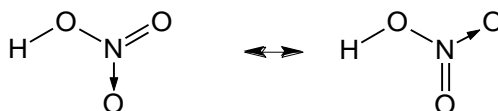
Obținere în laborator: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3 \rightarrow \text{KHSO}_4 + \text{HNO}_3$

HNO₃ pur – lichid incolor

HNO₃ conc. (65%) – lichid de culoare galbenă, datorită oxizilor prezenți. Culoarea se accentuează în prezența luminii:



Proprietățile chimice ale HNO₃ sunt influențate de structura acestuia. Vaporii HNO₃ pur (anhidru) au următoarea structură:

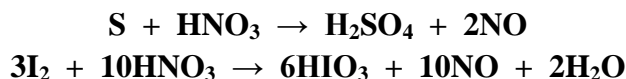


Majoritatea reacțiilor în care este implicat HNO₃ sunt reacții de oxidare, ionul NO₃⁻ reducându-se la NO₂, NO, N₂O, N₂, H₂N-OH sau NH₃.

Reacționează cu:

- 1. nemetale

Nemetalele sunt oxidate la oxoacidul corespunzător, formându-se NO:

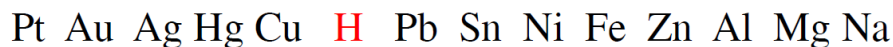


- 2. metale

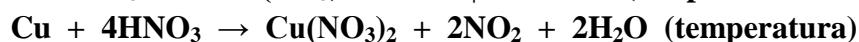
HNO₃ reacționează cu majoritatea metalelor (excepție Au și Pt); unele dintre ele sunt pasivate (Al, Fe, Co, Ni, Cr).

! Pasivare: formarea a unui strat nereactiv (de obicei, un oxid sau o sare greu solubilă) pe suprafața materialului, ce protejează împotriva coroziunii.

Seria de reactivitate a metalelor:



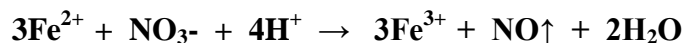
În reacția cu metalele care nu înlocuiesc hidrogenul din acizi formează, pe lângă azotații corespunzători, NO sau NO₂ – în funcție de condițiile de reacție:



În reacția cu metalele care înlocuiesc H din acizi formează, pe lângă azotații corespunzători, N₂O:



- 3. cationi metalici (săruri): unii cationi sunt oxidați la S.O. superioare de către HNO₃



- **Azotați, NO₃⁻**

Se prepară prin reacția dintre HNO₃ și metalul corespunzător (sau oxidul, hidroxidul, carbonatul metalului respectiv). Toți azotații sunt solubili în apă - prin încălzire, azotații metalelor alcaline se descompun cu formare de azotați și O₂:



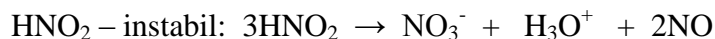
Azotatul de amoniu formează prin încălzire N₂O și apă:



Azotații celorlalte metale formează NO₂, O₂ și oxidul metalului respectiv:



- **Acidul azotos, HNO₂**



Se prepară prin reacția dintre un acid tare și o soluție de azotit.

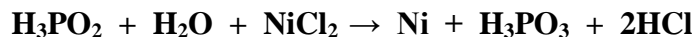
Este un agent oxidant eficient, oxidează $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$, $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N}_2$, $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{HN}_3$.

6.4.3. Oxoacizii fosforului**Acidul hipofosforos (fosfinic): H_3PO_2**

Acidul fosfinic disproporționează la încălzire:



Are caracter puternic reducător:

**Acidul fosforos (H_3PO_3)**

Se prepară prin hidroliza PCl_3 : $\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HCl}$

Similar acidului fosfinic, disproporționează la încălzire:

**Acidul fosforic (H_3PO_4)**

Se obține prin oxidarea P cu HNO_3 :

**Acidul pirofosforic ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)**

Se obține prin deshidratarea acidului fosforic:



7. Aplicații biologice și farmaceutice ale P și As

- A. PO_4^{3-} - prezent în structura ADN

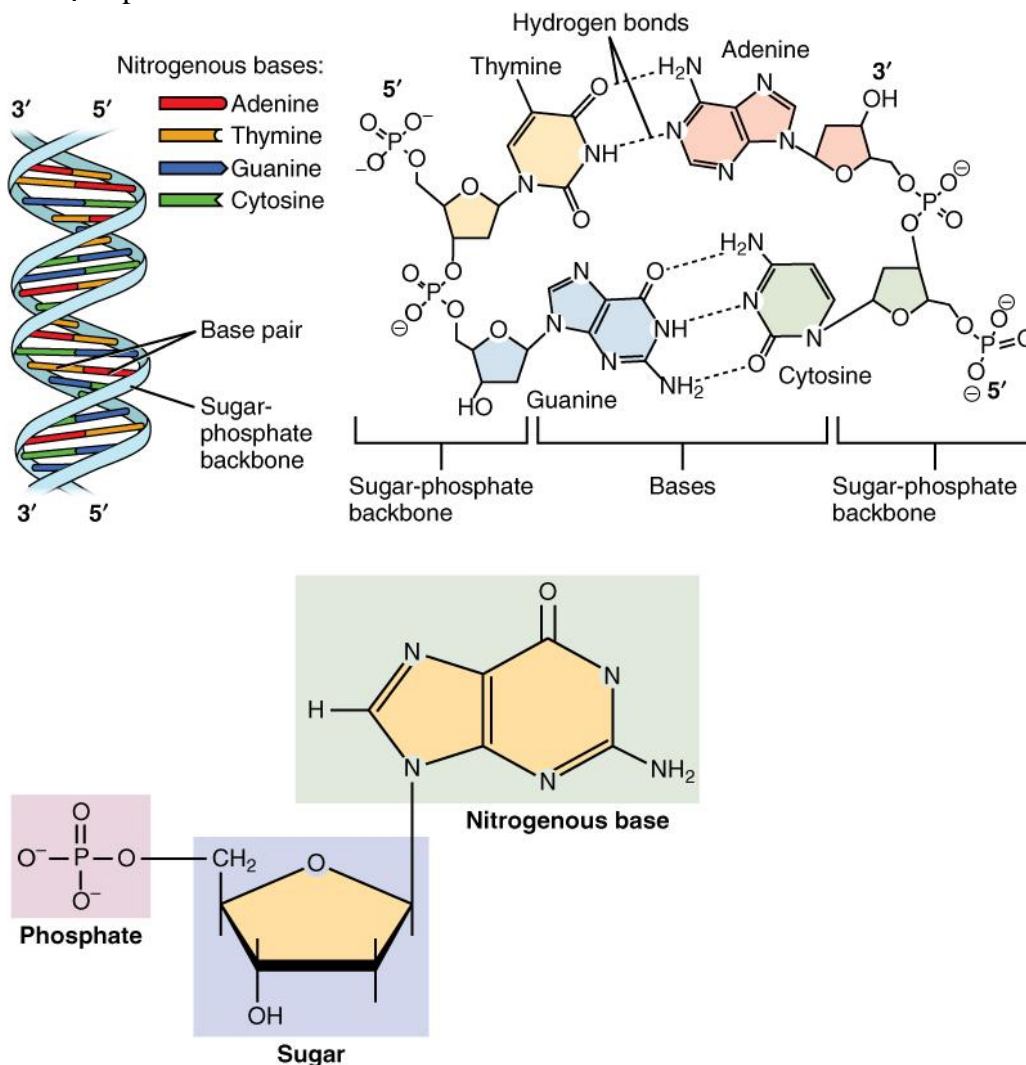


Figura 26. Structura nucleotidelor [33]

Credit imagine: OpenStax [CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)]

Compușii pe bază de fosfor, îndeosebi fosfații, sunt frecvent întâlniți în dieta zilnică. Se găsesc în lapte, carne, cereale, fructe uscate și băuturile carbonatate. Hipofosfatemia este rar întâlnită și de obicei este cauzată de situații extreme precum înfometarea, alcoolismul sau diverse efecte secundare ale unor medicamente, precum diureticele. Hiperfosfatemia este mult mai frecvent întâlnită și este cauzată de probleme renale sau de o dietă excesivă în fosfați. Între ionii fosfat și ionii de calciu există o legătură puternică, orice dezechilibru al unuia dintre ioni având consecințe serioase asupra sănătății (poate fi afectată sănătatea oaselor și pot apărea afecțiuni cardiovasculare).

Doza zilnică recomandată (din dietă) de fosfați este cuprinsă între 700 și 1250 mg, nefiind necesară suplimentarea acesteia. Suplimentele pe bază de fosfați sunt necesare doar în cazul hipofosfatemiei, hipercalcemiei (nivel ridicat al Ca^{2+} în sânge). Tabletele și soluțiile de fosfați administrate oral conțin un amestec de fosfat monosodic și fosfat disodic.

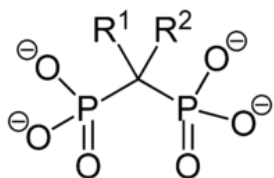
Soluțiile de fosfat pot fi folosite și în prepararea clismelor pre-operatorii; o soluție uzuală conține un amestec de dihidrogenofosfat de sodiu și fosfat disodic cristalizat cu apă.

Hiperfosfatemia este o problemă frecvent întâlnită, cauzată fie de excesul de fosfați, fie de clearance-ul renal redus. În acest caz, se folosesc agenți de legare ai grupelor fosfat, îndeosebi preparate pe bază de calciu. În cazul pacienților care urmează dializă, se pot folosi săruri de lantan.

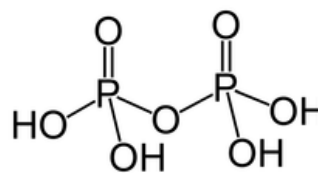
Excesul de fosfați duce la un deficit de Ca (la nivelul oaselor și dinților).

• B. Bisfosfonați

Sunt analogi structurali ai pirofosfaților, care conțin două grupări fosfat legate între ele printr-un atom de carbon chiral. Acești compuși sunt adsorbiți în cristalele de hidroxiapatită din oase, încetinind astfel procesele metabolice din acestea.

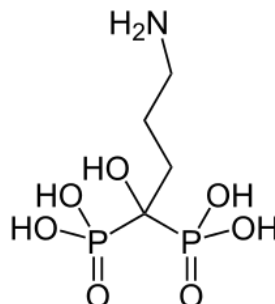


Bisfosfonați



Acid pirofosforic

Bisfosfonații se folosesc în tratamentul osteoporozei, cel mai frecvent folosit compus fiind acidul alendronic.



Acid alendronic

C. Arsen

Se întâlnește în două forme alotrope, arsen galben și arsen gri, acesta din urmă având o stabilitate mai pronunțată. Frecvent întâlnit în realgar (As_4S_4) și auripigment (As_2S_3).

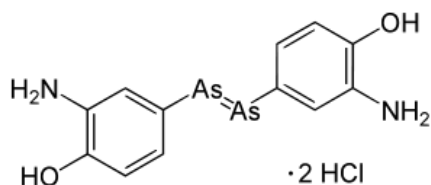
Auripigmentul și realgarul au fost folosite de mii de ani pentru tratamentul ulcerelor, tumorilor sau diverselor alte boli. Galen (130-200) a menționat utilizarea unei paste de sulfură de arsen pentru tratarea ulcerului, iar Paracelsus menționa folosirea arsenului elemental.

Un alt compus pe bază de arsen, **soluția Fowler** (KAsO_2 1%) a reprezentat principalul tratament pentru leucemia mieloidă cronică până la descoperirea chimioterapiei și radioterapiei. Soluția lui Fowler, descoperită în 1786, este o soluție de arsenit de potasiu de concentrație 1% care a fost utilizată în tratamentul diferitelor boli, inclusiv malarie, sifilis, astm, eczeme și psoriazis. De asemenea, s-a constatat că soluția lui Fowler poate fi eficientă în reducerea numărului de leucocite la pacienții cu leucemie. Deși utilizarea soluției Fowler nu mai este de actualitate, din cauza toxicității sale, o înțelegere mai detaliată a mecanismului de acțiune al arsenului a permis identificarea trioxidului de arsen ca un medicament chimioterapeutic eficient pentru tratarea leucemiei acute promielocitare.

Arsfenamina

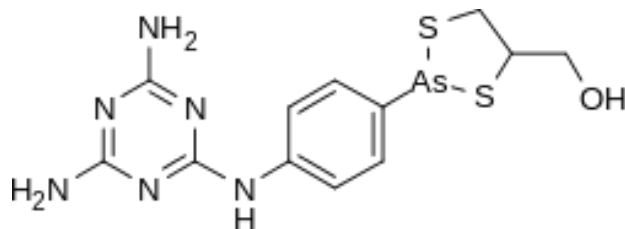
La începutul secolului XX, medicul german Paul Ehrlich a început sintetizarea unor compuși chimici toxici pentru microorganisme, dar cu un efect negativ minim asupra gazdei, caracterizați drept „glonțul magic”. Ca punct de plecare, Ehrlich a ales atoxilul, un compus organic care conține arsen, cunoscut pentru activitatea sa împotriva tripanozomilor, dar cu efecte secundare care-l făceau dificil de aplicat în practica clinică.

După elucidarea structurii chimice a atoxilului, Ehrlich a continuat sintetizarea unei serie de compuși cu structură modificată față de cea a atoxilului. Unul dintre compușii sintetizați, notat 606, s-a dovedit a fi ineficace împotriva tripanozomilor, dar folosit cu succes ca antisifilic. A fost lansat pe piață în anul 1910 sub denumirea de Salvarsan (arsfenamina; 606) și a fost utilizat pentru tratarea sifilisului până la apariția penicilinei, în anii 1940.



Arsfenamina (Salvarsan)

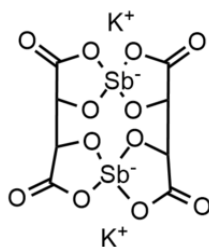
Deși arsfenamina nu a fost utilă pentru tratamentul tripanosomiazei, un compus organic de dată mai recentă, melarsoprol, face parte acum dintr-un tratament standard, deși este folosit numai sub supraveghere atentă din cauza efectelor adverse.



Melarsoprol

D. Sb și Bi: aplicații biologice și farmaceutice

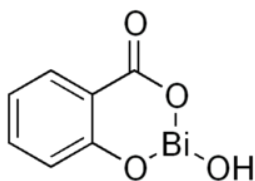
Tartratul de potasiu și stibiu se folosește ca emetic.



Tartrat de K și Sb

Interesul pentru compuși pe bază de Bi cu aplicații farmaceutice se datorează în principal caracterului de metal netoxic, ai căror compuși prezintă activitate biologică. Eficacitatea compușilor pe bază de bismut în tratamentul multor tulburări de spectru gastro-intestinal a fost atribuită acțiunii împotriva *H. pylori*, precum și a efectelor citoprotectoare în mucoasa gastrică.

- Subsalicilatul de Bi (Pepto-Bismol) se folosește pentru tratamentul disconfortului abdominal.



Subsalicilat de bismut



https://en.wikipedia.org/wiki/Bismuth_subsalicylate

Grupa IV_A

Cunoștințe necesare	Noțiuni noi
<ul style="list-style-type: none"> - configurație electronică - electronegativitate - stare de oxidare - reacții de oxido-reducere 	<ul style="list-style-type: none"> - soluții tampon - sililare

C – carbon (nemetall)

Si – siliciu (semimetal)

Ge – germaniu (semimetal)

Sn – staniu (metal)

Pb – plumb (metal)

1. Caracterizare generală

Configurație electronică: ns^2np^2

C – $[\text{He}]2s^22p^2$

Si – $[\text{Ne}]3s^23p^2$

Ge – $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2$

Sn – $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$

Pb – $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$

Primul element al grupei, C, este singurul nemetal, fapt ce îi conferă proprietăți diferite de cele ale celorlalte elemente ale grupei IV_A. Si și Ge au proprietăți care le încadrează atât în clasa nemetalelor (în stare solidă formează structuri covalente de tipul diamantului), dar proprietățile electrice le încadrează în clasa metalelor. Sn și Pb au caracter metalic, cationii Sn^{2+} și Pb^{2+} fiind întâlniți în diverse săruri sau complecși anionici.

Absența orbitalilor d disponibili face ca numărul de coordinare al C să fie egal cu 4. C prezintă hibridizare de tip sp^3 , formând 4 orbitali hibridi echivalenți. Cele mai importante combinații de acest tip sunt cele cu H și cu alți atomi de C.

Formarea legăturilor cu hidrogenul este favorizată de:

- Volumele mici ale atomilor de C și H care permit o bună suprapunere a orbitalilor ce formează legături σ
- electronegativitate foarte apropiată a atomilor de C și H

Cu excepția Pb, toate celelalte elemente ale grupei IV_A pot forma legături cu alți atomi de același tip (catenare).

Stabilitatea mult mai mare a catenelor de C este determinată de următorii factori:

- energie de legătură mare a C comparativ cu celelalte elemente
- inerția chimică accentuată a legăturilor C-C
- lipsa electronilor neparticipanți la atomul de C (comparativ cu N, O sau S)
- lipsa orbitalilor vacanți d de energie apropiată (comparativ cu Si)

Fiind un element din perioada a doua, C hibridizează și sp^2 , formând duble legături (σ și π_{pp}) și triple legături (σ și $2\pi_{pp}$). Celelalte elemente din grupa IV_A (perioadele 3-6) nu pot hibridiza sp^2 și sp (nu pot forma legături duble sau triple).

Starea de oxidare maximă a elementelor grupei 14 este +4; formează combinații și la starea de oxidare intermediară +2.

S.O. max = +4	S.O. = +2
C^{4+}	C^{2+}
Si^{4+}	Si^{2+}
Ge^{4+}	Ge^{2+}
Sn^{4+}	Sn^{2+}
Pb^{4+}	Pb^{2+}

C^{4+} , Si^{4+} : nu se cunosc compuși în care să existe ionii C^{4+} și Si^{4+} . Ionul C^{4+} ar avea numai 2 electroni în orbitalul 1s și ar avea 4 sarcini pozitive concentrate într-un volum foarte mic, o astfel de combinație fiind foarte instabilă.

Ge^{4+} - foarte stabil (oxidant foarte slab), trece greu în Ge^{2+} , instabil (reducător puternic)

Sn^{4+} - stabil (oxidant slab), trece greu în Sn^{2+} (mai puțin stabil, deci reducător puternic)

Pb^{4+} - puțin stabil (oxidant puternic), se reduce ușor la Pb^{2+} (stabil, reducător slab).

Starea de oxidare +2, rezultată prin pierderea celor 2 electroni p, **devine stabilă o dată cu creșterea numărului atomic Z**.

- C și Si nu formează compuși stabili la S.O. =+2;
- Ge formează **compuși cu caracter puternic reducător** la S.O. =+2 (dar nu este o S.O. obișnuită pentru Ge) ;
- Sn formează **compuși cu caracter reducător** la S.O. =+2
- Reprezintă cea mai stabilă S.O. (+2) pentru Pb (în schimb, S.O.=+4 este instabilă, caracter oxidant pronunțat)

2. Metode de obținere

- Si este extras din silicați sau nisip prin reducerea SiO_2 cu cărbune la temperaturi de 3000°C :



- Ge este extras din zăcămintele o dată cu Zn; amestecul Ge-Zn este tratat cu Cl_2 în HCl, obținându-se tetraclorura de germaniu (GeCl_4). GeCl_4 poate fi separată cu ușurință de ZnCl_2 , deoarece are un PF mult mai scăzut decât aceasta din urmă. Prin hidroliza GeCl_4 se obține **dioxidul de germaniu (GeO_2)**, care poate fi redus cu H_2 la Ge elemental.
- **Sn elemental** este extras din casiterit (SnO_2) prin reducere cu C.
- Pb se obține din sulfura acestuia (PbS , galenă), care mai întâi este oxidată la oxid de Pb(II) și apoi redusă cu cărbune la Pb elemental.

3. Stare naturală. Alotropie. Surse naturale

C se găsește în 3 forme alotropice: grafit, diamant și fulerene (fără a lua în considerare și cărbunele).

Grafit	Diamant	Fulerene
atomii sunt legați într-o structură hexagonală	atomii au o configurație tetraedrică	atomii formează poliedre complexe
$\text{C } sp^2$, 120° , $d(\text{C-C})=1.41\text{Å}$	$\text{C } sp^3$, 109.5° , $d(\text{C-C})=1.54\text{Å}$	1.35Å (C=C) și 1.46Å (C-C) (similar benzenului)

Grafit:

- Foi plane de atomi de C dispuși în formă hexagonală
- Între aceste foi plane se stabilesc interacțiuni de tip dipol-dipol
- Electronii sunt delocalizați de-a lungul acestor foi, ceea ce le conferă proprietăți de conductor electric

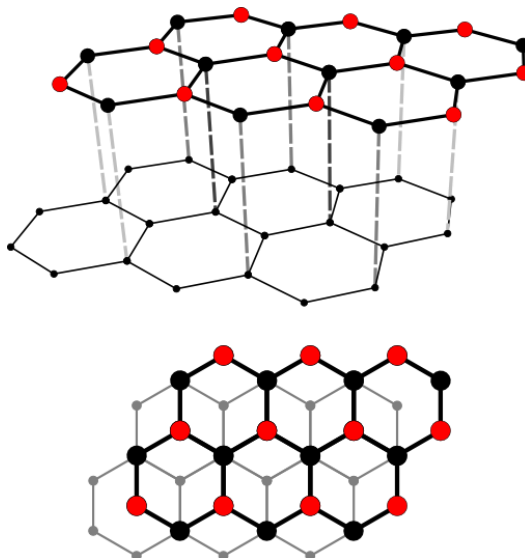


Figura 27. Structura grafitului [34]

Credit imagine: DeepKling [CC BY-SA 3.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)], from Wikimedia Commons

Diamant:

- Duritate foarte mare
- Structură cristalină în care atomii de C sunt aranjați într-o configurație tetraedrică
- Slab conductor electric

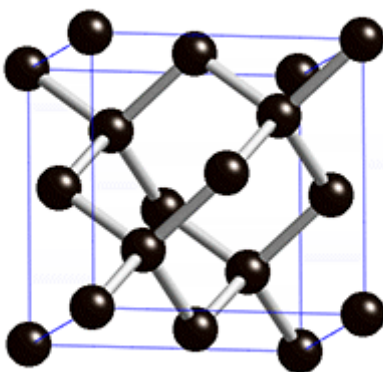


Figura 28. Structura diamantului [35]

Credit imagine: <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/MP1.crystals/MP1.crystals.html>

Fulerene:

- Rezentant: C_{60} (20 hexagoane și 12 pentagoane)
- Fulerenele prezintă două lungimi de legătură C-C diferite: 1.35 Å (C=C) și 1.46 Å (C-C) (similar benzenului)

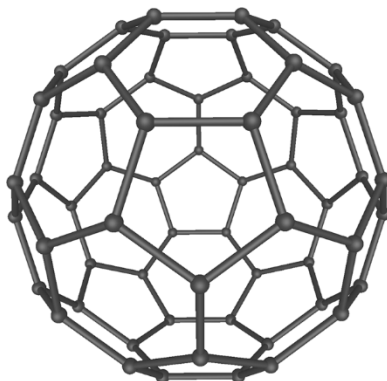


Figura 29. Structura fullerenei C60 [36]

Credit imagine: The original uploader was Mstroeck at English Wikipedia. Later versions were uploaded by Bryn C at en.wikipedia. [[CC BY-SA 3.0](#)]

Surse naturale

- Si – se găsește într-o serie de minerale, nisip (SiO_2 , quartz).
- Ge, Sn, Pb sunt elemente rare
- Ge – a fost izolat din argirodit
- Sn – principala sursă este casiteritul (SnO_2)
- Pb – galena (PbS)

4. Reactivitatea chimică

1. Reacția cu acizii

Carbon

Nicio formă alotropică a carbonului nu reacționează cu acizii diluați; diamantul este rezistent la acțiunea acizilor concentrați (la temperatura camerei), dar este oxidat de către H_2SO_4 și HNO_3 conc. la aproximativ 230°C , în prezența unui agent oxidant suplimentar.



Siliciu

Siliciul se comportă similar carbonului, nefiind afectat de acțiunea acizilor diluați. Si (pulbere) se dizolvă parțial în HNO_3 conc., obținându-se dioxidul de siliciu:



Germaniu

Creșterea treptată a caracterului electropozitiv pentru elementele din perioadele mai mari ale grupei IV_A este reflectată în reacția **Ge** cu HNO₃ și H₂SO₄ conc., când se obține oxidul de Ge(IV):



Ge nu reacționează cu acizi diluați.

Staniu

Sn se dizolvă lent în acizi diluați ca HCl, HNO₃ și H₂SO₄:



Cu HNO₃, care are și caracter oxidant, formează oxidul de Sn(IV):



Tot o reacție de oxidare are loc și în cazul reacției cu H₂SO₄, numai că în acest caz se formează sulfatul de Sn(IV):

**Plumb**

Pb reacționează doar într-o mică măsură cu HCl și H₂SO₄ (diluat) deoarece se formează un strat subțire insolubil de PbCl₂ și PbSO₄, formând astfel o peliculă care împiedică continuarea reacției.

În cazul reacției cu H₂SO₄ concentrat, acidul sulfuric este redus la SO₂:



Pb reacționează lent cu HCl conc. deoarece PbCl₂ se dizolvă într-un exces de HCl, formând acidul H₂[PbCl₄]:



HNO₃ dizolvă Pb (prin formare de săruri), dar nu îl poate oxida la o S.O.>+2. Producții de reacție diferă în funcție de concentrația acidului folosit (predomină NO în cazul HNO₃ diluat, respectiv NO₂ atunci când se folosește HNO₃ concentrat):





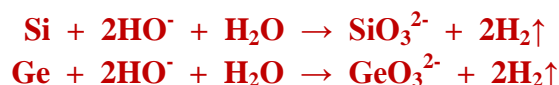
2. Reacția cu hidroxizii

Carbon

C nu reacționează cu hidroxizi (nici în topitură).

Siliciu, germaniu

Si și Ge reacționează rapid cu soluții diluate de hidroxizi:



Staniu

Sn se dizolvă lent în soluții alcaline concentrate, formând complecși de tipul hexahidrostanatului (IV):



Plumb

Pb se dizolvă doar în soluții concentrate de NaOH, formând hexahidroxoplumbat (II) de sodiu:



Observație: se formează compusul în care Pb are S.O.= +2.

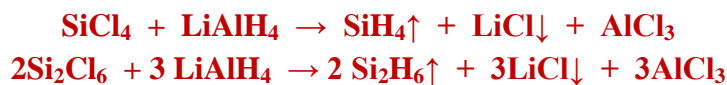
5. Compușii elementelor grupei IV_A

5.1. Compușii cu hidrogenul

Compușii C – chimia organică!

Compușii Si:

- Si formează o serie de hidruri numite **silani** (analog alcanilor): **Si_nH_{2n+2}**
- au fost obținuți doar primii 10 termeni ai seriei.
- mono- și di-silanii se prepară ușor prin reacția clorurilor de siliciu corespunzătoare cu LiAlH₄ (hidrură de litiu și aluminiu):



Legătura Si-Si este mai slabă decât legătura C-C, catenarea este mai puțin favorizată în cazul Si. Silanii sunt mai puțin stabili la acțiunea oxigenului decât alcanii (se aprind spontan în prezența aerului):

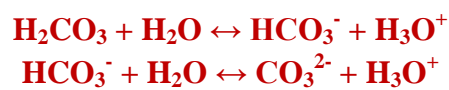


Reactivitatea mai mare a silanilor, comparativ cu alcanii, se datorează:

- apropierea mai ușoară a oxigenului, facilitată de existența orbitalilor d liberi
- formării legăturilor Si-O (mai puternice decât C-O)

5.2. Oxoacizii: H_2CO_3

H_2CO_3 este un acid diprotic slab:



Perechea acid/bază conjugată $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ reprezintă principalul **sistem tampon** care reglează pH-ul sângelui.



Soluții tampon

Sistemele (soluțiile) tampon sunt *soluții care nu își modifică pH-ul la adăugarea unei mici cantități de acid sau bază*.

Pentru ca o soluție să poată fi considerată soluție-tampon, trebuie să conțină atât un acid, cât și o bază. Este necesară folosirea de acizi slabi, respectiv baze slabe, deoarece acești compuși sunt doar parțial ionizați, contribuind în mică măsură la concentrația ionilor H_3O^+ , respectiv OH^- . De obicei, se folosesc un acid slab și baza sa conjugată (sau o bază slabă și acidul conjugat al acesteia). Raportul concentrațiilor celor două componente ale sistemului tampon trebuie să nu depășească raportul 1/10 (respectiv 10/1).

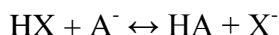
Exemplu: pentru prepararea unei soluții tampon se pot folosi următoarele **perechi acid/bază conjugată**: acid acetic/acetat, acid fosforic/fosfați, acid azotos/azotit, etc.

Sistemele tampon se folosesc pentru **menținerea pH-ului constant** – necesar mai ales în sisteme biologice, pentru a putea controla viteza de reacție (deoarece ionii H_3O^+ și OH^- pot avea și rol de catalizatori). Prin controlul pH-ului, se păstrează constantă cantitatea de catalizator și se obține viteza de reacție dorită pentru acel proces.

Mod de acțiune al soluțiilor tampon:

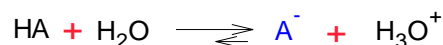
Fie un acid slab HA și sarea de sodiu a bazei sale conjugate, NaA. Compoziția soluției obținute: HA (acid slab nedisociat), A⁻ (bază slabă), Na⁺ (acid foarte slab), ioni H₃O⁺.

Caz A. Dacă soluției tampon i se adaugă un acid tare HX, acesta va reacționa cu compusul cu caracter bazic din sistemul tampon (baza conjugată A⁻)



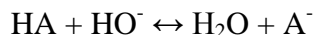
Nu are loc o modificare explicită a concentrației H₃O⁺ deoarece acesta nu este nici reactant, nici produs de reacție în procesul prezentat anterior.

Modificarea concentrației HA și A⁻ va conduce la o deplasare ușoară a echilibrului (spre dreapta) în reacția:



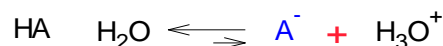
Acest fapt duce la o creștere a concentrației ionilor H₃O⁺, astfel că **pH-ul soluției va scădea ușor**.

Caz B. Dacă soluției tampon i se adaugă o bază tare, acesta va reacționa cu compusul cu caracter acid din sistemul tampon (acidul HA):



Nu are loc o modificare explicită a concentrației H₃O⁺ deoarece acesta nu este nici reactant, nici produs de reacție în procesul prezentat anterior.

Modificarea concentrației HA și A⁻ va conduce la o deplasare ușoară a echilibrului (spre stânga) în reacția:



Acest fapt duce la o scădere a concentrației ionilor H₃O⁺, astfel că **pH-ul soluției va crește ușor**.

Principalul sistem tampon din sânge (pH=7.4) și fluidele extracelulare este perechea acid carbonic/bicarbonat:



- Un compus cu caracter bazic va fi neutralizat conform reacției:



- Un compus cu caracter acid va fi neutralizat conform reacției:



- Sisteme tampon pe bază de fosfați: $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$
 $\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{HPO}_4^- + \text{H}^+ \quad (\text{pKa} = 7.2)$

pH-ul soluțiilor tampon se calculează cu ajutorul **ecuației Henderson-Hasselbach**:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{bază}]}{[\text{acid}]}$$

Sisteme tampon cu importanță biologică sunt:

Sisteme tampon	
- În fluide intracelulare	- În fluide extracelulare
Sisteme tampon fosfat	Sisteme tampon acid carbonic/bicarbonat
Sisteme tampon pe bază de proteine	Sisteme tampon pe bază de proteine

6. Aplicații în domeniul farmaceutic ale elementelor grupei IV_A

Siliciul

Compușii pe bază de Si au constituit o sursă permanentă de interes în design-ul de compuși farmaceutici noi. Înlocuirea unui atom de C cu Si este posibilă datorită următoarelor asemănări (dar și deosebiri) dintre atomii de C și Si:

- **Valența:** 4 electroni de valență, configurație ns^2np^2
- **Număr de coordinare:** spre deosebire de C, chimia compușilor Si este influențată de disponibilitatea orbitalilor 3d liberi. Astfel, numărul de coordinare al Si poate crește de la 4 la 6, formând astfel compuși hexacoordinați. În cazul Si, este preferat numărul de coordinare 4 (hibridizare sp^3) în defavoarea numerelor de coordinare 3 (hibridizare sp^2) și 2 (hibridizare sp). În consecință, formarea dublelor și triplelor legături este defavorizată în cazul Si.
- **Aspecte geometrice:** $d(\text{C}-\text{C}) = 1.54\text{Å}$, $d(\text{Si}-\text{Si}) = 2.33\text{Å}$, $d(\text{C}-\text{Si}) = 1.89\text{Å}$. Din acest motiv, compușii siliciului vor avea aranjamente sterice diferite față de analogii lor cu carbon. Au fost observate o serie de diferențe în interacțiunea compușilor pe bază de siliciu cu proteinele și modificări ale profilelor farmacodinamic și farmacocinetic.
- **Electronegativitate:** siliciul este mai electropozitiv decât carbonul, ceea ce duce la o polarizare diferită a legăturilor C-X, respectiv Si-X. Din acest motiv, reactivitatea chimică este semnificativ diferită; mai ales dacă este vorba de o legătură în care este implicat și hidrogenul.

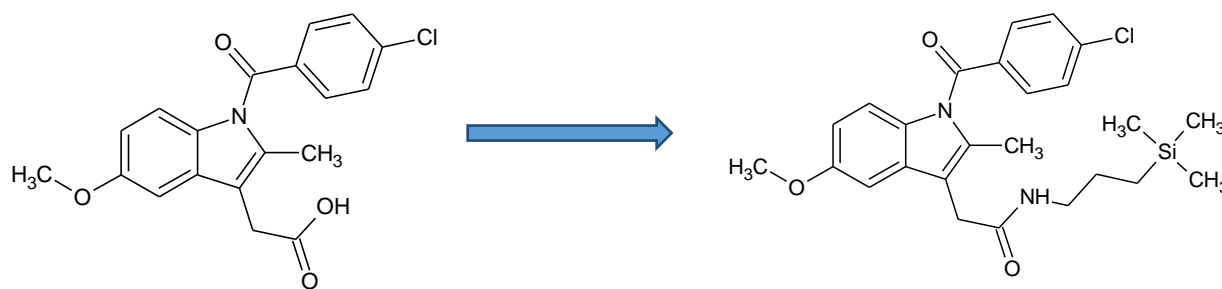
- **Lipofilitate:** compușii pe bază de Si au o lipofilitate îmbunătățită comparativ cu analogii lor cu C (datorită razelor covalente diferite).

Metoda uzuală de introducere a unui atom de Si într-o structură chimică este **sililarea**. Un atom de H legat de un heteroatom (sulf, azot, oxigen) este înlocuit de o grupă silil:



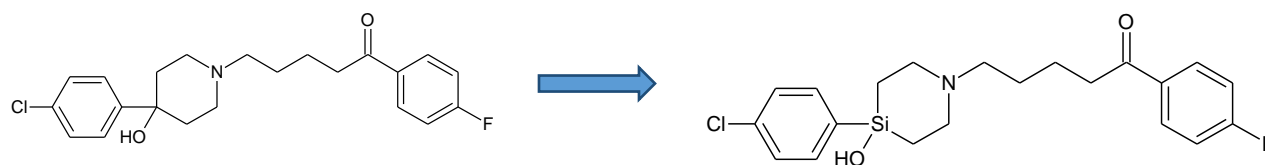
Printr-o astfel de reacție, se obține o stabilitate mai mare a compusului farmaceutic și transport intercelular îmbunătățit.

Câteva exemple de medicamente obținute prin sililare sunt redată în figurile de mai jos:



Indometacin
(antiinflamator nesteroidic)

derivat sililat, cu lipofilitate și
selectivitate îmbunătățită



Haloperidol
- neuroleptic, proprietăți
antipsihotice

Sila-haloperidol [37]



Venlafaxine

- antidepresiv

Sila-venlafaxine [38]

Compuși naturali ai siliciului

Bentonita este o argilă naturală cu proprietăți adsorbante. Substanța este folosită în principal ca excipient farmaceutic; argile cosmetice.

Este un silicat de aluminiu (cristalohidrat) de origine naturală; se prezintă sub formă de pudră foarte fină, omogenă, de culoare alb-gri, insolubilă în apă. Se folosește ca:

- excipient farmaceutic
- În pudre cosmetice
- În spray-uri non-specifice de protecție împotriva febrei fânului (Prevalin™)

Forma de puritate farmaceutică: Veegum® (Bentonitum Veegum)



Figura 30. Bentonita [39]

Credit imagine: Agne27 [CC BY-SA 3.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)]

Talcul: silicat de magneziu $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$

- Pulbere omogenă, ușoară, de culoare albă, non-abrazivă.
- Insolubilă în apă, etanol 96% și în soluții diluate de acizi și hidroxizi alcalini.

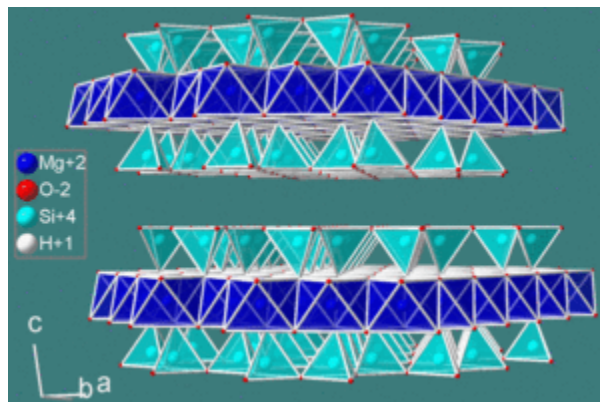


Figura 31. Structura talcului [40]

Credit imagine: Materialschemist at English Wikipedia [CC BY-SA 3.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)]

Aplicațiile staniului

Compușii pe bază de Sn pot fi împărțiți în două categorii: săruri anorganice și compuși organometalici, în care Sn este legat direct de un atom de carbon. În ceea ce privește proprietățile terapeutice ale compușilor pe bază de staniu, se cunosc doar câteva aplicații ale sărurilor anorganice.

Fluorura de staniu este utilizată în paste de dinți, soluții topice, apă de gură și uneori în compoziția cimenturilor dentare. Comparativ cu fluorura de sodiu, fluorura de staniu este mai eficientă în protejarea smalțului dentar și prevenirea cariilor dentare. De asemenea, fluorura de staniu are o eficiență mult mai mare împotriva plăcii dentare, ionul activ fiind Sn^{2+} . Dezavantul major al utilizării SnF_2 îl reprezintă instabilitatea acestuia în soluții apoase și tendința de oxidare.

METALE

Grupa III_A

Cunoștințe necesare	Noțiuni noi
<ul style="list-style-type: none"> - configurație electronică - electronegativitate - stare de oxidare - reacții de oxido-reducere 	<ul style="list-style-type: none"> - procedeu Bayer - acid Lewis

B – bor (semimetal, în compuși formează exclusiv legături covalente)

Al – aluminiu (metal; în general, formează legături covalente cu un oarecare caracter ionic, mai ales în combinațiile cu clorul și oxigenul)

Ga – galiu (metal)

In – indiu (metal)

Tl – taliu (metal tipic)

I. Caracterizare generală

- Elementele grupei au 3 electroni în stratul de valență
- Configurație electronică: ns^2np^1
- Electronul din orbitalul p este cel mai ușor îndepărtat
- Numărul maxim de oxidare (+3) se manifestă mai ales în combinațiile cu oxigenul și halogenii
- B și Al formează un număr mic de compuși în care au stare de oxidare inferioară +1; elementele rare Ga, In și Tl formează compuși la ambele stări de oxidare pozitive, stabili fiind doar compușii taliului
- Cu excepția borului, elementele grupei III_A pot forma săruri în care au rol de component electropozitiv.

Starea de oxidare S.O. = +3

Valorile E_i arată faptul că formarea ionului M^{3+} este dificilă pentru oricare din elementele grupei III_A.

$B^{3+}(s)$, $B^{3+}(g)$, $B^{3+}(aq)$ – imposibil de obținut în condiții normale de reacție

$Al^{3+}(s)$ – în AlF_3 (legătură parțial covalentă)

Cu excepția B, toate elementele grupei III_A formează ioni M^{3+} în soluție apoasă: $[M(H_2O)_6]^{3+}$

3. Metode de obținere

Obținere Al: prin electroliza aluminei (Al_2O_3); la rândul său, alumina se obține prin procedeul Bayer.

Etapele procedurii Bayer

Bauxita este un amestec de oxizi de aluminiu și compuși ai altor elemente (fier, titan). În procedeul Bayer, bauxita este alcalinizată cu o soluție de NaOH într-un vas sub presiune, oxidul de aluminiu fiind dizolvat sub formă de aluminat de sodiu (reacția 1). După răcire, în soluția alcalină se barbotează dioxid de carbon, metodă care duce la precipitarea hidroxidului de aluminiu (reacția 2). Oxidul de aluminiu se obține prin eliminarea apei la temperaturi ridicate (1000°C) (reacția 3).

1. Solubilizarea Al_2O_3 :



2. Precipitarea $\text{Al}(\text{OH})_3$ și cristalizarea acestuia:



3. Eliminarea apei (cuptor rotativ):

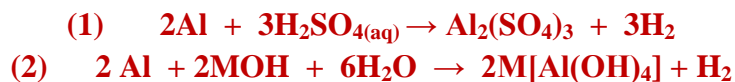


4. Reactivitatea chimică

B – reacționează doar la temperaturi înalte.

Al – metal cu reactivitate mare, în prezența aerului se oxidează la Al_2O_3 . Stratul format de oxid este rezistent la acțiunea acizilor și are o solubilitate moderată în mediu alcalin.

Al se dizolvă în acizi minerali diluați și reacționează cu bazele tari, produșii de reacție fiind ionul tetrahidroxoaluminat $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ și H_2 .



- HNO_3 pasivează Al, formând Al_2O_3 :



- Al reacționează cu anioni oxidanți în mediu bazic

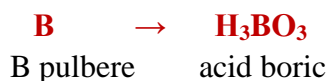


- Al poate fi folosit pentru reducerea oxidizilor:



4.1. Reacția cu acizii

- B – semimetal, rezistent la acțiunea acizilor neoxidanți
- Acizii cu caracter puternic oxidant (H_2SO_4 , HClO_4 , HNO_3) oxidează B la H_3BO_3 :



- Al, Ga, In sunt oxidați la S.O. = +3

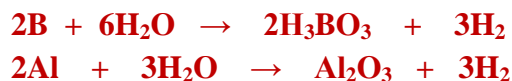


- Tl este oxidat la S.O. = +1



4.2. Reacția cu apa

B și Al reacționează cu H_2O la temperaturi înalte:



Ga și In reacționează cu apa doar în prezența O_2 .

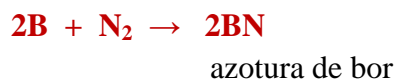
Tl reacționează cu apa la temperaturi înalte:



4.3. Reacția cu aerul

Elementele grupei III_A reacționează cu aerul la temperaturi înalte, formând oxizi de tipul M_2O_3 .

B și Al formează și azoturi:



5. Compușii elementelor grupei III_A

5.1. Compușii B cu hidrogenul - boranii

BH₃ (monoboran)

BH₃ are hibridizare sp², este o moleculă cu deficit de electroni, care se stabilizează la diboran (B₂H₆).

Prin reacția cu baze Lewis se formează aducti:



5.2. Oxizi și hidroxizi

- B₂O₃ – oxid acid; solid alb insolubil
- Al₂O₃ și Al(OH)₃ – compuși cu caracter amfoter

! Compușii cu caracter amfoter sunt cei care au proprietăți specifice atât acizilor, cât și bazelor.

Caracterul amfoter al oxidului, respective hidroxidului de aluminiu sunt puse în evidență prin următoarele reacții:



5.3. Halogenurile metalelor pământoase

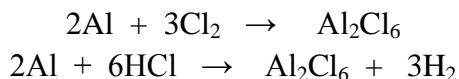
Halogenurile B: compuși covalenți
 Configurație trigonal planară
 Compuși cu deficit de electroni
 Prin hidroliză formează acidul boric

BF₃ – gaz incolor

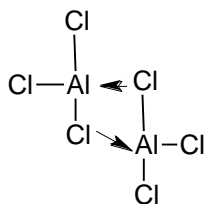


Halogenurile Al: AlF₃, AlCl₃

AlCl₃ – solid volatil (sublimează formând vapori de AlCl₃ și Al₂Cl₆ – forma dimerică); catalizator, se folosește și pentru obținerea LiAlH₄ (tetrahidroaluminat de litium) – agent de reducere.



Structura de dimer a clorurii de aluminiu este redată în figura de mai jos:



BCl_3 , AlCl_3 sunt **acizi Lewis** puternici, reacționează cu o serie de compuși care au caracter donator de electroni.

Acid Lewis: compus care acceptă electroni, formând legături covalente coordinative. Orice electrofil (compus cu deficit de electroni) poate fi acid Lewis.

6. Aplicații ale metalelor pământoase în domeniul medical și farmaceutic

Bor

- **Acid boric:** H_3BO_3 ($\text{B}(\text{OH})_3$)
- **Borax:** $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
- Kernit:** $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Cele două forme comerciale se regăsesc în detergenți, produse cosmetice, amestecuri antifungice. Compușii pe bază de bor sunt folosiți mai ales ca **agenți antifungici sau antimicrobieni**.



Figura 32. Borax [41]



Figura 33. Kernit [42]

Aplicații farmaceutice ale acidului boric

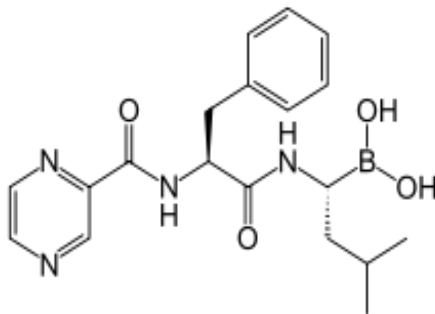
- Prima menționare de uz medicinal: **Sal sedativum** (Sal sedativum Hombergii), descoperit de Wilhelm Homberg în 1702 (filosof danez).
- Acidul boric se prepară prin reacția boraxului cu un acid mineral:



Aplicații ale metalelor pământoase în domeniul medical și farmaceutic

Aplicațiile borului în domeniul farmaceutic

- **Bortezomib** este un inhibitor al proteazomilor, se folosește pentru tratamentul mielomului multiplu



Bortezomib

- Se folosește atunci când transplantul de măduvă nu este posibil sau nu a reușit.
- **Elementul activ: B**
- Mod de acțiune: atomul de B are afinitate și specificitate mare pentru situl catalitic al proteazomului 26S, inhibând acțiunea acestuia.

Aplicațiile Al în domeniul farmaceutic

1. Adjuvanți pe bază de Al

Un adjuvant este un compus sau amestec de compuși care au capacitatea de a forma legături cu un anume antigen.

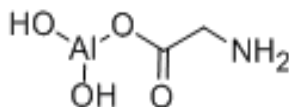
Adjuvanții se adaugă în compoziția vaccinurilor pentru a crește răspunsul anticorpilor și/sau pentru a stabiliza preparatul. Unii adjuvanți (inclusiv cei pe bază de Al) pot funcționa ca sisteme de eliberare treptată a compusului activ.

Adjuvanți: (KAl(SO₄)₂·12H₂O, Al(OH)₃, AlPO₄, Al₂O₃).

2. Antiacizi

Rolul antiacizilor este de a neutraliza excesul de acid din stomac (CaCO₃, NaHCO₃)

Antiacid: Al(OH)₃, glicinat de aluminiu



glicinat de aluminiu

Aplicațiile galiului în domeniul farmaceutic

Ga³⁺ are proprietăți similare Fe³⁺ (rază atomică, capacitate de legare); spre deosebire de Fe³⁺, nu se poate reduce la forma de cation divalent. Acțiunea terapeutică a Ga³⁺ se bazează în mare parte pe activitatea farmacologică a Fe³⁺.

Compușii pe bază de Ga sunt la ora actuală în faza de studiu clinic, o atenție deosebită acordându-se azotatului de galiu (posibil caracter antitumoral).

Ga(NO₃)₃ – rol antitumoral în tratamentul limfomului non-Hodgkin

Grupa II_A (Grupa metalelor alcalino-pământoase)

Cunoștințe necesare	Noțiuni noi
<ul style="list-style-type: none"> - configurație electronică - electronegativitate - stare de oxidare - reacții de oxido-reducere 	<ul style="list-style-type: none"> - obținerea ionilor în soluție apoasă - $[M(H_2O)_n]^{m+}$

Be – beriliu

Mg – magneziu

Ca – calciu

Sr – stronțiu

Ba – bariu

Ra – radium (element radioactiv)

1. Caracterizare generală

- Elementele grupei II_A au doi electroni în stratul de valență (de aici, starea de oxidare +2 caracteristică grupei)
- Configurație electronică: ns^2
- Așezarea lor în tabelul periodic în apropierea gazelor rare determină tendința acestora de a ceda cei doi electroni, obținând ioni divalenți cu configurație de gaz rar (excepție Be, care ionizează greu).

2. Surse naturale

Be – se găsește în scoarța terestră sub formă de beril –metasilicat de beriliu și aluminiu- $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$.

Mg – se găsește în zăcăminte sub formă de magnezit ($MgCO_3$) și dolomit (carbonat dublu de calciu și magneziu: $MgCO_3 \cdot CaCO_3$).

Ca – se găsește în zăcăminte de piatră de var ($CaCO_3$, carbonat de calciu), dolomit dolomit (carbonat dublu de calciu și magneziu: $MgCO_3 \cdot CaCO_3$), ghips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

3. Reactivitatea chimică

1. Reacția cu H₂

Toate metalele alcalino-pământoase reacționează cu H₂, obținându-se hidruri:



2. Reacția cu apa

Cu excepția Be, elementele grupei II_A reacționează cu apa cu formare de hidroxizi și degajare de H₂(g).



3. Reacția cu O₂

3.1. Obținerea oxizilor

- prin reacția directă cu O₂, toate elementele grupei II_A formează oxizi:



! Be reacționează cu O₂ doar sub formă de pulbere fină; în caz contrar, la suprafața metalului se formează un strat subțire de BeO care împiedică oxidarea metalului.

Oxizii metalelor alcalino-pământoase au caracter bazic (excepție BeO):



3.2. Obținerea peroxizilor

- Sr și Ba formează peroxizi prin reacția cu oxigen în exces.



- Sr formează peroxizi doar dacă reacția are loc la presiune ridicată.

- Ba formează peroxid fără a necesita condiții speciale de reacție; se vor obține întotdeauna amestecuri de oxid și peroxid de Ba.



3.3 Reacția cu N₂

Toate elementele grupei II_A formează azoturi în reacția cu N₂ (la temperatură ridicată).



3.4 Reacția cu aerul

Oxidarea cu aer a metalelor alcalino-pământoase duce la obținerea unui amestec de oxizi și azoturi:



3.5. Reacția cu halogenii (F₂, Cl₂, Br₂, I₂)

Prin reacția directă a metalelor cu halogenii (elementele grupei VII_A) se obțin halogenuri:

**3.6. Reacția cu acizii**

- Reacția cu HCl diluat



- Reacția cu H₂SO₄ diluat

Be și Mg reacționează cu H₂SO₄ analog reacției cu HCl diluat, formându-se soluțiile incolore de BeSO₄ și MgSO₄.

Din cauza insolubilității CaSO₄, SrSO₄ și BaSO₄, reacția Ca, Sr și Ba cu H₂SO₄ diluat duce la formarea unui strat subțire de sulfat insolubil la suprafața metalului respectiv, care practic stopează reacția.

- Reacția cu HNO₃

! Excepție face Be, care necesită condiții speciale de reacție

În cazul celorlalte metale (Mg, Ca, Sr, Ba), formarea produșilor de reacție este influențată de concentrația HNO₃.

- HNO₃ diluat



- HNO₃ de concentrație medie



- HNO₃ concentrat



Primul element al grupei, Be, se deosebește prin proprietățile sale de celelalte elemente ale grupei.

- Be are o reactivitate scăzută comparativ cu restul metalelor din grupa II_A, cauzată de stratul de BeO depus la suprafața acestuia (un fenomen similar întâlnim în cazul Al).
- În timp ce clorurile metalelor alcalino-pământoase MCl₂ (M – Mg, Ca, Sr, Ba) sunt compuși ionici, BeCl₂ este un compus covalent, fapt pus în evidență de următoarele două caracteristici:

1. *BeCl₂ are puncte de fierbere și topire mult mai scăzute decât în cazul celorlalte cloruri ale metalelor alcalino-pământoase.* Punctele de fierbere ridicate ale compușilor ionici sunt datorate

forțelor puternice care se stabilesc între cationii și anionii dintr-un compus ionic. Punctul de fierbere mai scăzut al BeCl_2 indică absența ionilor și existența legăturilor covalente.

2. Reacția BeCl_2 cu apa decurge instantaneu, se degajă HCl gazos. Această *comportare este tipică clorurilor covalente*. Clorurile celorlalte elemente din grupa II_A se dizolvă în apă, neavând loc o reacție chimică.

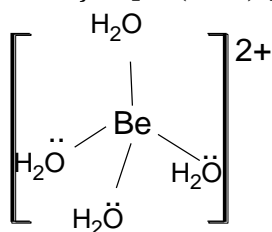
BeCl_2 nu este un compus ionic deoarece comparativ cu restul elementelor din grupa II_A , Be are o electronegativitate mult mai pronunțată; din acest motiv, are o capacitate mult mai mare decât Mg și restul elementelor de a atrage electroni înspre el. Pentru a forma o legătură ionică, Be ar trebui cedeze cei doi electroni (fapt care nu se întâmplă din cauza electronegativității acestuia).

! Cu toate că Be nu poate forma cationul simplu Be^{2+} , el poate forma ioni în soluție apoasă. Se formează astfel un ion complex cu formula $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

3.7. Obținerea ionilor în soluție apoasă

- În cazul obținerii ionilor în soluție: $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{m+}$, moleculele de apă formează legături coordinative cu ionul metal central. Una din perechile de electroni neparticipanți ai atomului de O din apă formează o legătură cu un orbital liber al ionului metalic. Formarea unei astfel de legături decurge cu cedare de energie, crescând astfel stabilitatea ionului metalic.
- Este avantajoasă formarea unui număr cât mai mare de legături coordinative, dar acest lucru depinde și de volumul ionului respectiv.

Exemplul 1: Formarea ionilor în soluție: $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$

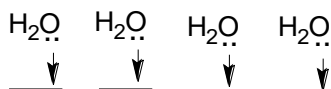


- nr. de coordinare al beriliului este 4
- complexul are geometrie tetraedrică

Configurația electronică - Be: $1s^2 2s^2$

Configurația electronică - Be^{2+} : $1s^2$

- ❖ Cel de-al doilea strat electronic rămâne neocupat, iar orbitalul 2s și cei 3 orbitali p vor forma prin hibridizare 4 orbitali hibridi sp^3 .
- ❖ Fiecare din cei 4 orbitali sp^3 va accepta o pereche de electroni neparticipanți de la atomul de O al apei, formându-se astfel 4 legături coordinative.



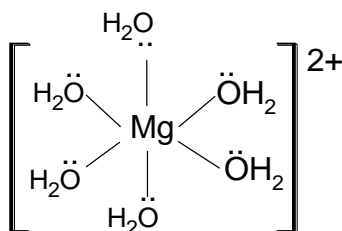
! Este reprezentată grafic doar perechea de electroni neparticipanți care formează legăturile coordinative.

Exemplul 2: Formarea ionilor în soluție: $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Configurația electronică: Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

Mg^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6$

- ❖ Mg este un element din perioada a 3-a, trebuie să ținem cont și de orbitalii 3d ai acestuia.
- ❖ La hidratarea ionului de Mg, orbitalul 3s, cei 3 orbitali 3p și 2 orbitali 3d vor forma prin hibridizare 6 orbitali hibridi sp^3d^2 .
- ❖ Numărul maxim de coordinare al Mg este 6 (funcție de numărul de orbitali hibridi format și de volumul ionului de Mg).
- ❖ Geometrie octaedrică



4. Importanța biologică și aplicații farmaceutice

Mg

- Magneziul este al doilea cel mai abundent cation divalent intracelular și este cofactor pentru mai mult de 300 de reacții metabolice din organism.
- Mg este unul dintre mineralele responsabile de gestionarea metabolismului osos, transmiterea impulsului nervos, contracția musculară.
- Mg joacă, de asemenea, un rol semnificativ în metabolismul glucozei și insulinei.
- Modificarea nivelului de magneziu poate fi un factor de stres pentru organism.
- Suplimentarea cu magneziu poate avea efecte terapeutice în aceste situații.
- Forme de prezentare: MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – lapte de magneziu (antiacid).

Ca

- Carbonat de calciu – antiacid
- Citrat de calciu, lactat de calciu, gluconat de calciu – Previn deficiențele de calciu

Ba

- Agent de contrast: BaSO_4

Grupa I_A (Metalele alcaline)

Cunoștințe necesare	Noțiuni noi
<ul style="list-style-type: none"> - configurație electronică - electronegativitate - stare de oxidare - reacții de oxido-reducere 	<ul style="list-style-type: none"> - asemănare diagonală - osmoză - tonicitate

Li – litiu

Na – sodiu

K – potasiu

Rb – rubidiu

Cs – cesiu

Fr – franciu (element radioactiv)

1. Caracterizare generală

Configurație electronică: ns^1

Elementele grupei I_A au un singur electron exterior (de aici, starea de oxidare caracteristică +1).

Fiind așezate în sistemul periodic după gazele rare, elementele acestei grupe au o tendință accentuată de a ceda electronul de valență, obținând astfel configurația de gaz rar:



Metalele alcaline sunt caracterizate de energii de ionizare scăzute, ceea ce conduce la tendința accentuată a acestora de a forma ioni și, prin urmare, combinații ionice.

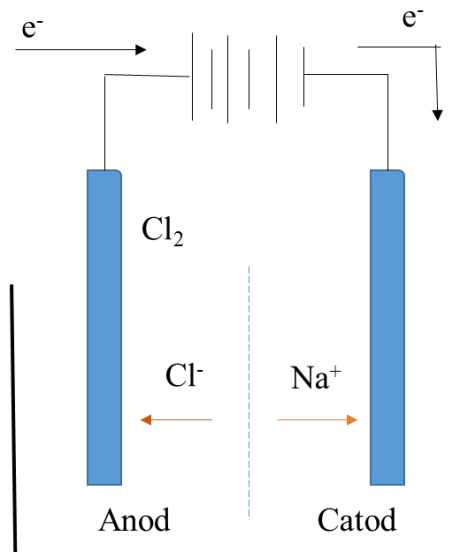
2. Metode de obținere

Obținerea Na (similar Li și K)

- Procedeul Down (electroliza topiturii de NaCl)



Schema celulei de electroliză este redată în figura următoare:



Schema celulei de electroliză

2. Proprietăți chimice

2.1. Reacția cu H₂O

Toate metalele alcaline reacționează cu apa (reacție violentă, pot avea loc explozii); se obțin hidroxizi alcalini.



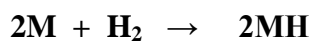
Hidroxid alcalin

M = Li, Na, K

Hidroxizii elementelor din grupa I_A sunt baze foarte tari, solubile în apă.

2.2. Reacția cu H₂

➤ prin reacția directă a metalelor alcaline cu hidrogenul se obțin hidruri



M = Li, Na, K

➤ Hidrurile alcaline sunt **compuși stabili în atmosferă uscată**. În prezența apei:



(intensitatea reacției crește o dată cu creșterea Z_M)

3. Reacția cu O₂

3.1. Obținerea oxizilor

- prin reacția directă cu O₂, toate elementele grupei I_A formează oxizi:



Oxid

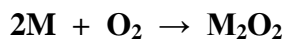
(compus solid, culoare albă)

Oxizii metalelor alcaline au caracter bazic (prin reacția cu apa formează hidroxizi cu caracter puternic bazic – baze tari):

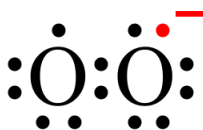


3.2. Obținerea peroxizilor

- cu excepția Li, metalele alcaline formează peroxizi prin reacția cu oxigen în exces.



3.3. Obținerea superoxizilor (MO₂)



Structura superoxidului [43]

Credit imagine: DoSiDo [CC BY-SA 3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)]

Superoxizii se obțin tot prin reacția metalelor alcaline cu oxigen în exces (excepție fac Li și Na).



Ionii peroxid (O₂²⁻) și superoxid (O₂⁻) au volum mai mare comparativ cu ionul oxid (O²⁻), astfel că sunt stabili doar în combinații cu elemente care au o rază atomică mai mare.

4. Reacția cu halogenii (F₂, Cl₂, Br₂, I₂)

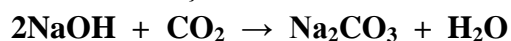
- prin reacția directă a metalelor alcaline cu halogenii (elementele grupei VII_A) se obțin halogenuri:



5. Carbonații metalelor alcaline

Solubili în apă → ion CO₃²⁻ în soluție
(excepție Li₂CO₃)

Metode de obținere:





! Cu excepția Li₂CO₃, carbonații alcalini sunt stabili la încălzire (nu se descompun).

Surse naturale: elementele grupei IA se găsesc îndeosebi sub formă de cloruri (în scoarța terestră și în apele marine)

Proprietăți fizice

- Duritate scăzută (se pot tăia ușor)
- Luciu argintiu
- Densitate mică
- Puncte de fierbere și topire scăzute

 <p style="text-align: center;">Litiu</p>	 <p style="text-align: center;">Sodiu</p>
<p>https://en.wikipedia.org/wiki/File:Lithium_paraffin.jpg</p>	<p>https://en.wikipedia.org/wiki/File:Na_(Sodium).jpg The original uploader was Dnn87 at English Wikipedia. [CC BY-SA 3.0] (https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/)</p>
 <p style="text-align: center;">Potasiu</p>	
<p style="text-align: center;">https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Potassium-2.jpg http://images-of-elements.com/potassium.php [CC BY 1.0 (https://creativecommons.org/licenses/by/1.0/)]</p>	

Importanța biologică și aplicații farmaceutice: Li

- Se găsește sub formă de doi izotopi stabili: ${}^6\text{Li}$ – 7,59% și ${}^7\text{Li}$ – 92,41%, astfel că poate fi folosit în investigații RMN
- Sărurile de litiu se folosesc în tratamentul și profilaxia tulburărilor bipolare (50% din compușii folosiți pentru tratamentul acestora sunt săruri de litiu, carbonat de litiu sau citrat de litiu).

Aplicațiile Li – scurt istoric

Secolul XIX

- tratamentul gutei, datorită capacității Li de a dizolva compușii cu N (de exemplu, acidul uric)
- carbonatul de litiu și citratul de litiu sunt incluse în British Pharmacopeia (tratament afecțiuni psihice)
- carbonatul de litiu și citratul de litiu sunt incluse în British Pharmacopeia (tratament afecțiuni psihice)

Secolul XX

1950: este interzisă folosirea sărurilor de litiu

1970: sunt reintroduse în tratamentul bolilor psihice

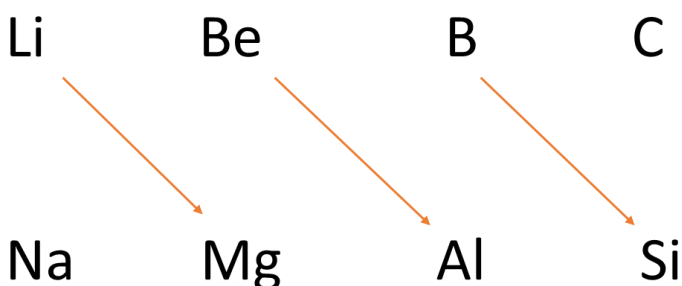
Importanța biologică și aplicații farmaceutice: Li

Compus activ din carbonatul de litiu, folosit în tratamentul tulburării bipolare, este cationul Li^+ → dificil de patentat

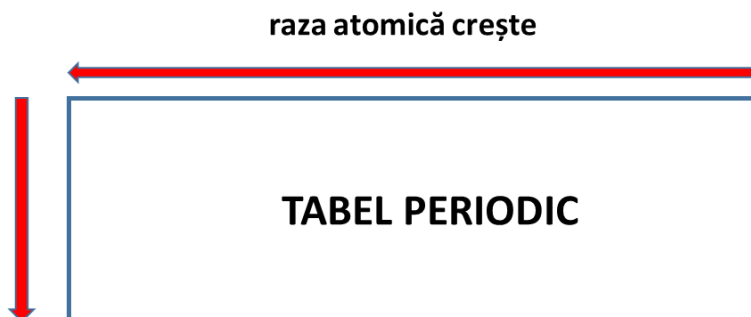
Mecanismul acțiunii Li^+

- (încă) necunoscut
- are loc înlocuirea (substituția) ionilor Mg^{2+} , datorată asemănării diagonale Li-Mg.

Asemănarea diagonală apare între perechi de elemente din perioada a 2-a și a 3-a a tabelului periodic, care vor avea proprietăți asemănătoare.



Fenomenul se datorează efectului contrar care se manifestă la deplasarea de-a lungul unei perioade și în cadrul unei grupe a tabelului periodic.



Asemănarea diagonală conduce și la alte diferențe între comportarea litiului și a celorlalte metale alcaline.

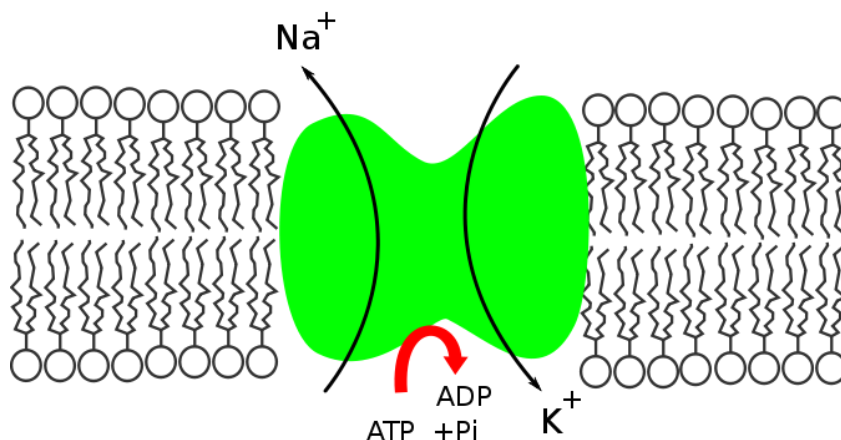
- Li formează **doar oxizi**
- Sărurile Li (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , F^-) sunt **greu solubile în apă**
- Li_2CO_3 **nu este stabil la încălzire**: $\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Importanța biologică și aplicații farmaceutice: Na

Ionii Na^+ reprezintă aproximativ 90% din ionii care se găsesc în plasmă și fluidul interstițial. Au un rol important în reglarea fluidelor din organism prin procesul de osmoză.

Pompa de sodiu-potasiu:

Pompa de sodiu-potasiu: ionii de sodiu sunt eliminați în afara celulei, iar ionii de potasiu sunt captați în interiorul acesteia. Energia necesară este obținută prin hidroliza ATP.

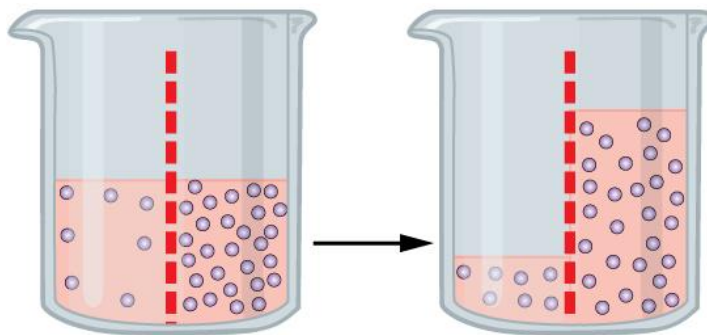


[Pompa de sodiu-potasiu \[44\]](#)

Credit imagine: NaKpompe2.jpg:Phi-Gastrein at fr.wikipediaderivative work: sonia [CC BY-SA 3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)]

Osmoza

Osmoza reprezintă **procesul de deplasare spontană** a moleculelor unui solvent (apa) printr-o membrană semipermeabilă din regiunea cu o concentrație mai mare a solutului spre partea unde acesta are o concentrație mai scăzută, cu scopul **de a egaliza** concentrația acestuia de-o parte și de cealaltă a membranei semipermeabile.



Osmoza [45]

Credit imagine: OpenStax [CC BY 3.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>)]

Întâlnim 3 situații: soluții hipertonică, soluții hipotonice și soluții izotonice.

O soluție hipertonică are o concentrație mai mare a solutului în raport cu o altă soluție.

O soluție hipotonică are o concentrație mai mică a solutului în raport cu o altă soluție.

Două soluții sunt izotone dacă au aceeași concentrație a solutului.

Importanța biologică și aplicații farmaceutice: K

Ionii K^+ : aproximativ 95% din ionii K^+ se găsesc în celule, iar 5% se găsesc în plasmă

Dezechilibrele pot conduce la hiper- și **hipokaliemia**

Hipokaliemia: nivel scăzut al K în plasmă
efect al aportului scăzut de K sau al excreției acestuia prin diureză
(apare deseori în urma tratamentului cu diuretice)

Săruri de K folosite pentru tratamentul hipokaliemiei: clorură de potasiu, carbonat acid de potasiu, citrat de potasiu.

Referințe bibliografice

1. https://en.wikipedia.org/wiki/File:Simple_Periodic_Table_Chart-en.svg
2. R. Pop, M. Andoni. Lucrări practice de chimie generală și anorganică, 2015, Ed. Victor Babeș Timișoara
3. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hexaquaasodium-3D-balls.png>
4. <https://en.wikipedia.org/wiki/Ethylenediamine>
5. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Me-EN.svg>
6. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:EDTA-xtal-3D-balls.png>
7. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Metal-EDTA.svg>
8. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Linear-3D-balls.png>
9. https://en.wikipedia.org/wiki/Trigonal_planar_molecular_geometry
10. https://en.wikipedia.org/wiki/Geometry_index
11. https://en.wikipedia.org/wiki/Trigonal_bipyramidal_molecular_geometry
12. https://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_geometry#/media/File:AX6E0-3D-balls.png
13. https://en.wikipedia.org/wiki/Pentagonal_bipyramidal_molecular_geometry
14. <https://de.wikipedia.org/wiki/Komplexchemie#/media/Datei:Cis-trans-Isomerie am Komplex.png>
15. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Isomers_of_square_planar_bidentate_ligand_complexes.png
16. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chlorine_ampoule.jpg
17. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bromine_25ml_\(transparent\).png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bromine_25ml_(transparent).png)
18. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sample_of_iodine.jpg
19. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Orthorhombic-face-centered.svg>
20. <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/ac/Monoclinic.png>
21. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cyclooctasulfur-above-3D-balls.png>
22. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:O2MolecularDiagramCR.jpg>
23. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ozone_resonance_structures.jpg
24. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:H2O_2D_labelled.svg
25. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydrogen-sulfide-2D-dimensions.svg>
26. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:H2O2_solid_structure.svg
27. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sulfuric-acid-2D-dimensions.svg>
28. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PhosphComby.jpg>
29. <https://en.m.wikipedia.org/wiki/File:Tetraphosphorus-liquid-2D-dimensions.png>
30. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ammonia-dimensions-from-Greenwood%26Earnshaw-2D.png>
31. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Phosphorus_trioxide.svg
32. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Phosphorus-pentoxide-2D-dimensions.png>
33. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:0322_DNA_Nucleotides.jpg
34. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:GraphitGitter4.png>
35. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diamond_Cubic-F_lattice_animation.gif
36. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:C60a.png>
37. http://www-anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/en/research/prof_dr_reinhold_tacke/forschungsgebiete/research_fields/silicon_containing_dugs/sila_haloperidol/

38. [http://www-anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/forschungsgruppen/prof dr reinhold tacke/forschungsgebiete research fields/silicon containing drugs/sila venlafaxine/](http://www-anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/forschungsgruppen/prof%20dr%20reinhold%20tacke/forschungsgebiete%20research%20fields/silicon%20containing%20drugs/sila%20venlafaxine/)
39. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Close up of Bentonite clay to make solution.JPG](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Close_up_of_Bentonite_clay_to_make_solution.JPG)
40. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Talc.GIF>
41. [https://en.wikipedia.org/wiki/Borax#/media/File: Borax crystals.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/Borax#/media/File: Borax_crystals.jpg)
42. <https://de.wikipedia.org/wiki/Kernit>
43. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Superoxide.svg>
44. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sodium-potassium pump.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sodium-potassium_pump.svg)
45. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:0307 Osmosis cleaned.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:0307_Osmosis_cleaned.jpg)