Anorgaanilised makromolekulid

Anorgaaniline keemia II

Toomas Tamm

Makromolekulid

Vastupidiselt esmapilgul tekkivale ettekujutusele on anorgaaniliste ühendite hulgas palju polümeerseid ja makromolekulaarseid süsteeme.

Süsinikuühenditega võrreldavat mitmekesisust ei saavuta siiski ükski teine element.

Lisaks polümeeridele vaatleme siin ka teisi anorgaaniliste ainete seas suuremõõdulisi molekule.

See peatükk põhineb suures osas Huheey, Keiter, Keiter õpiku 16. peatükil „Inorganic Chains, Rings, Cages and Clusters“.
Graafiline materjal peamiselt Wikipediast.

Ahelad ühe elemendi aatomitest

Pikki ühe elemendi aatomitest koosnevaid ahelaid moodustab ainult süsinik.

Lähim analoog oleks räni: silaanid valemiga Si_nH_{2n+2} on tuntud kuni $n = 8$, seda nii sirgete kui hargnenud ahelatega.

Silaanid ei ole õhu käes stabiilsed:

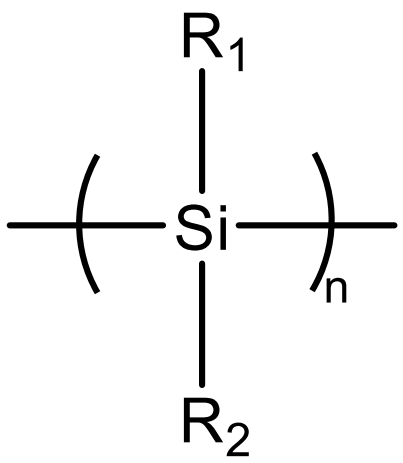
$$Si_nH_{2n+2} + (3n+1)/2\ O_2 \rightarrow n\ SiO_2 + (n+1)\ H_2O$$

Analoogne reaktsioon süsiniku osavõtul on tava-tingimustes aeglane vaid kõrge reaktsioonibarjääri tõttu (bensiin!)

Silaani balloonid merekonteineris
Gazouya-japan/Wikimedia, CC BY-SA 4.0

Räni ahelad

Orgaaniliste kõrvalahelate olemasolul on võimalik moodustada palju pikemaid polümeere:



On saadud polümeere ahela pikkusega kuni 750000. Lühemate ahelate korral on olemas ka ühendid, milles üks R–idest on vesinik.

Tuntud on ka halogeenühendid kuni $Si_{16}F_{34}$ ja Si_6Cl_{14}.

Samatuumalised ahelad

Muude elementide korral jääavad samatuumaliste ahelate pikkused alla kümne:

- N—N ahelate pikkus ulatub 8-ni (väga plahvatusohtlikud);
- tetrafosfiin $H_2PPHPHPH_2$ on identifitseeritud spektroskoopiliselt;
- hapnikul on tuntud $F_3COOOCF_3$ ja selle analoogid;
- sulfaanid S_nH_2 ulatuvad kuni n=8 -ni;
- halogeenidest on pikima ahelaga I_3^--ioon.

S, Se, Te võivad tahkes olekus olla polümeersed (piiramata pikkusega);

Heteroahelad

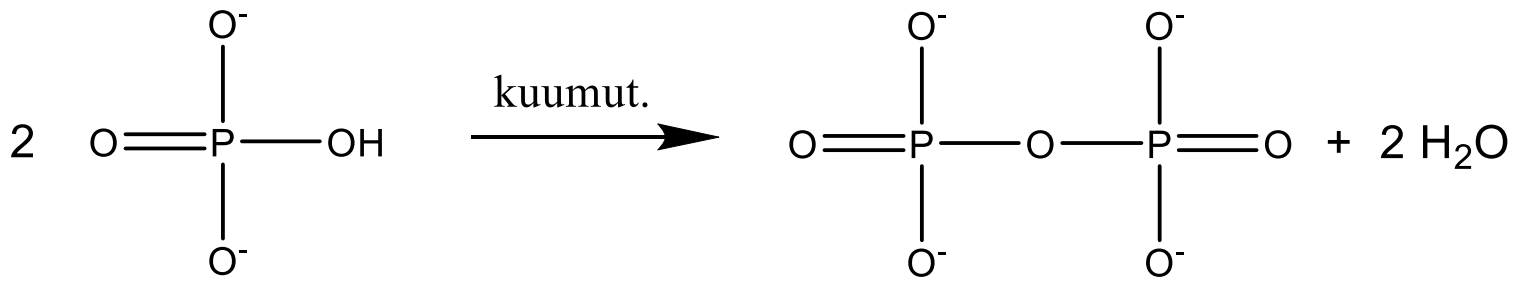
Ahelad, milles eri elementide aatomid vahelduvad korrapäraselt, on anorgaanilises keemias tavalised.

Kommertsialiseeritud on näiteks silikoonid $(R_2SiO)_n$ ja polüfosfaseenid $[PN(OR)_2]_n$.

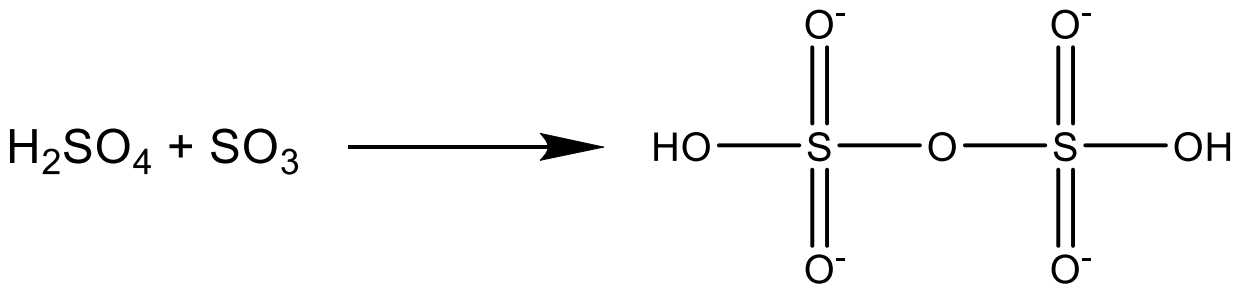
Mõlematest räägime pikemalt edaspidi.

Heteroahelate saamine

Lihtsaim viis saada lühikesi ahelaid on vee elimineerimine:



või reaktsioonid ioonilise ühendi ja vastava oksiidi vahel:



ja

$$5\ Na_3PO_4 + P_4O_{10} \rightarrow 3\ Na_5P_3O_{10}$$

Silikaadid

Umbes 3/4 maakoorest moodustavad hapnik ja räni. Enamasti esinevad nad koos, silikaatide kujul.

Eraldiseisvat silikaat-iooni SiO_4^{4-} (tetraeedriline) esineb mineraalides harva.

Vastavaid sooli nimetatatakse ortosilikaatideks, näiteks oliviin [$(Mg, Fe)_2SiO_4$], fenatsiit (Be_2SiO_4), tsirkoon ($ZrSiO_4$) jt.

Tuntud on ka mõned di- ja trisilikaadid. Kõigis esineb olulisel määral kovalentne metall-hapnik side.

Silikaadid

oliviin [$(Mg, Fe)_2SiO_4$]

fenatsiit (Be_2SiO_4)

tsirkoon ($ZrSiO_4$)

Oliviin on nimetuse saanud oliivrohelise värvuse tõttu. Värvuse põhjustajaks peetakse nikli lisandeid.

Fotod: Rob Lavinsky, iRocks.com / Wikimedia – CC-BY-SA-3.0

Oliviin

Oliviin [$(Mg, Fe)_2SiO_4$] on maa vahevöö (maakoorest allapoole jääv kiht 50-2900 km sügavuseni) üks peamisi komponente.

Vulkaanilise tegevuse käigus satub seda maapinnale magma koostisosana koos teiste vulkaaniliste kivimitega. Tardunud laava jaoks kasutatakse üldnimetust basalt, mille keemiline koostis varieerub märkimisväärselt.

Õhu ja veega kokku puutudes oliviin aeglaselt reageerib ja laguneb. Esmaseks reaktsiooniproduktiks on varieeruva koostisega kivim iddingsiit $(Mg,Ca)O \cdot Fe_2O_3 \cdot 3\ SiO_2 \cdot 4\ H_2O$.

Ülemises osas vasakul oliviin, paremal iddingsiit.

Matt Affolter/Wikimedia CC BY-SA 3.0

Oliviin

Pikema aja vältel reageerivad oliviin, iddingsiit ja selle lagunemisproduktid õhu CO_2-ga, sidudes viimase karbonaatidesse:

$$2\ CO_2 + H_2O + CaSiO_3 \rightarrow Ca^{2+} + 2\ HCO_3^- + SiO_2$$

$$Ca^{2+} + 2\ HCO_3^- \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Summaarselt:

$$CaSiO_3 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + SiO_2$$

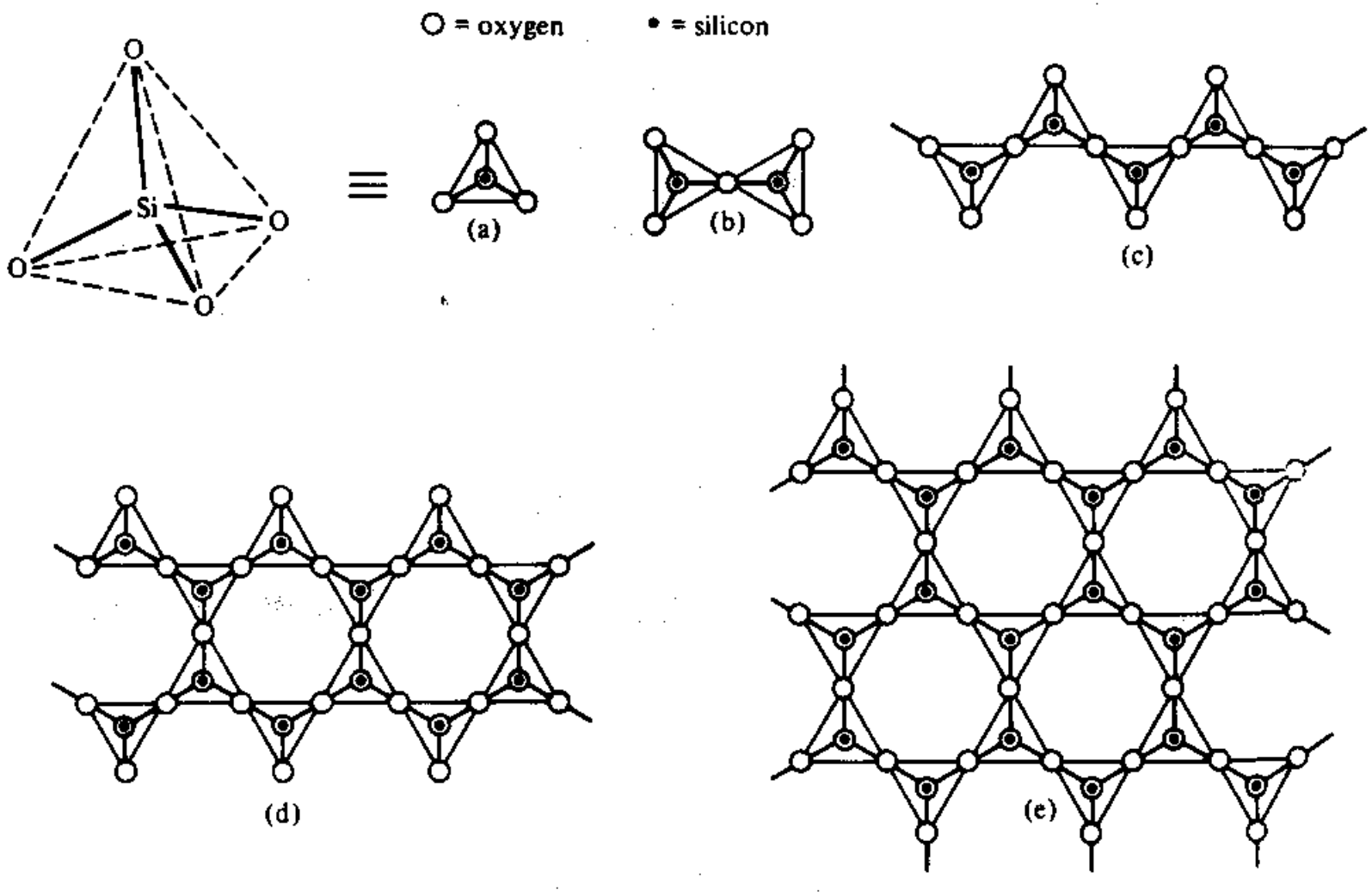
Jahvatatud oliviin reageerib õhu ja vihma käes paari aastaga täielikult, moodustades ohutud reaktsiooniproduktid: $CaCO_3$, $MgCO_3$, SiO_2, Fe_2O_3. Oliviini kaevandamist, jahvatamist ja põldudele või randa külvamist on pakutud ühe võimalusena atmosfääri CO_2 sisalduse vähendamiseks.

Oliviini kristallid mineraalis peridodiit

Vsmith/Wikimedia CC BY-SA 3.0

Silikaadid

Enamasti moodustavad SiO_4 tetraeedrid keerukamaid struktuure:

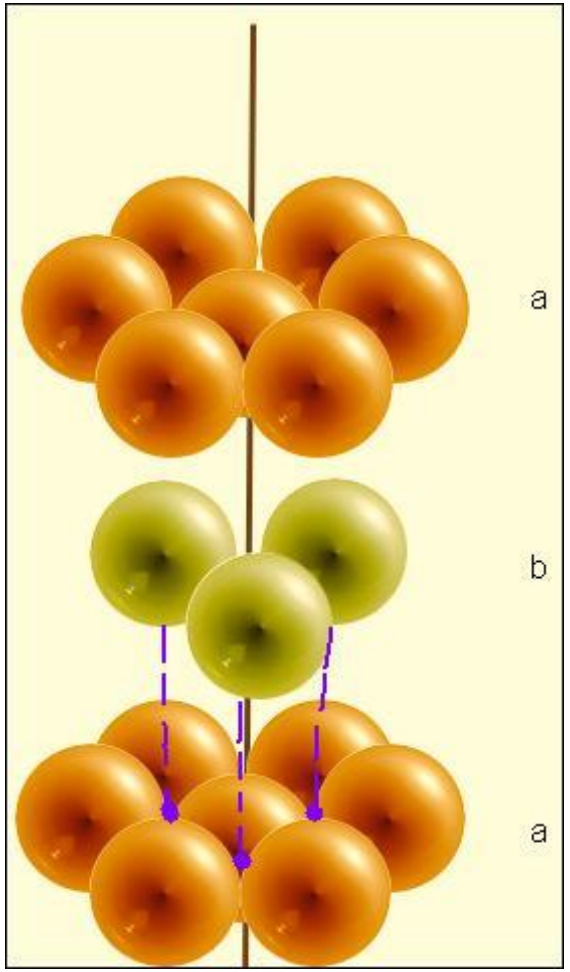


Joonis 16.1 õpikust Huheey, Keiter, Keiter „Inorganic Chemistry“

Silikaatide struktuur

Silikaate saab vaadelda ka kui tihedaimalt pakitud O^{2-} ioonide kogumit, mille vahele mahutuvad Si^{4+} ning muud katioonid.

Metalli-ioonid käituvad nendes analoogselt käitumisega kompleksides: paljud silikaadid on värvilised.



Chemistry LibreTexts; CC BY-NC-SA 3.0

Metasilikaadid

Tsüklilisi silikaatioone üldise valemiga $(SiO_3)_n^{2n-}$ nimetatakse metasilikaatideks.

Tähtsaim looduslik esindaja on siin berüll, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, mis on olulisim berülliumi mineraal.

Lisandite tõttu värvunud berülli erimite hulka kuuluvad akvamariin, smaragd, jt.

Fotol morganiit, akvamariin ja smaragd

Chris Ralph, nevada-outback-gems.com / Wikimedia, Public Domain

Pürokseenid

Pikad ahelad üldvalemiga $(SiO_3)_n^{2n-}$ leiduvad mineraalides, mida nimetatakse pürokseenideks.

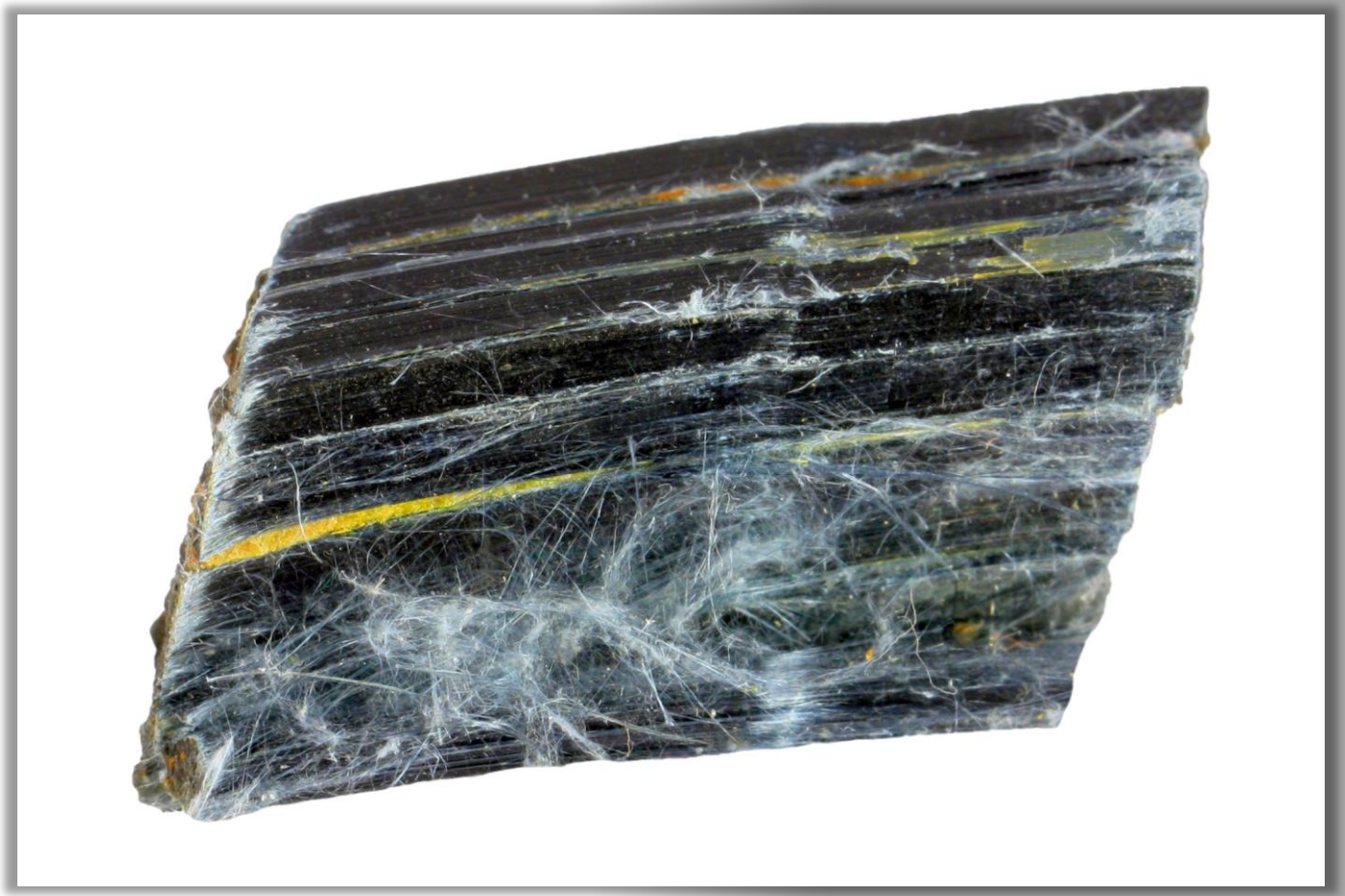
Selliste hulka kuulub näiteks liitiumimineraal spodumeen, $LiAl(SiO_3)_2$.

Rob Lavinsky, iRocks.com / Wikimedia – CC-BY-SA-3.0

Amfiboolid

Amfiboolid sisaldavad $Si_4O_{11}^{6-}$ tasapinnalisi struktuure, metalli- ja hüdroksiidioone.

Krokidoliit $Na_2Fe_5(OH)_2[Si_4O_{11}]_2$, tuntud ka kui sinine asbest, on kommertsiaalse asbesti (mis on mitme aine segu) üks kõige kantserogeensemaid komponente.



Siim Sepp / Wikimedia CC BY-SA 3.0

Kihilised silikaate sisaldavad mineraalid

Ained, milles esineb üksnes tasandiline polümeerne $[Si_2O_5]^{2-}$ struktuur, on haruldased. Sagedamini on silikaadikihid vaheliti $Al(OH)_3$ või $Mg(OH)_2$ kihtidega.

Sellest mineraalide grupist vaatleme järgnevatel slaididel kaoliini, pürofülliiti, krüsotiili e. valget asbesti ja talki.

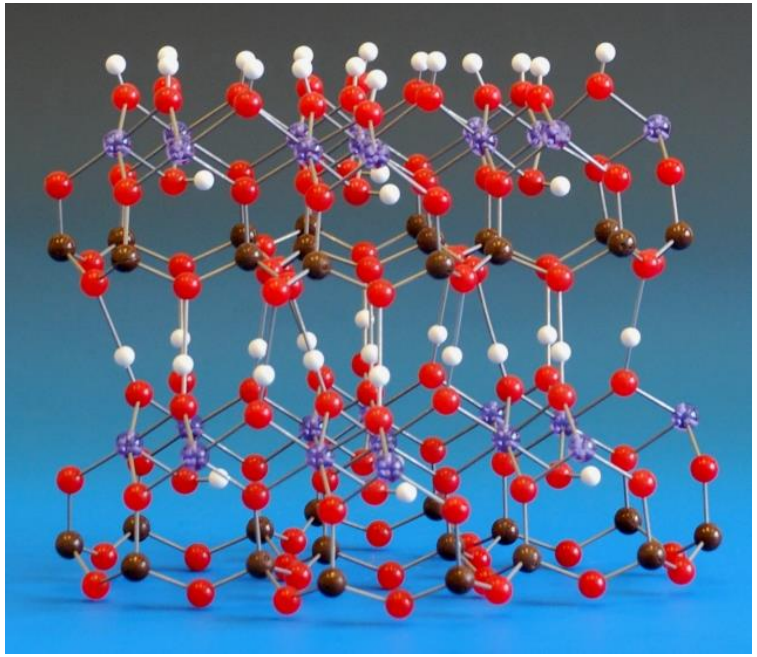
Kõik loetletud mineraalid on suhteliselt pehmed ja libedad.

Kihilised räniimineraalid: kaoliin

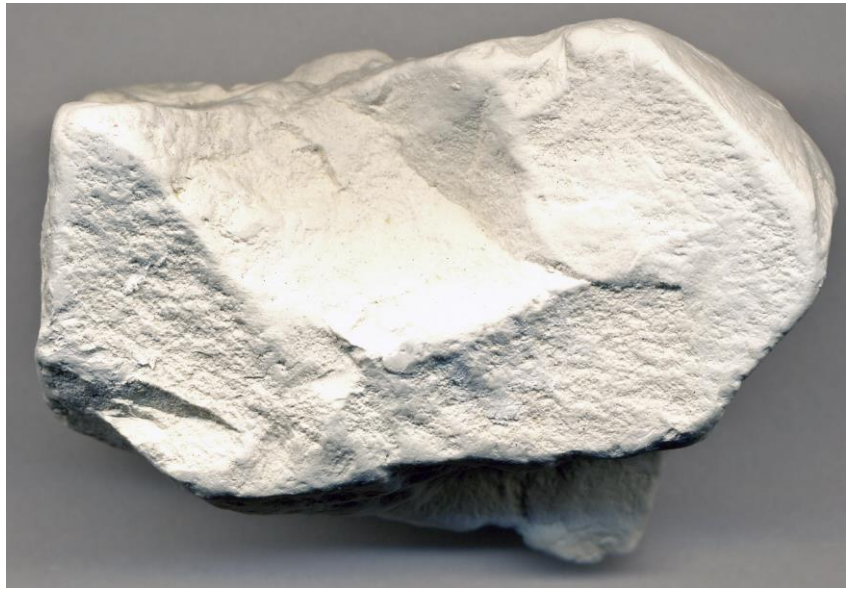
Kaoliniidis on $[Si_2O_5]^{2-}$ kihid vaheliti nendega keemiliselt seotud Al sisaldavate kihtidega.
Vastav mineraal on kaoliin.
Sildavad —O— ja —O(H)— struktuurid.

Valem $Al_2(OH)_4Si_2O_5$

Kasutatakse portselani valmistamiseks.



Kaoliniidi kihiline struktuur:
Al – lilla, Si – pruun, O – punane, H – valge



Kaoliniit

Dr. Gavin Whittaker, Miramodus ltd / Wikimedia CC BY 4.0
James St. John / Wikimedia CC BY 2.0

Kihilised räniminerаalid: pürofülliit

Pürofülliidis on kahe $[Si_2O_5]^{2-}$ kihi kohta üks Al sisaldav kiht. Sidemed analoogsed kaoliniidiga: —O— ja —O(H)— .

Valem $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$

Kasutatakse rätsepakriidina, samuti suhtelise pehmuse tõttu nikerdiste valmistamiseks.

Rob Lavinsky, iRocks.com / Wikimedia – CC-BY-SA-3.0

Kihilised räniminerаalid: krüsotiil

Krüsotiil e. valge asbest on kaoliini magneesium-analoog: $[Si_2O_5]^{2-}$ kihid vaheliti nendega keemiliselt seotud Mg sisaldavate kihtidega.

Valem $Mg_3(OH)_4Si_2O_5$.

Kuna Mg ja Si-kihtide mõõtmed on natuke erinevad, siis moodustavad molekulid spiraalseid kiude. Krüsotiil ei ole kopsus püsiv ning sellisena on suhteliselt vähe kantsero-geenne.

Eurico Zimbres / Wikimedia – CC BY-SA 2.5

Kihilised räniminerraalid: talk

Talk on pürofülliidi magneesium-analoog: kahe $[Si_2O_5]^{2-}$ kihi kohta üks Mg sisaldav kiht.

Valem: $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$.

Talk on üks pehmemaid mineraale, Mohsi kõvaduse skaalal defineerib madalaima väärtuse, 1.

Kasutatakse laialdaselt puudrites, määrdeainetes, keraamikas, värvides jm.

Rob Lavinsky, iRocks.com / Wikimedia – CC-BY-SA-3.0

Vilgud

Kui eelmistel slaididel toodud kihilistes struktuurides asendada iga Si_4O_{10} ühiku kohta üks Si aatom Al aatomiga ning lisada elektroneutraalsuse saavutamiseks katioon, saame erinevad vilgud.

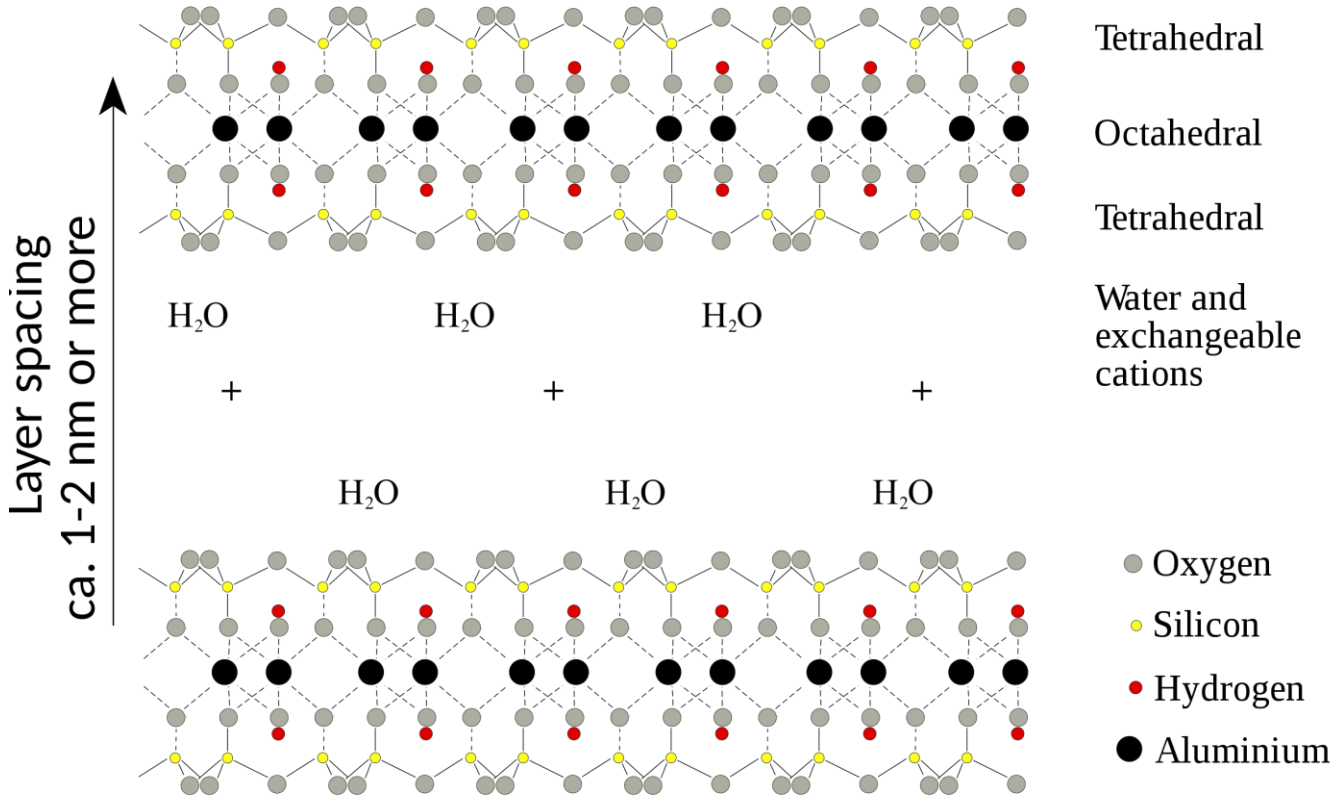
Näide: muskoviit (valge vilk), $KAl_2(OH)_2Si_3AlO_{10}$, struktuur analoogne pürofülliidiga.

Kuna kihtide sisesed sidemed on oluliselt tugevamad kui kihtidevahelised, on vilgukivi kerge lõhestada õhukesteks kihtideks.
Kihte hoiab koos vaid nende elektrostaatiline tõmbumine kaaliumi-ioonidega.

Pascal Terjan / Wikimedia – CC BY-SA 2.0

Montmorilloniidid

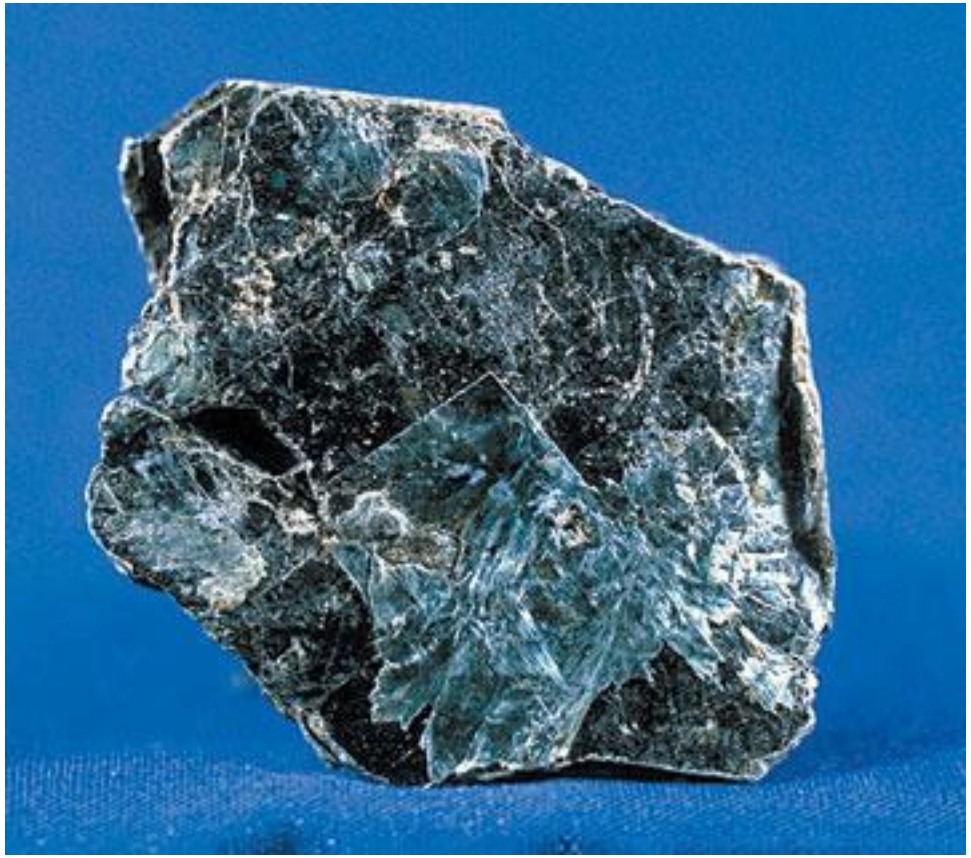
Pürofülliidi ja talgi vahepealsete vormide hulka, mis sisaldavad ka teisi metalliioone, kuuluvad muuhulgas montmorilloniidid. Neid kasutatakse määrdepastades nafta puurimisel, märgumisel paisuvate tihendite koostises ja isegi kaevandustes lõhkeainete asendajana (lõhestavad kivimi aeglaselt ja hääletult).



Andreas Trepte / Itub / Wikimedia – CC BY-SA 2.5

Vermikuliit

Samasse rühma kuulub ka vermikuliit, millel on kümneid kasutusalasid, muuhulgas kuumutamisel isepaisuva, tulekindla soojustusmaterjalina.



Public domain

Kvarts

Kui SiO_4 tetraeedrid on omavahel seotud kõigist nurkadest, saame SiO_2, mille tuntuim vorm on kvarts.

On tuntud ka mõned vormid, milles räni koordinatsiooniarv on kuus.

SiO_2 esineb ka amorfsena (kvartsklaas).

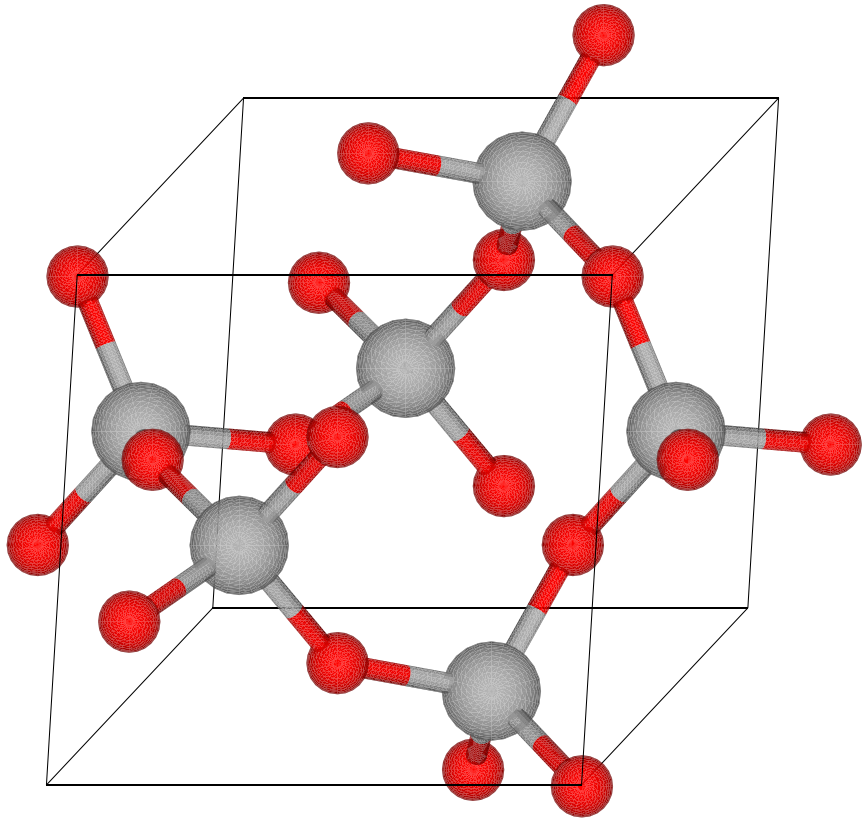


Foto: J.J.Harrison – CC BY-SA 2.5
Kvartsi struktuur: Andel, public domain

Montmorilloniit (roosa) ja kvarts (valge)

Rob Lavinsky, iRocks.com / Wikimedia – CC-BY-SA-3.0

Kolmemõõtmelised Si-Al-O struktuurid

Tähtsaimad kolmemõõtmelist sidemete võrgustikku moodustavad räni-alumiinium-hapnik aineklassid on

- päevakivid e. põldpaod
- tseoliidid
- ultramariinid

Tseoliite üldvalemiga $M_{x/n}{}^{n+}[Al_xSi_yO_{2x+2y}]^{x-}\cdot zH_2O$ iseloomustab avatud struktuur, mis võimaldab katioonide ja vee molekulide vahetust.

Tseoliitidest tuleb meil eraldi peatükk.

Päevakivid

Päevakivid (*feldspar*) üldvalemiga $MAl_{2-x}Si_{2+x}O_8$, on kõige tähtsamad kivimite koostisosad, moodustades umbes 2/3 graniidi jm mineraalide koostisest. Graniidi ülejäänud komponendid on kvarts ja vilk.

Graniit

Looduslik päevakivi kristall, *h*=18 cm

James St. John / Wikimedia – CC BY-SA 2.0
Rob Lavinsky, iRocks.com – CC-BY-SA-3.0

Päevakivid

Päevakivide kulumisel ja peenestumisel atmosfääriprotsesside mõjul moodustuvad savid:

$$4\ KAlSi_3O_8 + 4\ CO_2 + 6\ H_2O \rightarrow 4\ KHCO_3 + 2\ Al_2(OH)_4Si_2O_5 + 8\ SiO_2$$

Eesti savi (400 000 aastat vana)

Siim Sepp / Wikimedia CC BY-SA 3.0

Ultramariinid

Ultramariinidel on avatud, tseoliitidega suguluses olev, struktuur. Neile on iseloomulikud intensiivsed värvused. Struktuuri avatusele vaatamata ei sisalda nad kristallvett, küll aga leidub nendes “vabu” anioone.

Sünteetiline ultramariinpigment

Palladian / Wikimedia – public domain

Ultramariinid

Ultramariinsinine, mis on loodusliku mineraali lasuursinise sünteetiline analoog, sisaldab radikaal-anioone S_3^- ja S_2^- .
Sinine värvus on tingitud S_3^--ioonist, mida on enamuses.

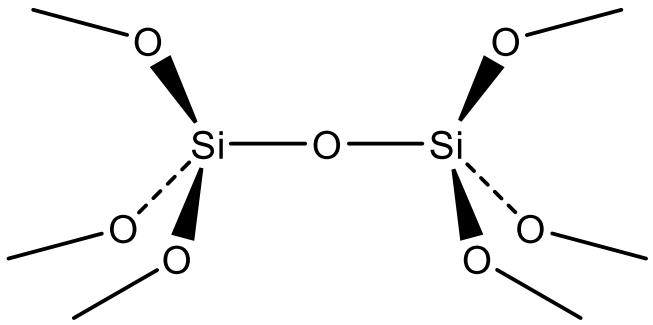
Ultramariinrohelises on neid kahte iooni enam-vähem võrdses koguses.

On tuntud ka ultramariinviolett ja -roosa, mille värvusesse annavad tõenäoliselt täiendava panuse S_4 või S_4^-.

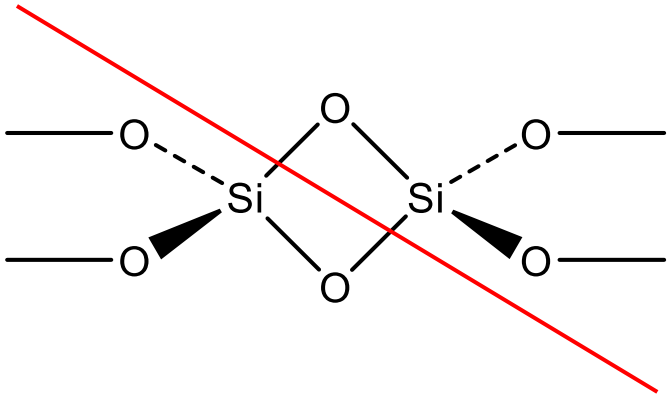
Sarnase struktuuriga on ka värvitud sodaliit (sisaldab Cl^-) ja noseliit (sisaldab SO_4^{2-}).

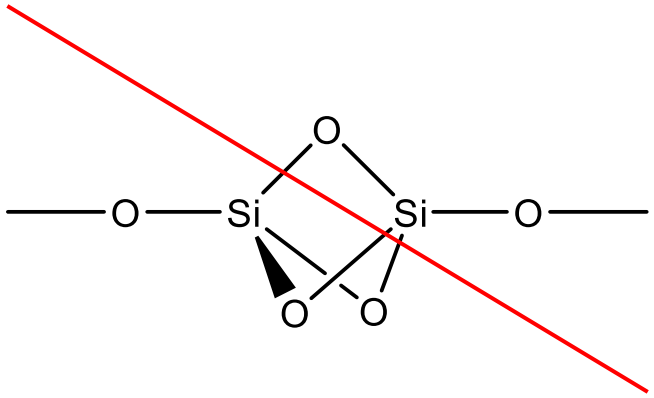
Silikaatide struktuur

Tähelepanuväärne on, et kõigis tuntud silikaatides on naaber-SiO_4 tetraeedrid seotud ainult ühe aatomi kaudu:



Ei ole tuntud silikaat-struktuure, milles kaks Si aatomit oleks seotud kahe või kolme O aatomi kaudu:



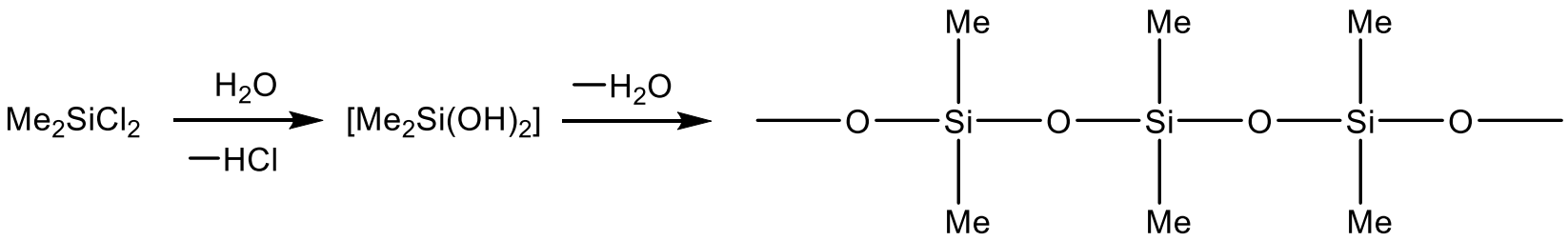


Silikoonid

Mõiste „silikoon“ tuletati „ketooni“ analoogia põhjal, sest loodeti eraldada monomeere valemiga $R_2Si{=}O$.

Praktikas on tuntud vaid polümeerid $(R_2SiO)_n$.

Klassikalise polümerisatsioonireaktsiooni näide on



Tahke toote saamiseks seotakse ahelad rist-sidemetega. Erinevaid kondensatsioonireaktsioone ja -mehhanisme on kasutusel kümmekond või enamgi.

© www.silicone-tubing.org

Silikoonid

Silikoonide tooraine (eelkõige metüülsilikoon-kloriidide) tootmiseks kasutatakse (1990-ndate aastate alguse seisuga) 98% maailma ränitoodangust:

$$SiO_2 + C \longrightarrow Si + CO_2$$

$$3\ CH_3Cl + Si \longrightarrow CH_3SiCl_3 + C_2H_6$$

$$2\ CH_3Cl + Si \longrightarrow (CH_3)_2SiCl_2$$

Silikoonkummide, -õlide ja -vaikude maailmatoodang ulatub 500 000 tonnini aastas. Need materjalid on hüdrofoobsed, elektriisolaatorid, kummid on painduvad ja õlid vedelad suures temperatuuri-vahemikus.

Kiilühendid

Kiilühendid (*intercalation compounds*) koosnevad erineva koostisega molekuli- või polümeersetest kihtidest, mis on üksteise vahele „kiilutud“.

Talk, päevakivi ja savid on näited kiilühenditest. Savides on vahelekiilutud molekulideks vesi.

Vermikuliidis toimub kuumutamisel vee aurustumine kiiremini kui difusioon, mis põhjustab selle paisumise ja tekkiva struktuuri õhulisuse.

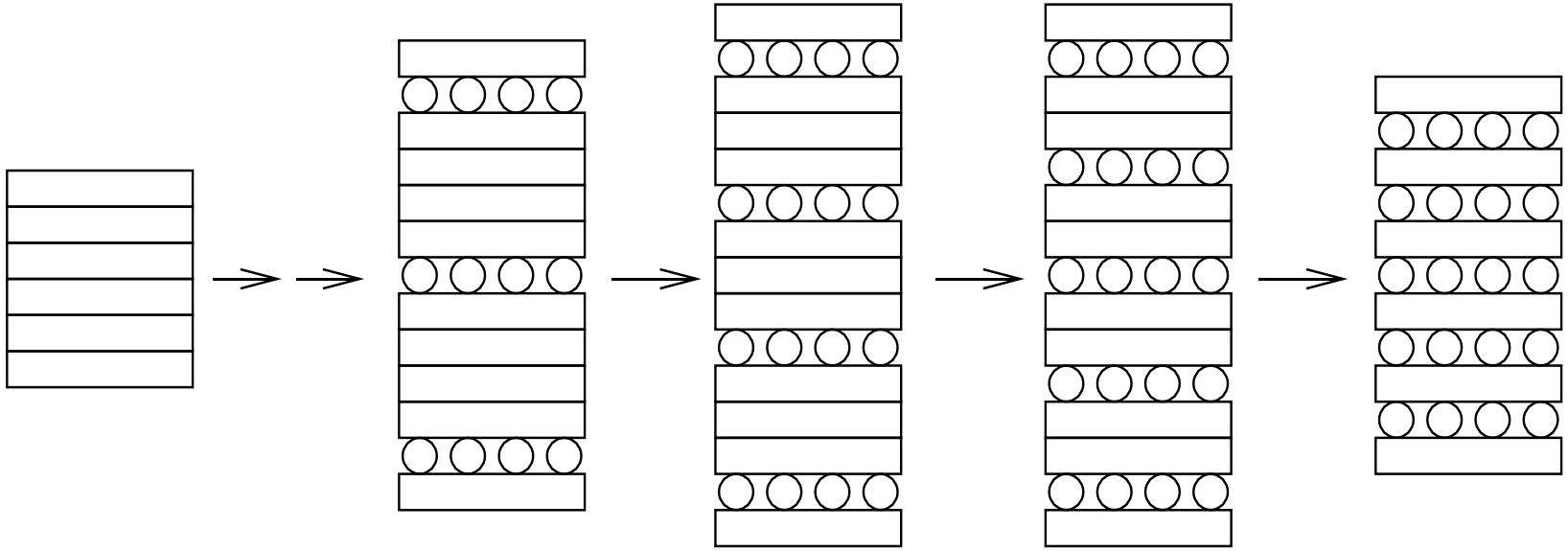
Kiilühendid

Grafiidis on kihisisene C—C vahekaugus 142 pm. Võrdluseks benseenis on see 139 pm. Kihtidevaheline kaugus on aga 335 pm, võrreldav kahekordse süsiniku van-der-Waalsi raadiusega. Grafiit moodustab hea aluse kiilühendite sünteesiks.

Näiteks kaaliumi saab süsinikukihtide vahele kiiluda kuni suhteni C_8K. Sellises ühendis on K aatomid iga C kihipaari vahel.

Kiilühendid

Kui kõrvuti on 2, 3 jne kihti C, siis saame ühendid valemitega $C_{12n}K$, kus n=2, 3, 4 jne. Ühendite struktuuri iseloomustab joonis:

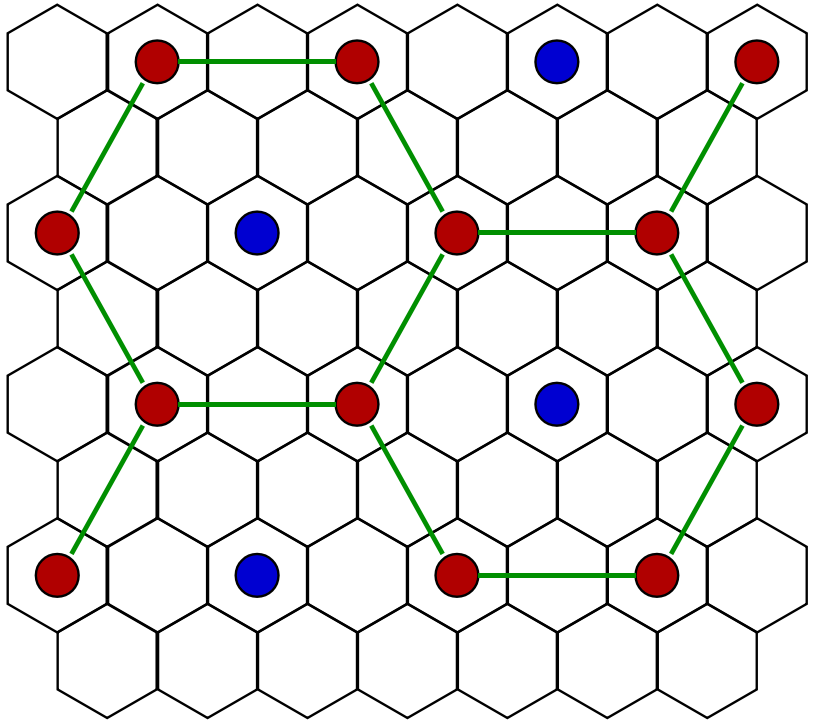


Skeem on põhimõtteline; vahetu üleminek kujutatud struktuuride vahel pole kuigi tõenäoline.

Kiilühendid

Vahelekiilumisel eemalduvad süsinikukihid mõnevõrra, kuid vähem, kui on K^+ iooni raadius.

Järeldatakse, et K paikneb kihtides korrapäraselt:



Sinisega tähistatud asukohad täituvad üksnes piirjuhul C_8K.

Kiilühendid

Süsinik-kaalium kiilühendite elektronstruktuuri analüüsist saab järeldada, et kaalium esineb selles ioonidena (K^+) ja „ülejäävad“ elektronid paiknevad vabalt grafiidi juhtivustsoonis.

Seevastu analoogses broomiühendis C_8Br moodustavad Br aatomid polümeerseid ahelaid, jäädes elektroneutraalseteks. Br aatomite mõõt polübromiidis (254 pm) sobib hästi grafiidi kuusnurkade tsentrite vahekaugusega (256 pm).

Kloor ja jood ei sobi sellesse rütmi ning vastavad kiilühendid ei moodustu. Küll aga on tuntud kiilühend, milles on 1:1 suhtes jood ja kloor.

Kiilühendid

Nii K kui Br grafiit-kiilühendid on elektrijuhid.

Kui K-ühendis on tegemist traditsioonilise elektronjuhtivusega, siis Br puhul esineb pooljuhtidest tuntud aukjuhtivuse nähtus.

Tuntud on ka palju orgaaniliste ainete kiilühendeid grafiidiga.

Enamus kiilühendeid ei ole õhu käes stabiilsed.

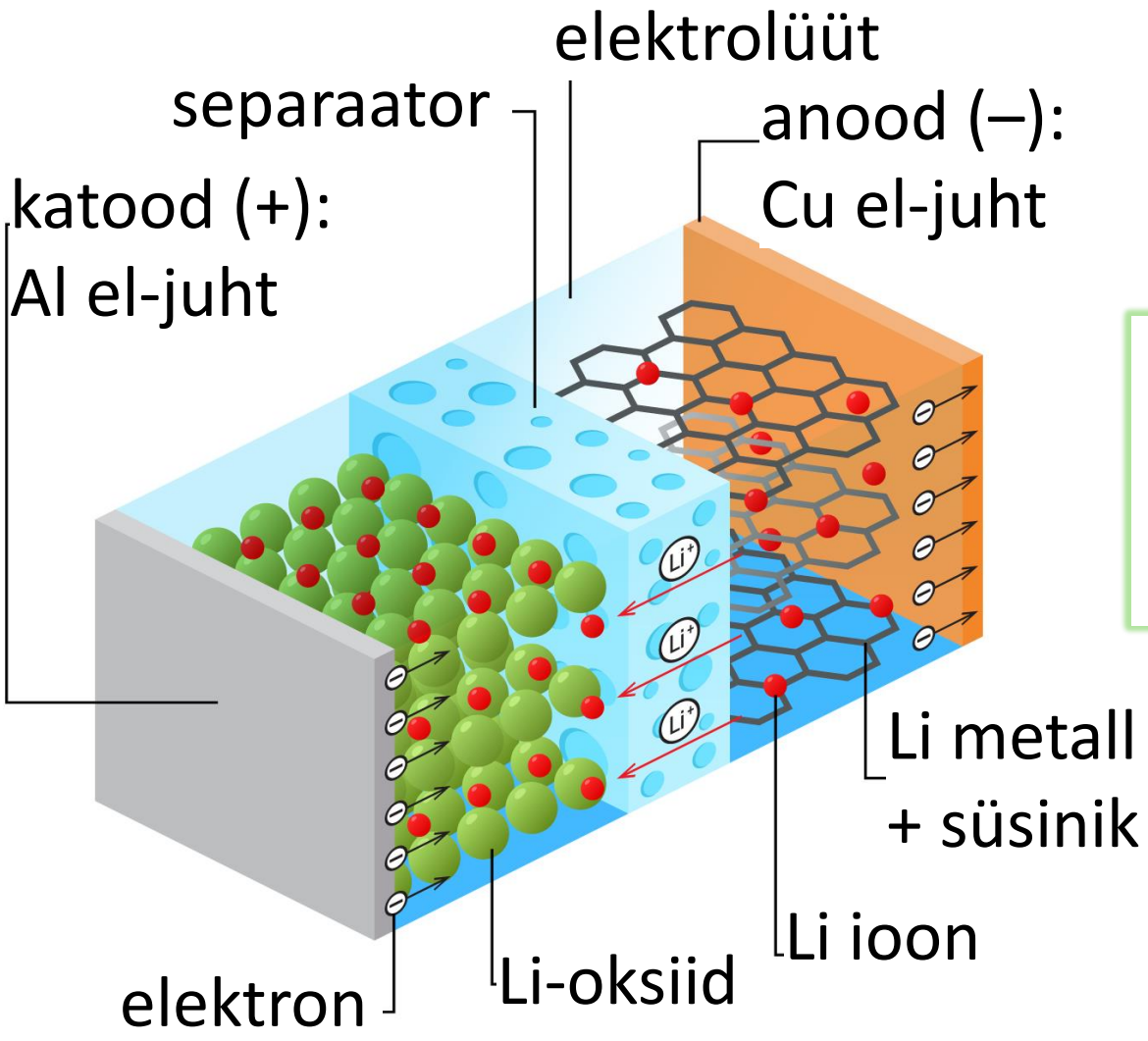
Kiilühendid ja liitiumaku.

Kiilühendid on kasutusel liitium-ioonakudes anoodi materjalina.

Laetud olekus on liitium-ioonid kiilutud süsinikanoodi koosseisu.

Tühjenemisel liiguvad ioonid anoodilt läbi elektrolüüdi katoodile, milleks on näiteks koobaltühendid Li_xCoO_2, mangaan-spinel, või erinevad fosfaadid. Neist esimene on kõige levinum.

Liitium-ioonaku



Tühjenemisel:

Anoodil (–) : $LiC_6 \longrightarrow Li^+ + e^- + C_6$

Katoodil (+): $Li^+ + e^- + CoO_2 \longrightarrow LiCoO_2$

Joonis: © vectorstock.com, licensed

Liitium-ioonaku

Tühjenemisel:

Anoodil (–) : $LiC_6 \longrightarrow Li^+ + e^- + C_6$

Katoodil (+): $Li^+ + e^- + CoO_2 \longrightarrow LiCoO_2$

Laadimisel kulgevad reaktsioonid vastassuunas, suurendades liitiumi kontsentratsiooni kiilühendis.

Liitiumi oksüdatsiooniaste (+I) ei muutu. Protsessi vaadeldakse kui Co^{3+}/Co^{4+} redoksprotsessi.

Ühemõõtmelised elektrijuhid

Tetraväävelteetranitriidist on võimalik saada polümeeri $(SN)_x$, mida tuntakse polümeerse väävelnitriidi või polütiasüüli (I) nime all:

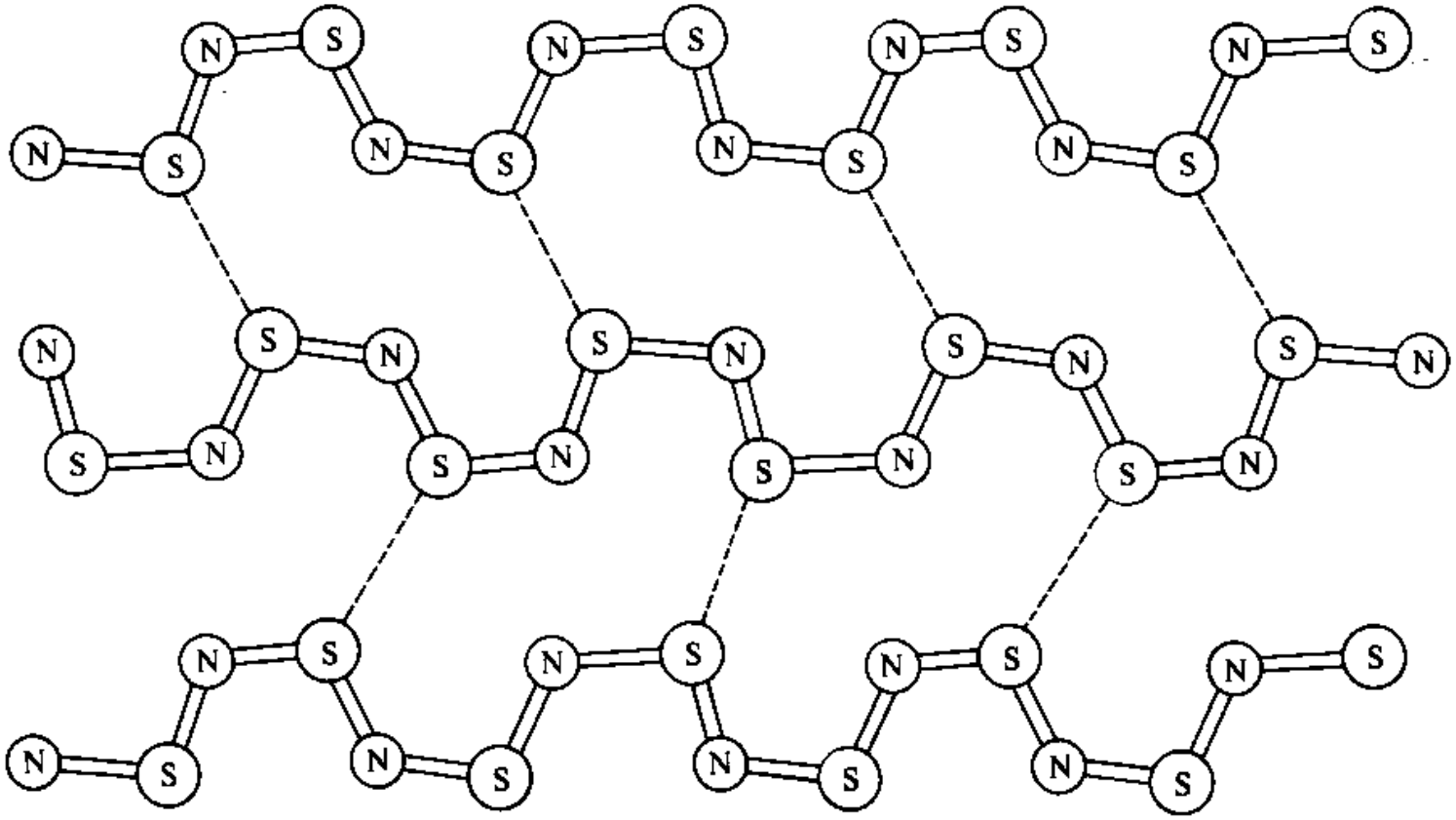
$$S_4N_4 \xrightarrow{Ag} S_2N_2 \longrightarrow (SN)_x$$

Polümerisatsioon toimub vaakumis 220 °C juures hõbeniitide pinnal.

Saadav produkt on kulda meenutava välimusega ning metalliliste omadustega, kuigi koosneb mittemetallide aatomitest.

Selle elektrijuhtivus on lähedane elavhõbeda omale ning 0,26 K-st allpool on ta ülijuht.

Polütiasüül

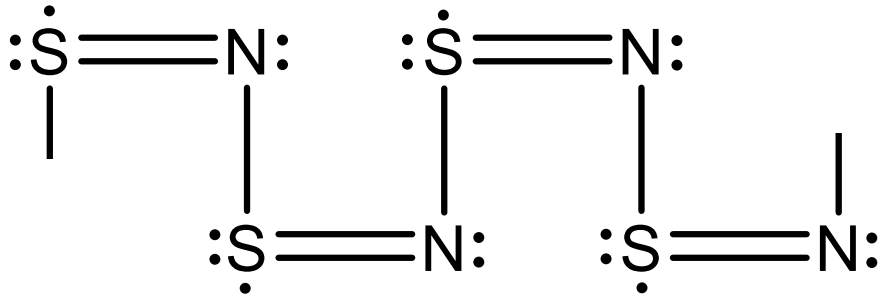


Polütiasüüli struktuur

Joonis 16.6 õpikust Huheey, Keiter, Keiter “Inorg. Chem.”

Polütiasüül

Polütiasüüli Lewisi struktuurvalemit on raske joonistada. Üks võimalus on:



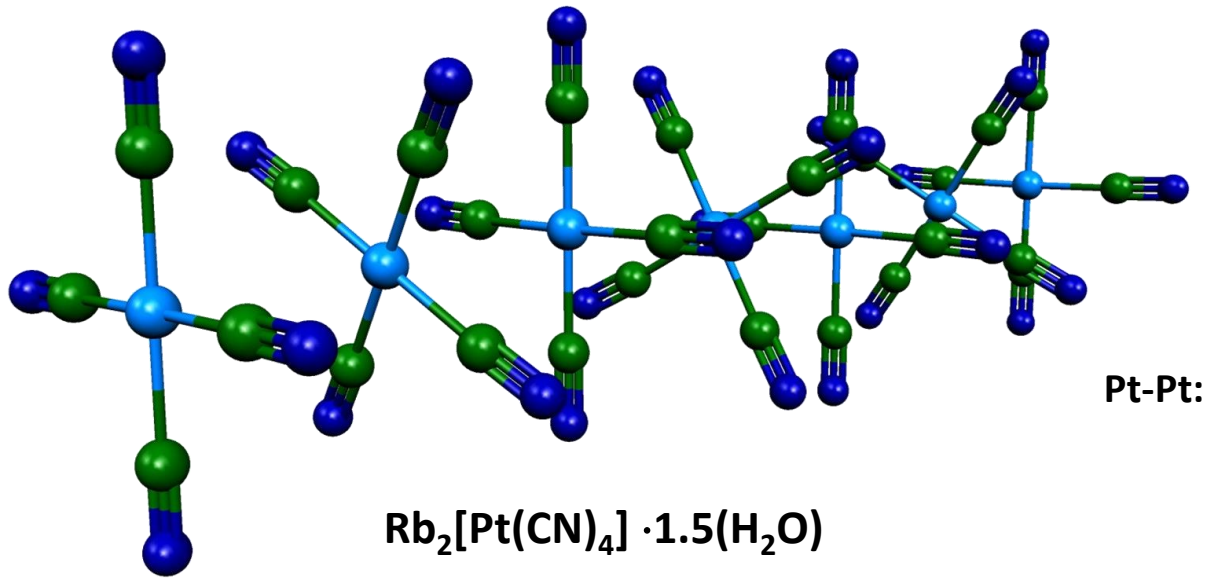
Iga S—N ühiku kohta tuleb üks „ülearune“ elektron lõdvendaval π* orbitaalil.

Need orbitaalid kattuvad ning moodustavad piki ahelat elektrit juhtiva juhtivustsooni.

Sellist struktuuri nimetatakse „ühemõõtmeliseks metalliks”.

Metalliahelad ioonsetes tahkistes

Ühemõõtmelised metalliaatomite ahelad esinevad tihepakitud $[Pt(CN)_4]^{2-}$ kristallides. Neis toimub plaatina d_{z2} orbitaalide kattumine.



Pt-Pt: 3.421(4) Å

$Rb_2[Pt(CN)_4] \cdot 1.5(H_2O)$

T. R. Koch et al. Inorg.Chem. 16 (1977) 640.

Seda tüüpi ühenditel on väga eripärased elektrilised omadused, mida meie õpik kahjuks lähemalt ei käsitle.

Puhtas aines on moodustuv tsoon elektronidega täidetud ning elektrijuhtivus puudub. Elektrone saab eemaldada reaktsioonil halogeeniga; nii näiteks ühendis $K_2[Pt(CN)_4]Br_{0.3}$ on Pt keskmine oksüdatsiooniaste 2,3.

Joonis: Matti Haukka; kasutatud autori loal

Isopolüanioonid: kroom

Mitmed kõrge oksüdatsiooniastmega metallide oksüanioonid moodustavad dimeere, trimeere ja kõrgemaid polümeere.

Enim tuntud on dikromaatide moodustumine happelises keskkonnas:

$CrO_4^{2-} + H^+ \longrightarrow (HO)CrO_3^-$

$(HO)CrO_3^- + H^+ \longrightarrow (HO)_2CrO_2$

$2\ (HO)_2CrO_2 \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O + 2\ H^+$

Kontsentreeritud väävelhappe mõjul sadeneb punane kroom(VI)oksiid:

$\frac{n}{2}\ Cr_2O_7^{2-} + n\ H^+ \longrightarrow (CrO_3)_n + \frac{n}{2}\ H_2O$

Viimane koosneb CrO_4 tetraeedritest moodustunud lineaarsetest ahelatest.

Isopolüanioonid: vanaadium

Vanadaat-ioon VO_4^{3-} on tuntud vaid väga aluselises keskkonnas. pH vähendamisel läbitakse palju vahestaadiume, mille esinemine sõltub ka happe lisamise kiirusest ja vanadaadi kontsentratsioonist:

$$VO_4^{3-} \xrightarrow{H^+} VO_3OH^{2-} \xrightarrow{H^+} VO_2(OH)_2^{-} \xrightarrow{H^+} VO(OH)_3(?) \xrightarrow{H^+} VO_2^{+}$$

Kontsentreeritumates lahustes tekib $[V_2O_7]^{4-}$ ja kõrgemad vanadaadid.

Lõpuks toimub polümerisatsioon ja sadeneb V_2O_5.

Analoogne käitumine esineb ka Mo ja W hapete juures. Võrdluseks, nende ühendite peaalarühma-analoogid P_2O_5 ja SO_3 on väga hügroskoopsed ning vesilahustest ei sadene.

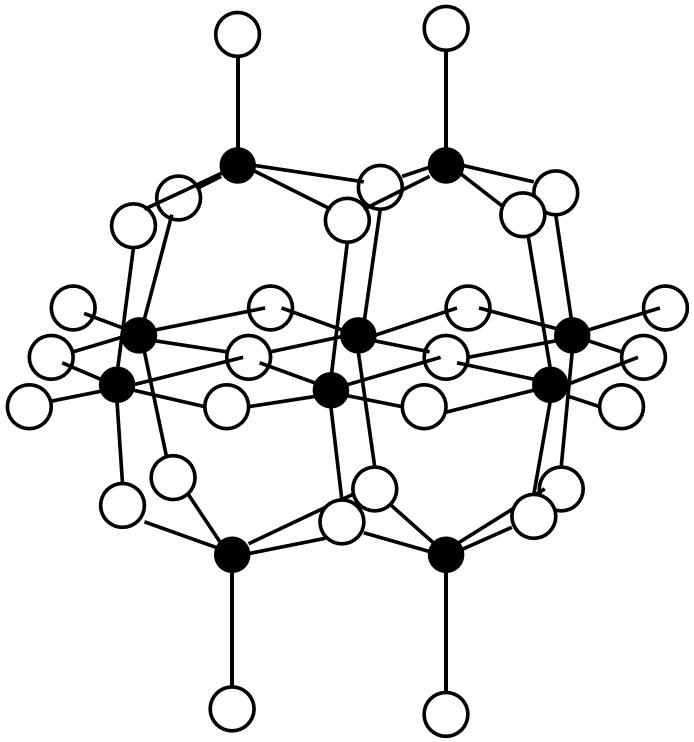
V_2O_5

W. Oelen / Wikimedia – CC BY-SA 3.0

Isopolüanioonid

V, Mo, W oksoanioonide polümerisatsiooni käigus tekib palju keerukaid vaheühendeid, millest osasid on võimalik eraldada ning struktuuri kindlaks määrata. Algüksuseks on siin MO_6^{n-} oktaeeder, mis polümeriseerub servi pidi liitudes.

Metallidevahelised tõukumised panevad sellele piiri $M_{10}O_{28}$ juures, mille struktuur on:



Isopolüanioonid

Eemaldades $M_{10}O_{28}$ kompleksist üks-kakshaaval oktaeedreid saame lihtsamad struktuurid M_8O_{26}, M_7O_{24}, M_6O_{19}.

Näited reaalselt isoleeritud ioonidest:

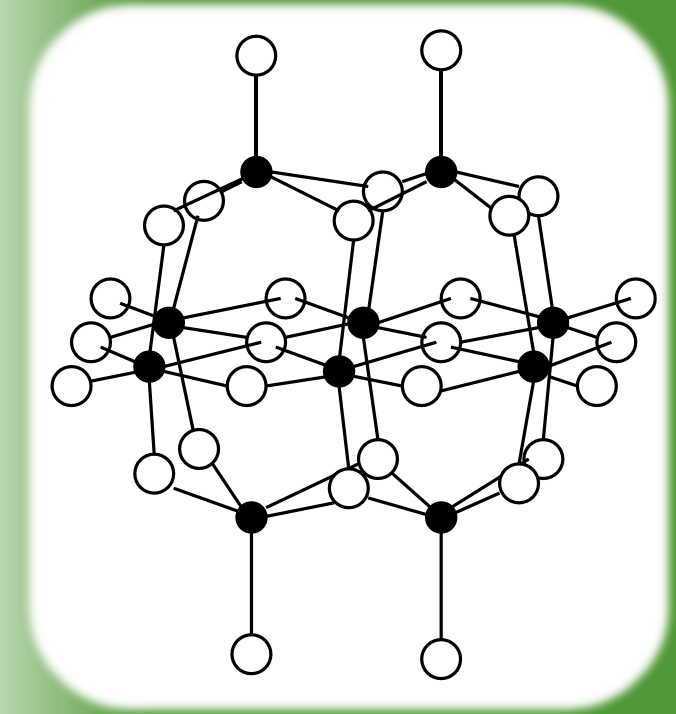
$[V_{10}O_{28}]^{6-}$

$[Mo_7O_{24}]^{6-}$, $[Mo_8O_{26}]^{4-}$

$[W_6O_{19}]^{2-}$, $[W_7O_{24}]^{6-}$

$[Nb_6O_{19}]^{8-}$

$[Ta_6O_{19}]^{8-}$



Isopolüanioonid

Mõnedes ioonides on osad oktaeedrid seotud vaid ühe O aatomi kaudu.
Selliste näideteks on $[W_{12}O_{42}]^{12-}$ või $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$:

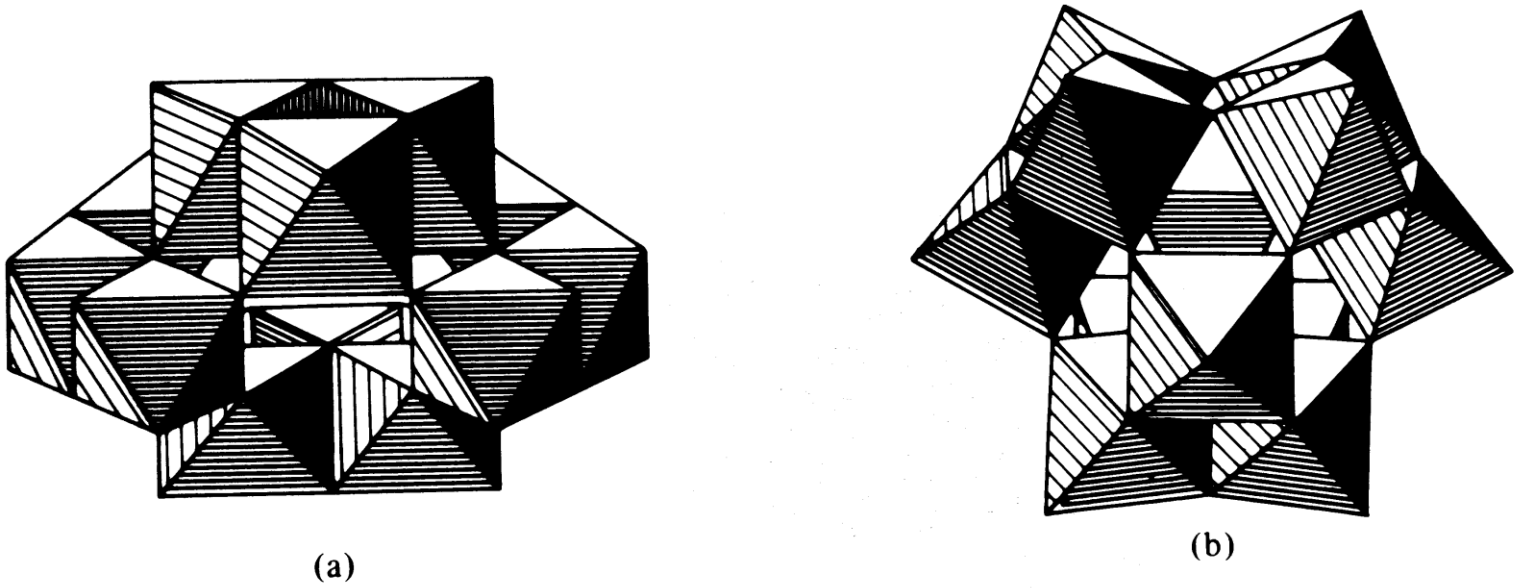


Fig. 16.11 The structures of two apex-shared dodecatungstate isopoly anions: (a) the paratungstate B ion, $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$; (b) the metatungstate ion, $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$. [From Lipscomb, W. N. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 132. Reproduced with permission.]

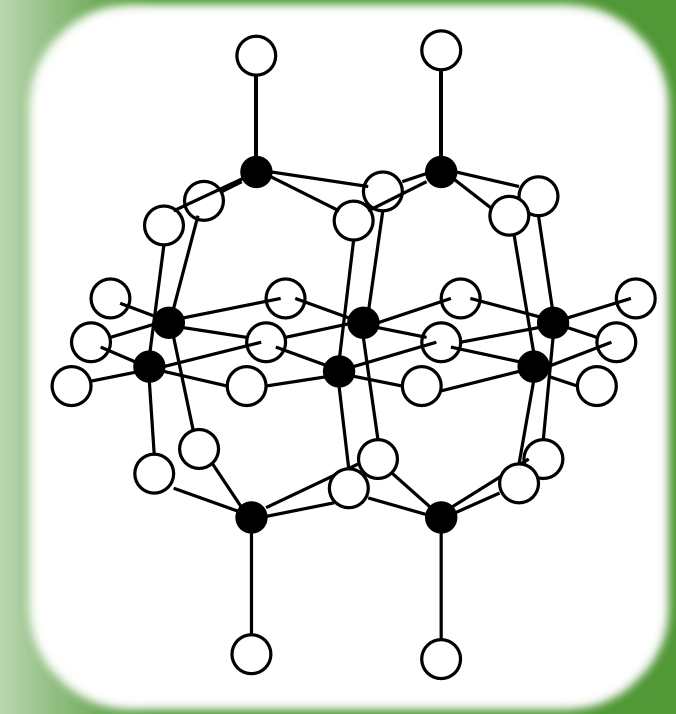
Joonis 16.11 õpikust Huheey, Keiter, Keiter "Inorg. Chem."

Isopolüanioonid

Palju tähelepanu on pööratud probleemidele, miks moodustavad isopolüanioone ainult V, Nb, Ta, Mo ja W.

Muud analoogsete raadiustega ioonid nagu Al^{3+}, Ga^{3+}, I^{7+} moodustavad hoopis ahelaid, lehti või kolmedimensionaalseid hõredaid struktuure.

Teine küsimus on, miks polümeriseerumine lakkab ehk miks on isopolüanioonid lõpliku suurusega?

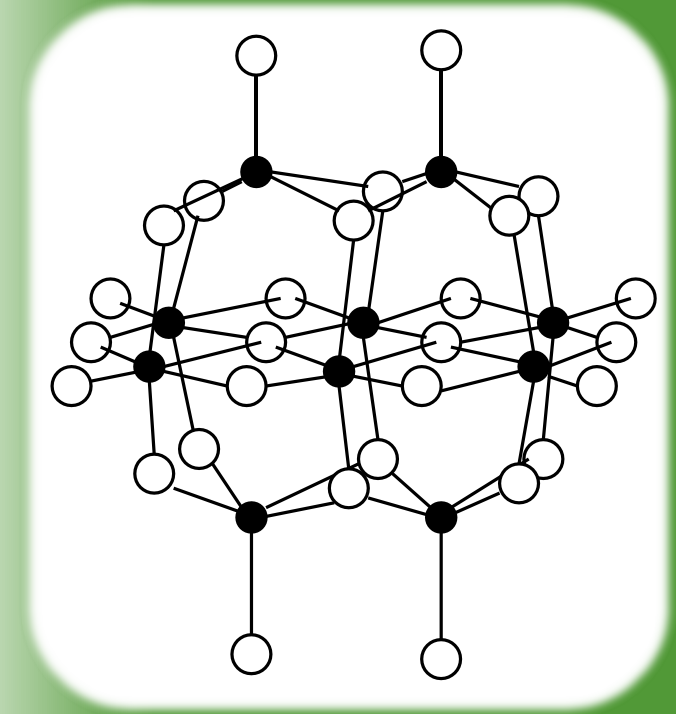


Isopolüanioonid

Mõlema küsimuse seletuseks on pakutud π-sidemete olemasolu metalli iooni ja terminaalsete O aatomite vahel.

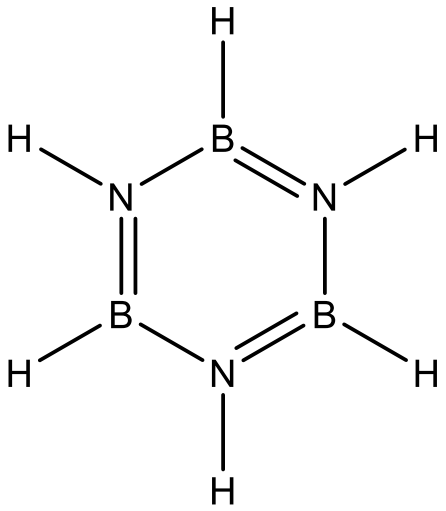
Terminaalsed hapnikud ei ole kunagi üksteise suhtes *trans* asendis, vältimaks konkurentsi sama t_{2g} metalli-orbitaali pärast. Terminaalse O vastas on alati sisemine ehk sildav hapnik. Seega on Me—O sidemed lühemad terminaalsete aatomite poolel, mida toetab ka metalliaatomite elektrostaatiline tõukumine. See kõik stabiliseerib terminaalseid hapnikke ja vähendab nende võimet polümerisatsiooni jätkata.

Kontrastina Al^{3+} või Ga^{3+} on halvad π-aktseptorid. Nende terminaalsed hapniku aatomid ei ole stabiliseeritud ja jätkavad kergesti polümerisatsiooni, mistõttu moodustuvad piiramata suurusega struktuurid.



Anorgaanilised tsüklid: borasiinid

Kui asendada benseenis süsiniku aatomid vaheliti boori ja lämmastiku aatomitega, saame sellega isoelektroonse borasiini ehk borasooli (borazine, borazole).



IUPACi järgi on nimetus „borasiin“ ja eriti „borasool“ ebakorrektsed, kuid samas nimetatakse ühendit ($B_3N_3H_6$) „küllastunuks“ ja joonisel on kõik üksik-sidemed. Ühendi nimeks pakutakse 1,3,5,2,4,6-triazatriborinane ehk cyclotriborazane. Wikipedia väidab orgaanilise nomenklatuuri reeglitele viidates samuti, et nimetus peaks olema 1,3,5,2,4,6-triazatriborinane.
Kui aga teaduskirjandusest otsida „ cyclotriborazane“, siis selle nimetuse all on tuntud hoopis küllastumata ühend $B_3N_3H_{12}$ (tsükloheksaani analoog).

Saamismeetodeid on mitmeid, näiteks:

$$NH_4Cl + BCl_3 \rightarrow Cl_3B_3N_3H_3 \xrightarrow{NaBH_4} B_3N_3H_6$$

$$NH_4Cl + NaBH_4 \rightarrow B_3N_3H_6 + H_2 + NaCl$$

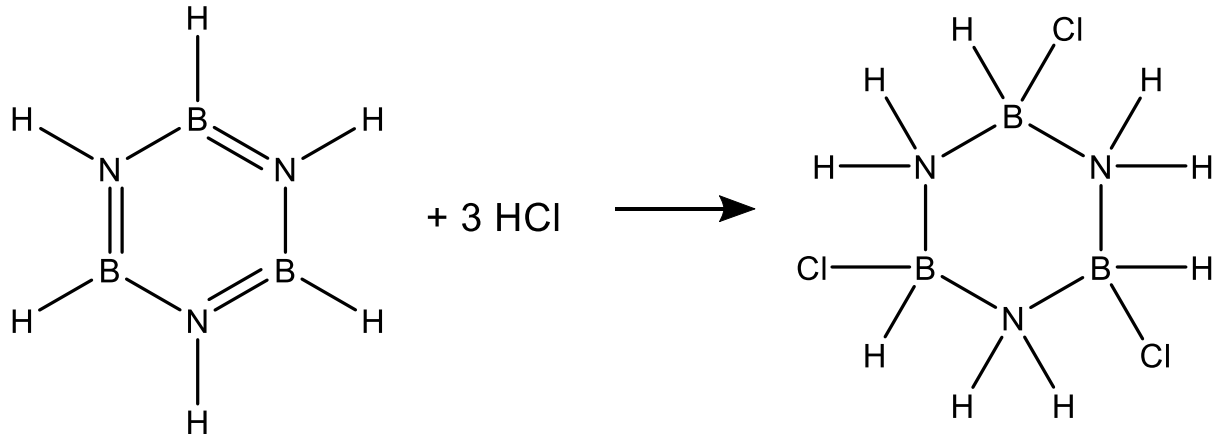
Borasiin

Borasiin ja benseen on mitmeti sarnased, mõlemad on värvuseta vedelikud.

Paralleelsed on ka paljude asendatud ühendite omaduste, näiteks keemistäppide, muutumise trendid.

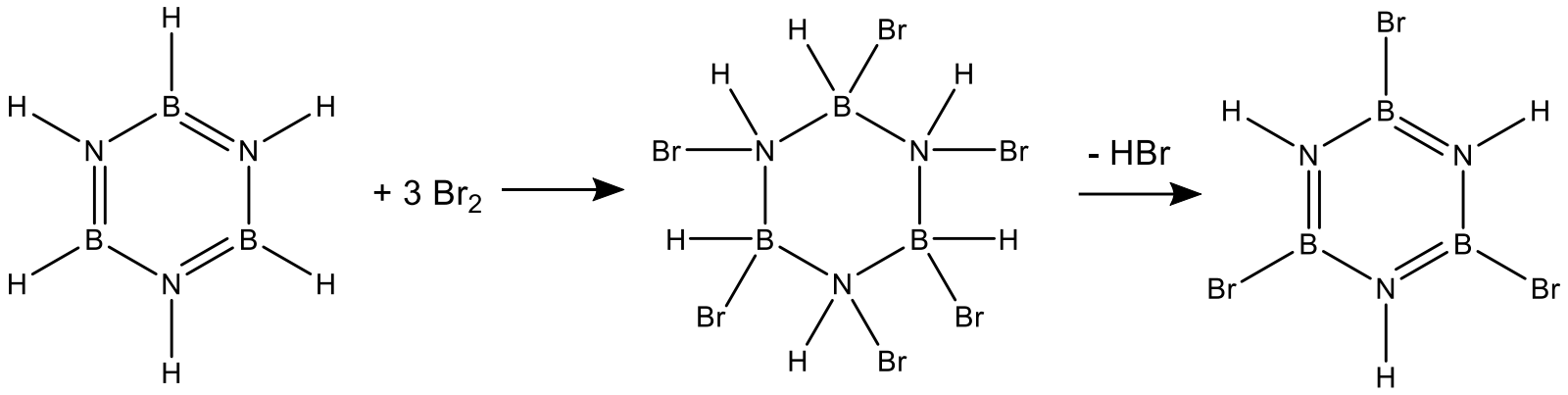
Erinevalt benseenist on borasooli elektronstruktuur “kühmuline”, suurem elektrontihedus on lämmastike peal. N–H on mõnevõrra aluseline, boor happeline.

Erinevalt benseenist on küllalt tavalised liitumisreaktsioonid:



Borasiin

Ka borasiini reaktsioonid broomi ja selle ühenditega on märgatavalt erinevad:



Borasool pakub huvi kui võimalik vaheühend boornitriidkeraamika valmistamisel. Teemandi-sarnane BN on kõvaduselt teemadiga võrreldav.

Organopolümeersel kujul saab detaile ja mikromasinaid katta BN prekursoriga ning siis kuumutamise teel moodustada BN kattekiht.

Boornitriidi (BN) grafiidisarnane vorm on hea määrdeaine, kuid samas elektriliselt isolaator.

Borasiinid

Saadud on ka borasiinist tulenevad ühendid, milles on mitu seotud tsüklit, nagu näiteks naftaleeni analoog.

Samuti on sünteesitud borasiiniga isoelektroonsed boroksiin $H_3B_3O_3$ (laguneb toatemperatuuril), boor-fosfor analoog $B_3P_3(Ph)_6$, ning alumaseenid $Al_3N_3R_6$.

(Nimetused uute IUPACi reeglitega võrdlemata)

Fosfaseenid

Fosforpentakloriidi reaktsioonil ammooniumkloriidiga keevas tetrakloroetaanis tekib lineaarsete ja tsükliliste polümeeride segu:

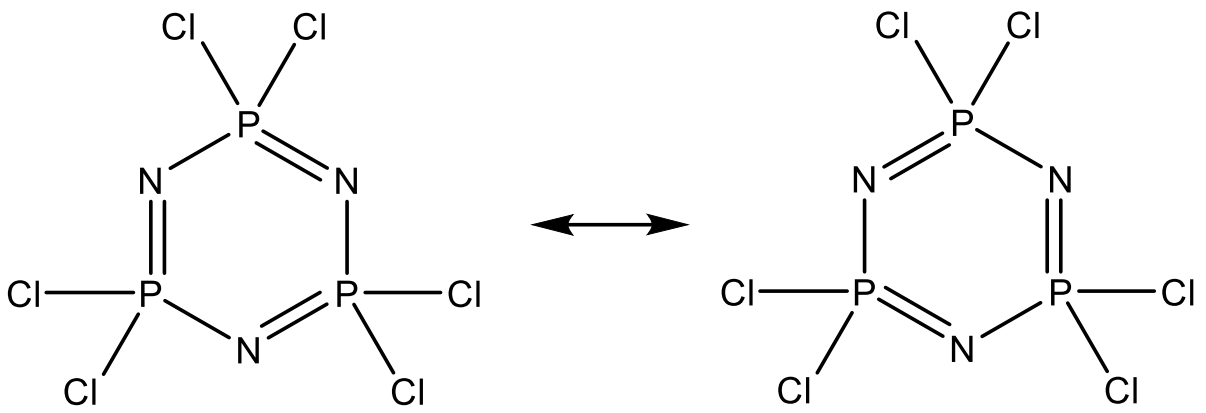
$$n\ NH_4Cl + n\ PCl_5 \xrightarrow{146\ °C} [NPCl_2]_n + 4n\ HCl$$

Tekkivaid ühendeid nimetatakse fosfaseenideks (*phosphazenes*).

Peamine produkt ja ka kergeimini eraldatav on trimeer, *n*=3. Eraldatud on oligomeerid kuni *n*=8, allesjäävas segus on ka kõrgemaid polümeere.

On olemas meetodid analoogsete bromo- ja fluoroühendite saamiseks; vastavaid joodiühendeid on tuntud vaid üks.

Trimeeri võib kirjeldada resonantsistruktuuridega:



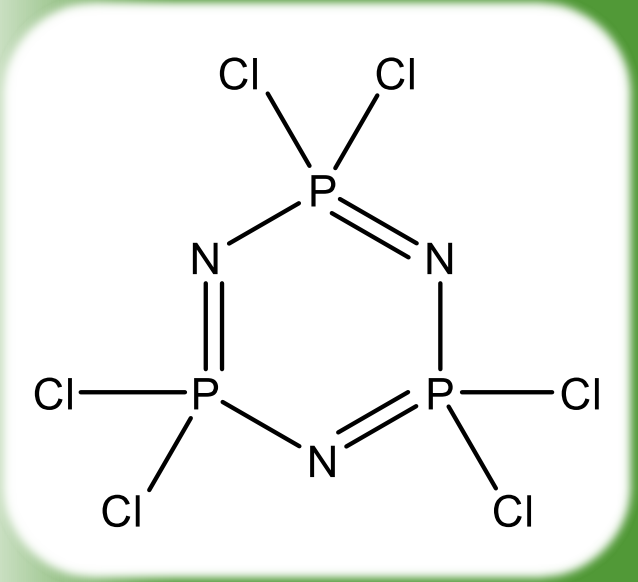
Keemiline side fosfaseenides on olnud paljude arutluste objektiks. Mitmete omaduste poolest näib trimeer aromaatse ühendina: stabiilne, tasandiline, võrdsed sidemepikkused tsüklis.

Samas on sellel benseenist oluliselt erinev UV-spekter ning aromaatse ühendi omadused säilivad ka mitte-tasandilistes konformatsioonides.

Fosfaseenid

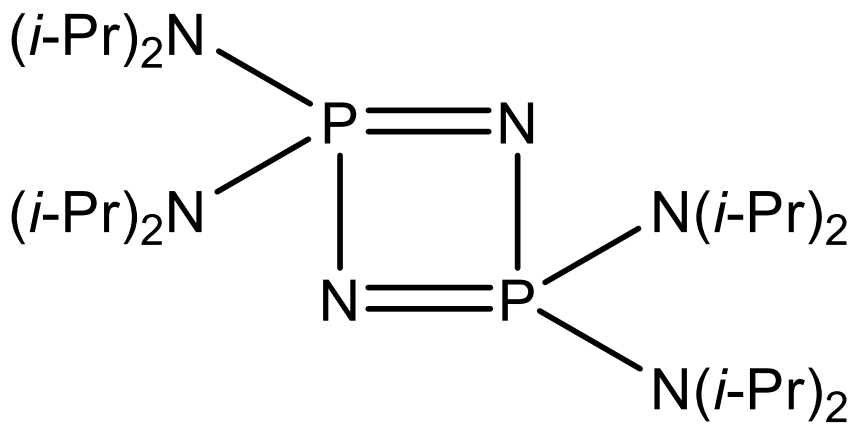
On pakutud välja mitmeid keemilise sideme mudeleid, mis tüüpiliselt sisaldavad d-orbitaalide osalust aromaatse sideme moodustamisel.

Tundub, et Hückeli (4*n*+2) elektronide arvu reegel fosfaseenide juures ei kehti, sest ka tetrameer on aromaatne; samas ei ole see ega kõrgemad oligomeerid tasandilised.



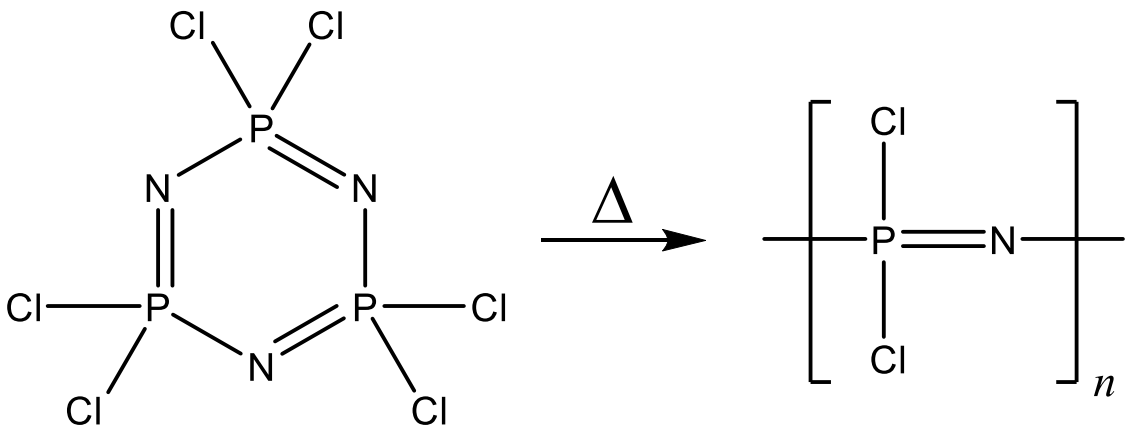
Fosfaseenid

Kristallilisel kujul on uuritud fosfaseene kuni *n*=12'ni; saadud on ka asendatud fosfaseeni dimeer:



Fosfaseenid

Fosfaseene on võimalik polümeriseerida; sobivaim lähteaine on trimeer:



Kloori aatomid saab seejärel asendada nukleofiilse reagendi abil:

$[PNCl_2]_n + 2n\ NaOR \rightarrow [PN(OR)_2]_n + 2n\ NaCl$

$[PNCl_2]_n + 2n\ R_2NH \rightarrow [PN(NR_2)_2]_n + 2n\ HCl$

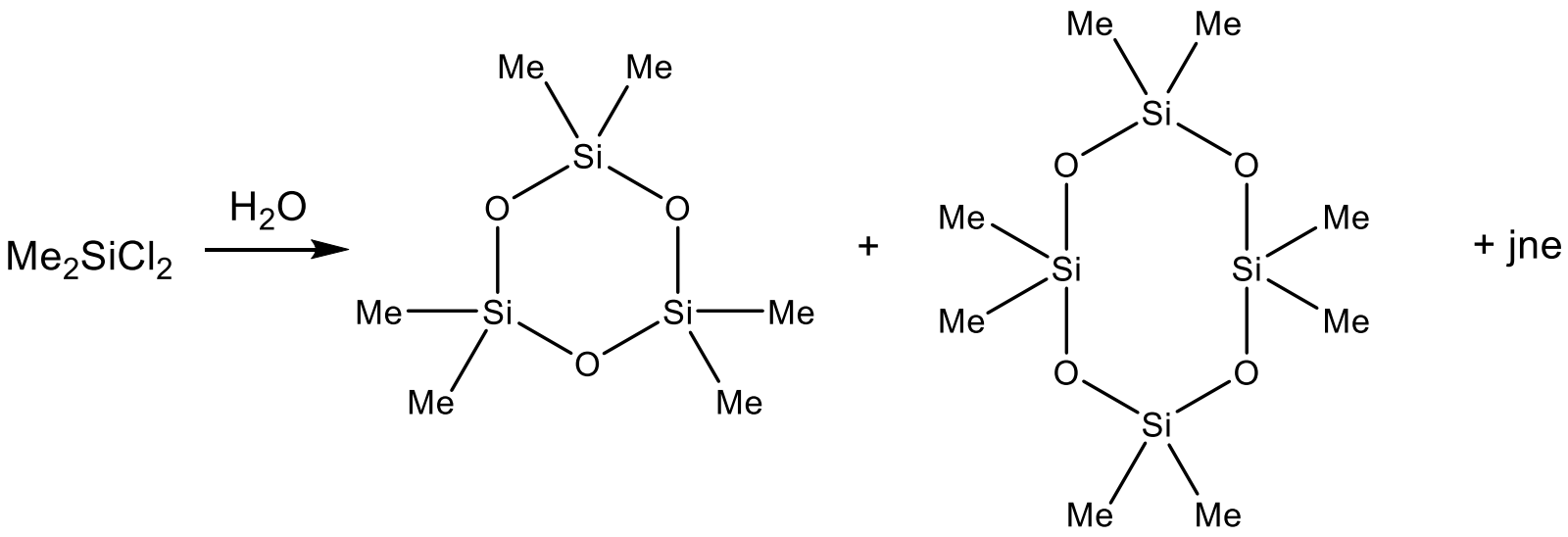
Saadavad asendatud polümeerid on elastsed ja meenutavad mõneti silikoone.

Ühend, milles $R=CH_2CF_3$, on leitud olevat kehakudede suhtes inertne ja sobilik kunstveresoonte jm proteeside valmistamiseks.

Teiste asenduste korral jällegi on saadud aeglaselt hüdrolüüsuvaid süsteeme, mida võib kasutada ravimite aeglaseks ja pidevaks organismi viimiseks.

Siloksaanid

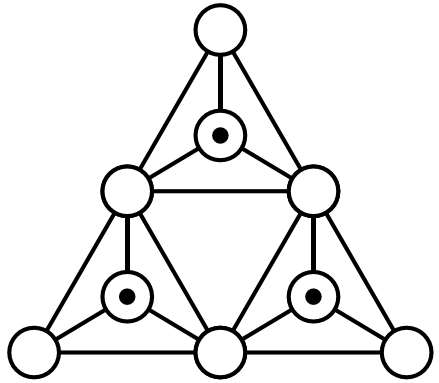
Dimetüülränidikloriidi hüdrolüüsil toatemperatuuril saadakse produktide segu, milles leidub tsüklilisi siloksaane:

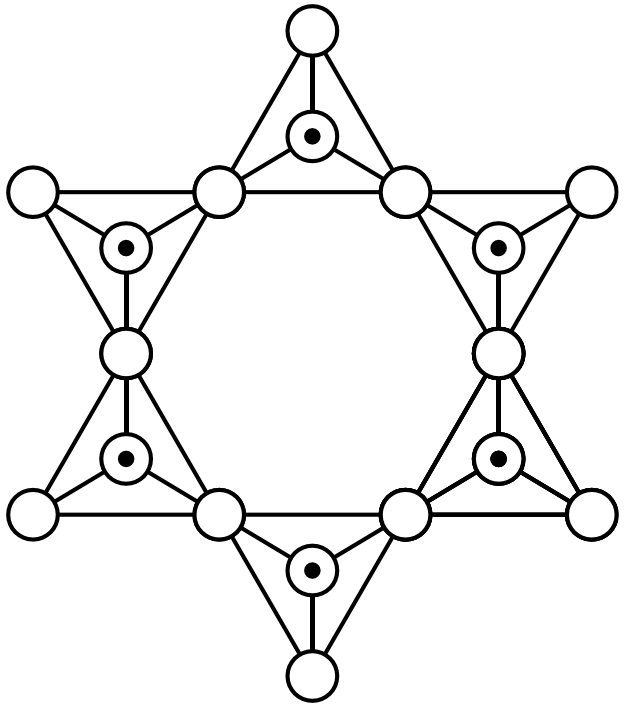


Trimeeril on tsükloheksaaniga analoogne “tooli” struktuur ning tetrameer on “krooni” kujuga nagu S_8.

Tsüklilised silikaadid ja fosfaadid

Silikaatide hulgas on tuntud mitmed tsüklilised metasilikaat-ioonid, nagu $[Si_3O_9]^{6-}$ ja $[Si_6O_{18}]^{12-}$:

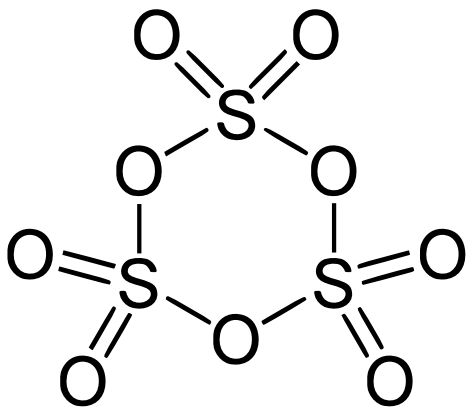




Tuntud on ka tsükliliste silikaat-ioonidega isoelektroonsed trimetafosfaat-anioon $[P_3O_9]^{3-}$ ja tetrametafosfaat-ioon $[P_4O_{12}]^{4-}$.

Tsüklilised väävli oksiidid

Sama rida pidi jätkates saame trimeerse vääveltrioksiidi, $(SO_3)_3$, tuntud kui γ-SO_3.



Molekul pole tasandiline vaid „tool“-konformatsioonis.

Sellest termodünaamiliselt stabiilsemad on ahel-polümeer β-SO3 ja keerukama ruumilise struktuuriga α-SO3.

Yikrazuul/Wikimedia, public domain

Tetraväävel-tetranitriid

Divääveldikloriidi S_2Cl_2 ammonolüüsil saadakse tetraväävel**tetranitriid**:

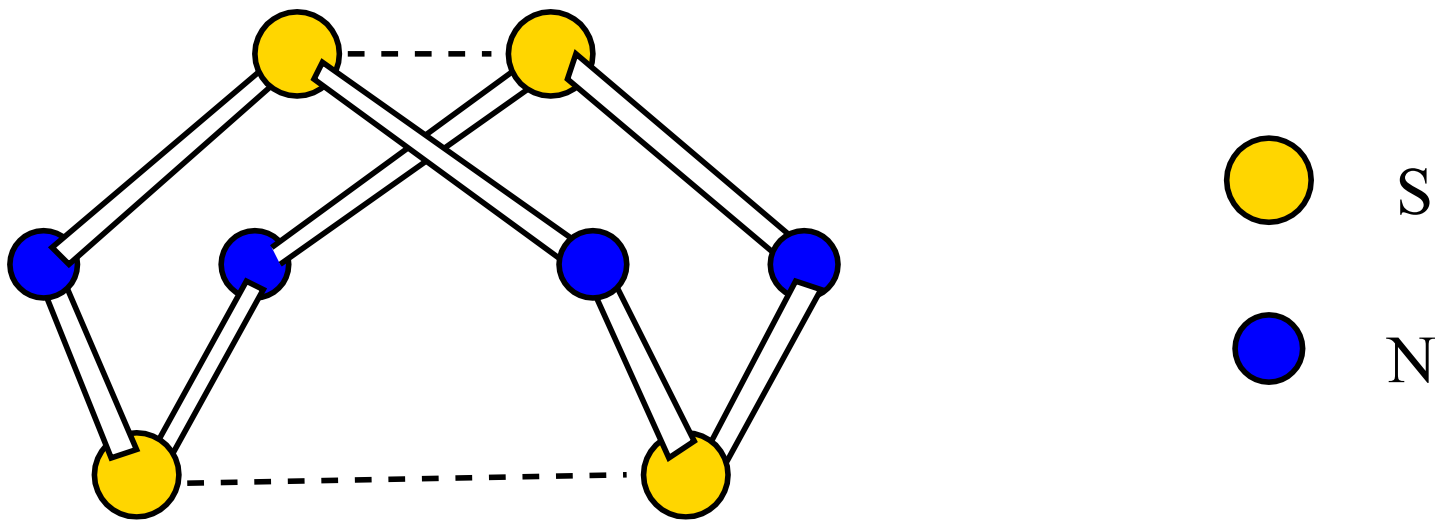
$$S_2Cl_2 \xrightarrow{NH_3} S_4N_4 + S_8 + NH_4Cl$$

Saadus on erkoranž, vees mittelahustuv, õhu käes stabiilne kuid löögil või hõõrdumisel plahvatav.

Uhendile ei ole võimalik kirjutada mõistlikku Lewisi struktuurvalemit.

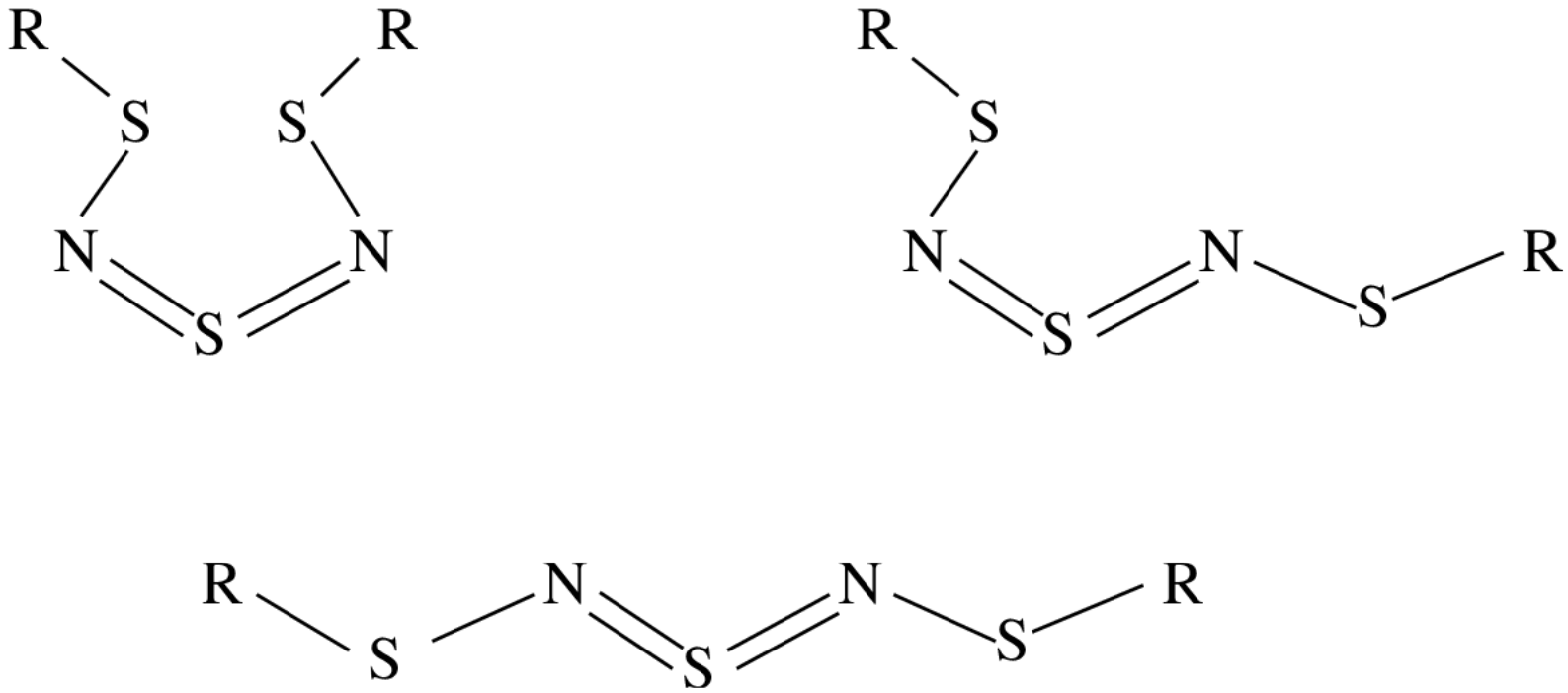
Tetraväävel-tetranitriid

Osalise seletuse annab molekuli struktuur, milles on kaks lühikest S···S vahekaugust (258 pm), pikemad kui normaalne S—S side kuid lühemad kui kahekordne van-der-Waalsi raadius (360 pm).



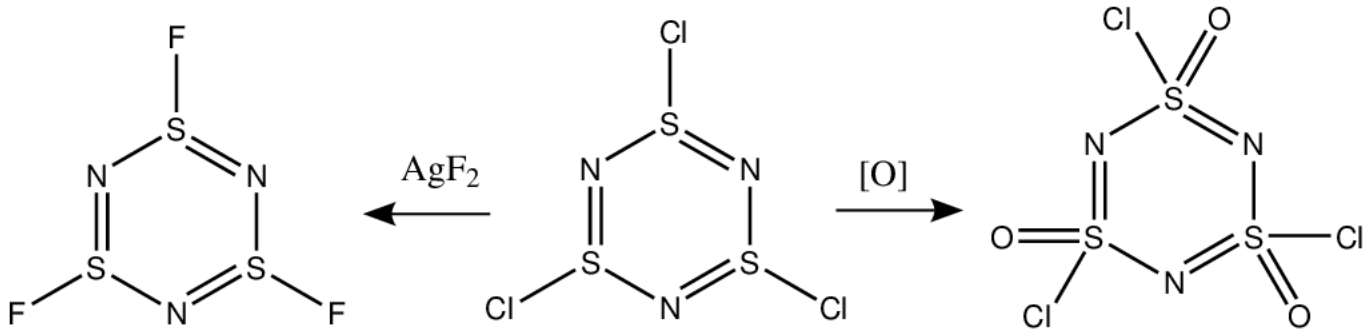
S—N sidemete pikkused on omavahel enam-vähem võrdsed, mis on taas näide mittetasandilisest „aromaatsusest“, millele antud juhul lisanduvad veel täiendavad rist-sidemed.

Erinevate väävel-lämmastik sidemeid sisaldavate ühendite hulk on suur, kusjuures nende struktuur on tihti ettearvamatu. Näiteks väävel-diimiidile PhSN=S=NSPh võiks omistada vähemalt kolm võimalikku struktuuri, millest esimene ("tsükliline") osutub kõige stabiilsemaks.

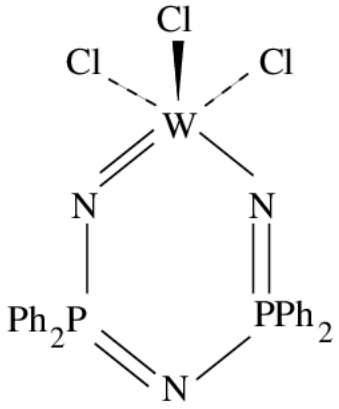


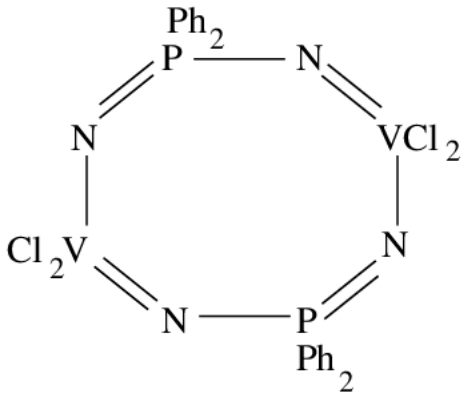
Kvantkeemilised arvutused näitavad, et "tsüklit" ei hoia koos mitte S—S side, vaid vastasmõjud lämmastiku ja väävli vabade elektronpaaride vahel.

Tuntud on ka mitmed väävlist ja lämmastikust koosnevad kuuelülilised tsüklid:



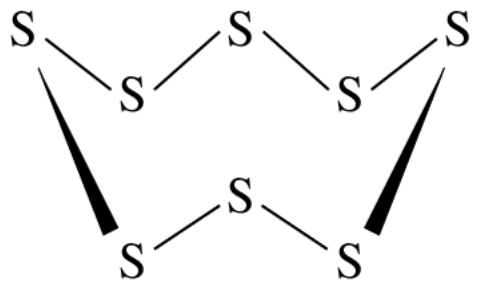
Viimaks ei maksa unustada, et kõik kelaat- ja polüdentaatseid ligande sisaldavad kompleksid sisaldavad paratamatult ka tsükleid, kuigi enamasti neid ei klassifitseerita tsükliliste ühendite alla. Saadud on ka keerukamaid tasandilisi tsükleid nagu:





Anorgaanilised homotsüklid

Üks tuntumaid selliseid tsükleid on rombiline väävel, S_8:



Tuntud on väävlitsüklid pikkusega 6 kuni 36 aatomit: väävel on süsiniku kõrval üks suurima tuntud allotroopide arvuga elemente.

Tsüklopentadienüülkompleks Cp_2Ti suudab anda häid keemilisi sidemeid väävliga, mistõttu kommertsiaalselt saadaolevad Cp_2TiS_n tsüklid on lähteaineteks paljude anorgaaniliste väävlit sisaldavate ühendite sünteesil (joonis järgmisel slaidil).

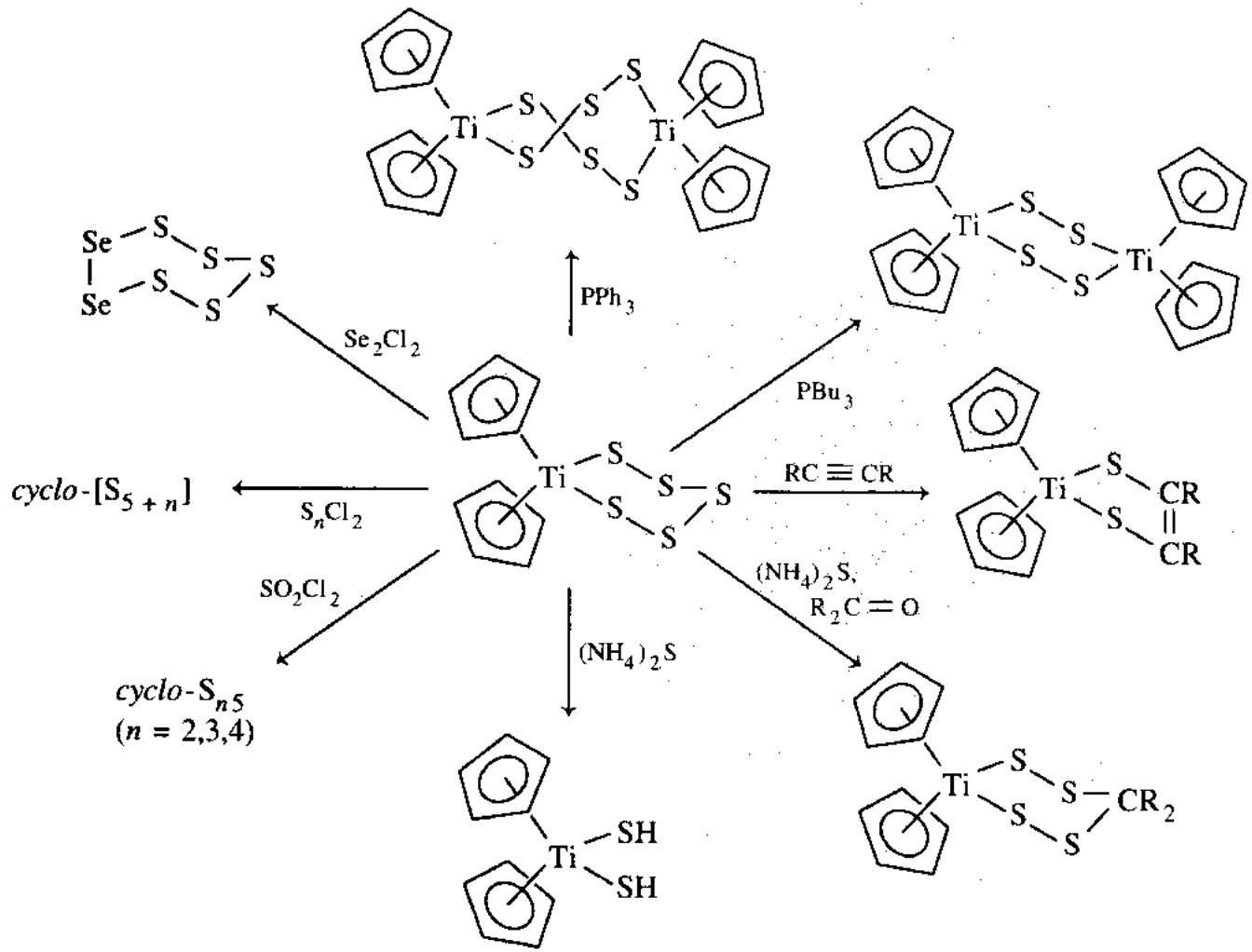
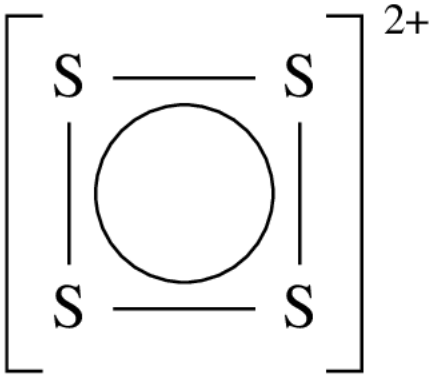
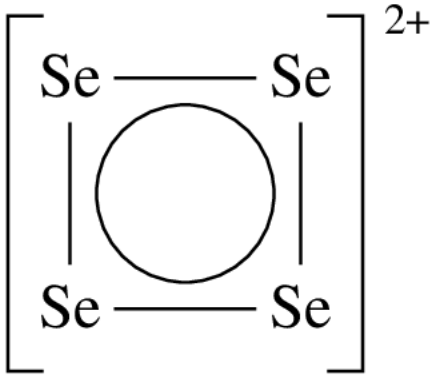


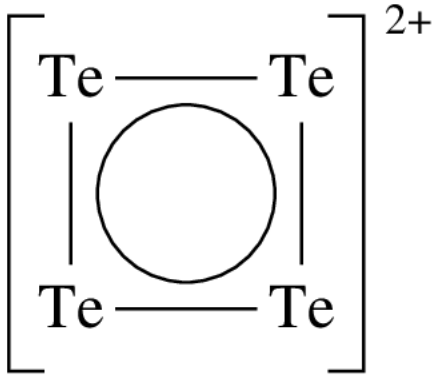
Fig. 16.33 Reactions of Cp_2TiS_5. [From Draganjac, M.; Rauchfuss, T. B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 742–757. Reproduced with permission.]

Joonis 16.33 õpikust Huheey, Keiter, Keiter "Inorg. Chem."

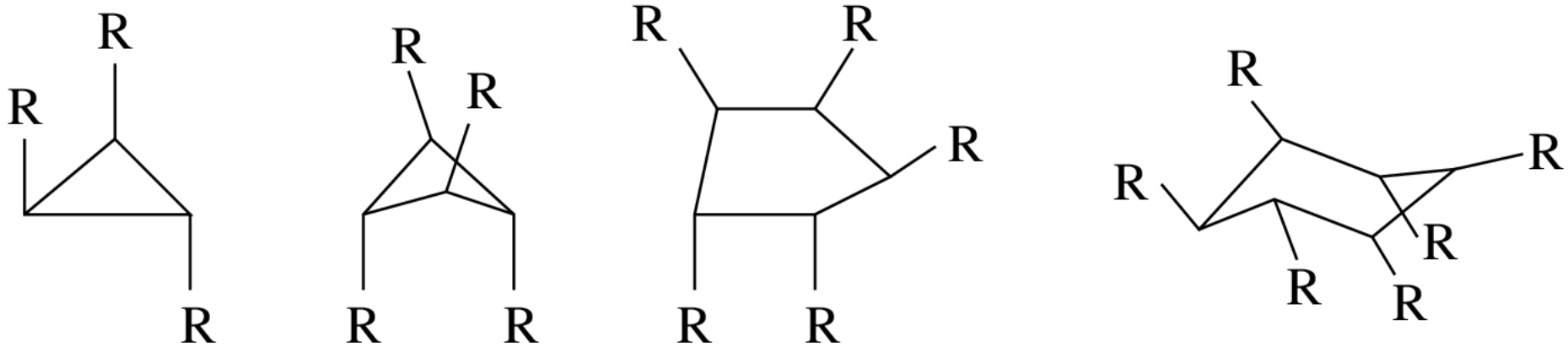
Paljud mittemetallid moodustavad tsüklilisi katioone nagu S_4^{2+}, Se_4^{2+}, Te_4^{2+}, S_8^{2+}, Se_8^{2+}, S_{10}^{2+}, S_{16}^{2+}, S_{19}^{2+}, $Te_2Se_{10}^{2+}$. Neljalülilised tsüklid on tasandilised ja aromaatsed:



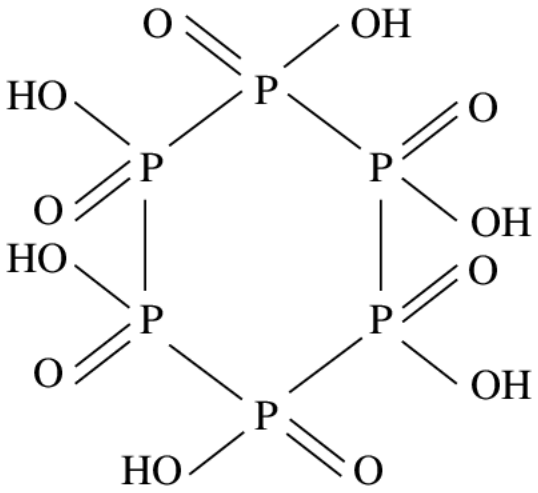




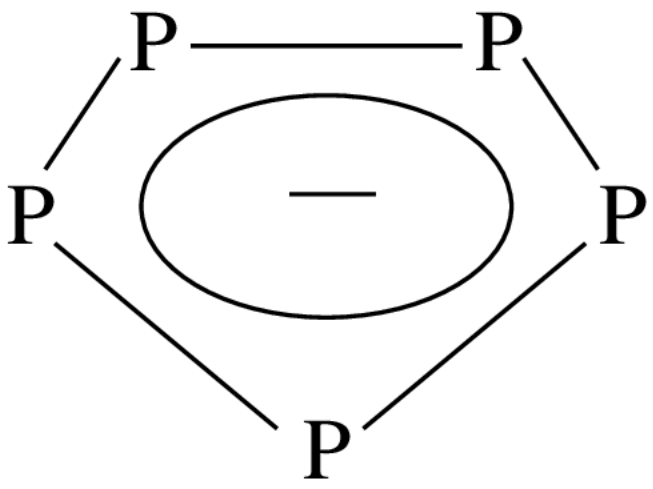
Fosfor(III) moodustab $(RP)_n$, n=3...6 homotsükleid:



On tuntud ka mõned fosfor(V) tsüklid:

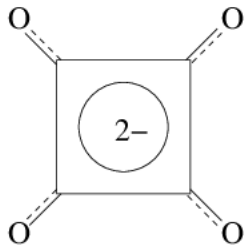


ning $C_5H_5^-$ aniooniga isoelektroonne fosfor-analoog:

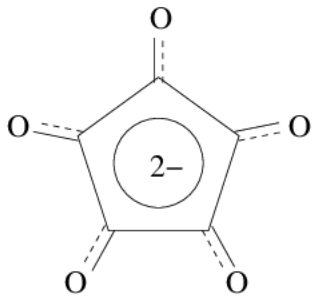


Vastavad kompleksühendid olid tuntud isegi enne vaba ligandi sünteesi avastamist.

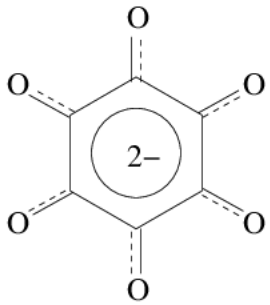
Olemas on seeria okso-süsinik anioone $[(CO)_n]^{2-}$:



skvaraat



krokonaat



rodisonaat

Nende hulgas krokonaat-iooni $C_5O_5^{2-}$ eraldas Gmelin 1825. aastal, millega seoses tagantjärele saame väita, et see

- jagab benseeniga kahe esimese avastatud aromaatse ühendi au;
- oli esimene "anorgaaniline" aromaatne ühend;
- kuna mõned bakterid seda sünteesivad, siis oli esimene "orgaaniline" aine, mida sünteesiti (kolm aastat enne Wöhleri kuulsat uurea sünteesi).

Paraku avastamise ajal ei osatud neile aspektidele tähelepanu pöörata.

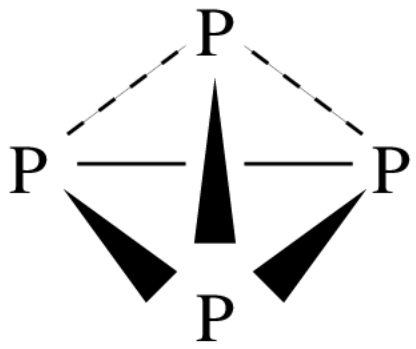
Ruuthape (?, squaric acid) $H_2C_4O_4$ on aromaatne (kuigi on esitatud vastuväiteid) ning tugevuselt võrreldav väävelhappega.

Ümbrisstruktuurid

ka *lõksstruktuurid*, ingl. cage structures.

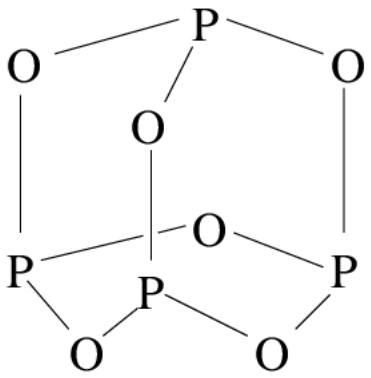
Siia kuuluvad klatraadid, metalliklastrid ja boraanid, mida käsitletakse eraldi. Siinkohal vaatleme mõningaid struktuure, mis neisse klassidesse ei kuulu.

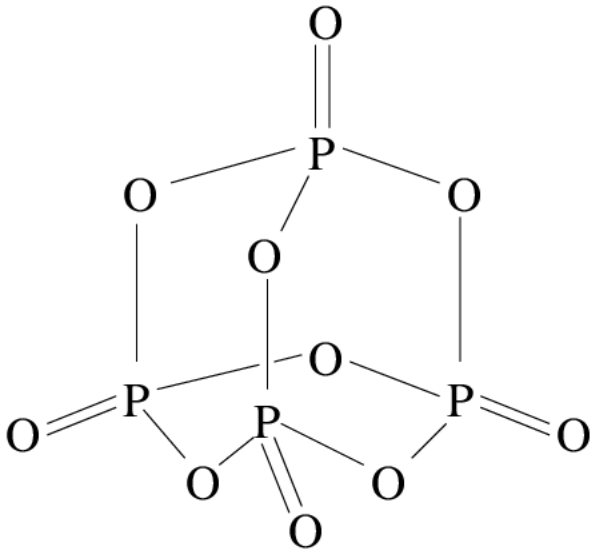
Lihtsaim ümbrisstruktuuriga molekul on tetraeeder, mida esindab P_4:



Sidemenurgad on siin 60°, mis eeldab d-orbitaalide osavõttu. P_4 on stabiilsem kui P_2; P_8 ei moodustu.

Ümbrisstruktuuride hulka võib lugeda fosfori oksiidid P_4O_6 ja P_4O_{10}





Tähelepanuväärne on, et õpikutes sageli mainitav P_4O_6 on keerukas sünteesida ning 1992 aastal maksis P_4O_{10} gramm 0,10 USD, P_4O_6 aga 250 USD/g.

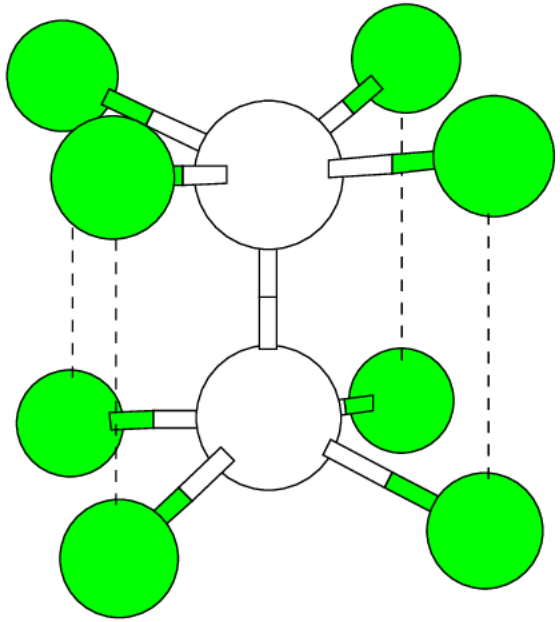
Väga mitmekesised fosfor-väävel lõksstruktuurid jätame käesolevas kursuses vaatlemata.

Boraane käsitleme eraldi peatükis.

Kahetuumalised kompleksid

Üks enimuuritud seda tüüpi aineklass on $[Re_2X_8]^{2-}$ (X = halogeen), mida saadakse

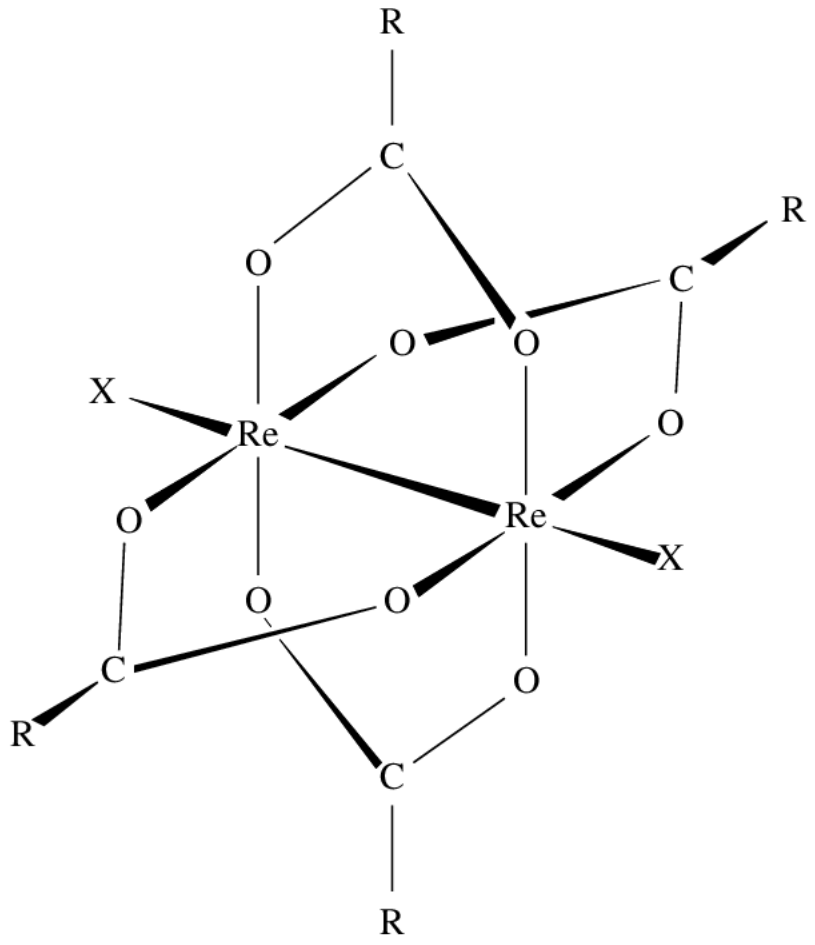
$$2ReO_4^- \xrightarrow[H_3PO_2]{HX} [Re_2X_8]^{2-}$$



Molekuli struktuuris on kaks eripära: Lühike Re—Re vahekaugus (224 pm, vrd. 275 pm Re metallis ja 248 pm Re_3Cl_9-s) ning klooriaatomite varjestatud (eclipsed) konformatsioon. Nende eripärade üks võimalik seletus peitub neljakordses sidemes (σ, 2 π, δ); seejuures deltasideme teke d-orbitaalide vahel on võimalik ainult sellise klooride asendi korral.

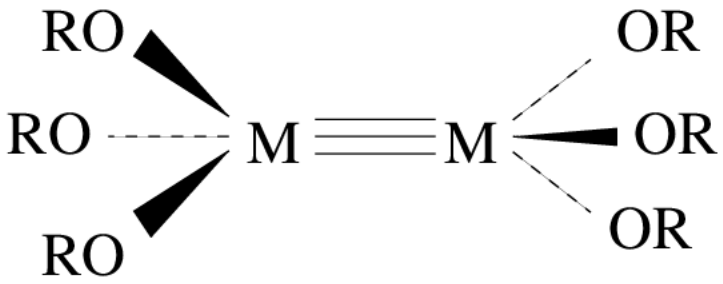
Lisaks reeniumile on analoogseid komplekse saadud ka molübdeeniga.

Ligandid X võivad olla lisaks halogeenidele ka sildavad ligandid:



Analoogsetes kahetuumalistes kroom(II)-kompleksides esineb väga erinevaid sidemepikkusi: 185—254 pm. Sidemete iseloomu üle (üksik- või neljakordne side) on olnud palju vaidlusi. Kahetuumalistes vask(II)kompleksides on aga uurijate üksmeelsel hinnangul üksikside vase ioonide vahel.

Molübdeeni- ja volframikompleksides struktuuriga



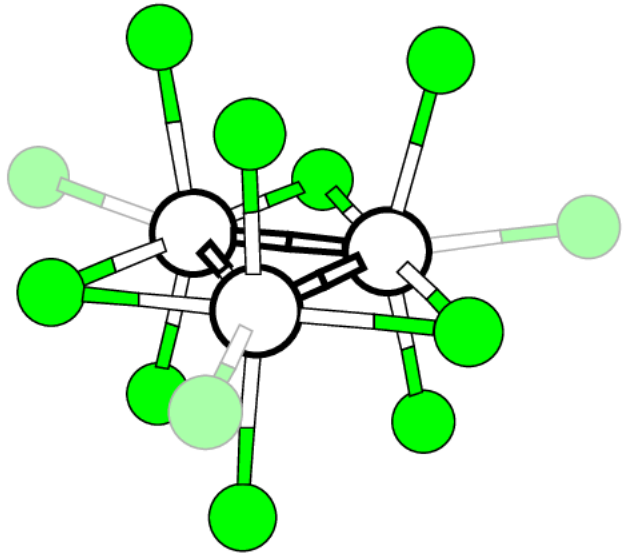
esineb metall-metall kolmikside, mis ka keemiliselt sarnaneb C≡C sidemega. On saadud ka (t-BuO)$_3$W≡CR, R=Me, Et, Ph.

Kolmetuumalised kompleksid

Tuntuim näide on taas reeniumi keemiast: $[(ReCl_3)_3]$ ja selle derivaadid:

Asjaolu, et kompleks on diamagnetiline (puuduvad paardumata elektronid) viib järeldusele, et Re—Re sidemed on kaksiksidemed.

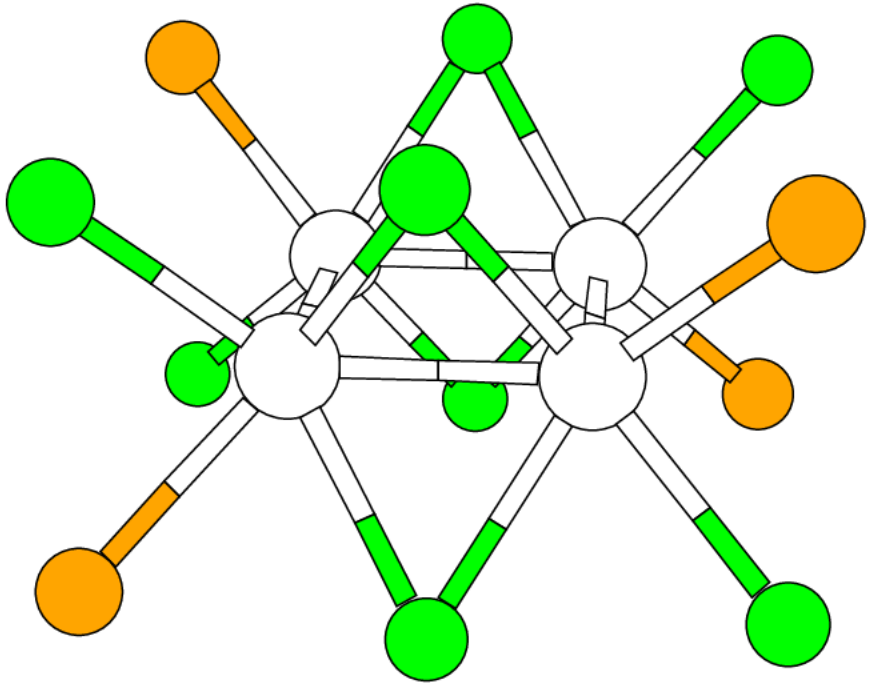
Tahkes olekus on $ReCl_3$ polümeerne; kõik vabad koordinatsiooniasendid on täidetud. Lahuses moodustub vabade ühelaenguliste ioonide olemasolul kompleks $[Re_3X_{12}]^{3-}$, kus lisaks halogeniidligandidele võivad "vabu" positsioone täita ka R_3P, Me_2SO või MeCN.



Tuhmina joonistatud aatomite positsioonid on gaasifaasis täitmata, lahuses ja tahkises on need täidetud solvendi või naaberkompleksi aatomitega.

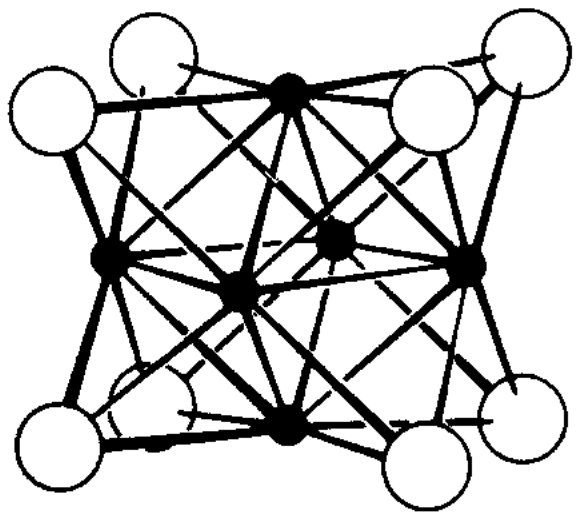
Suuremad metalliklastrid

Tuntud on palju neljatuumalisi karbonüülühendeid, samuti mõned haliidid ja oksiidid. Mõned näited on $W_4(OR)_{16}$ või $Mo_4Cl_8(R_3P)_4$:

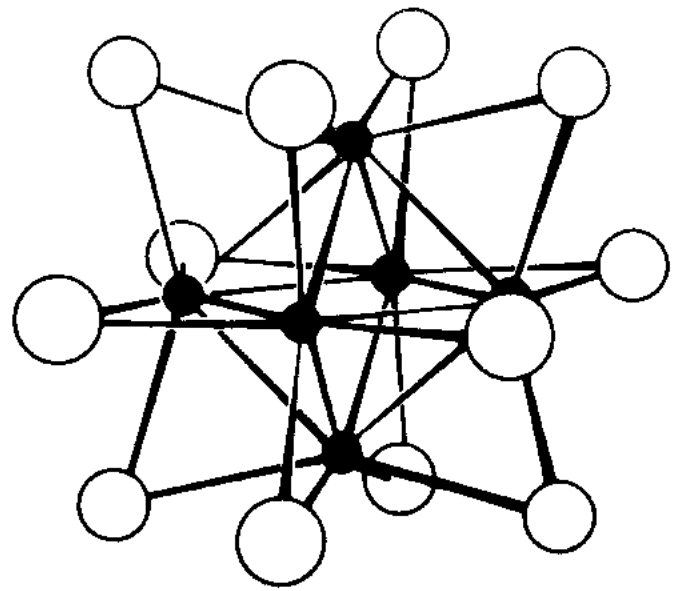


Viimases ei ole tegemist ruudukujulise keskosaga, vaid selles on vaheldumisi üksik- ja kolmiksidemed. Sümmeetriarühm D_2: kolm C_2 telge, inversiooni-tsentrit ei ole.

Kuuetsentriliste komplekside näideteks on $Mo_6Cl_8^{4+}$ ja $Nb_6Cl_{12}^{2+}$:



Tahk-sillatud oktaeeder



Serv-sillatud oktaeeder

Huheey, Keiter, Keiter: joonis 16.64.

Zintl'i ioonid

Pikka aega on teada olnud, et pea-alarühmade metallid (Sn, Pb, Sb, Bi, jt) moodustavad leelismetallide juuresolekul vedelas ammoniaagis värvilisi lahuseid.

Vastavaid anioone aga on väga raske lahusest eraldada, sest nad lagunevad.

Krüptaatligandide abil on mõned ioonid eraldatud ning need kujutavad endast metalliklastreid Sn_9^{4-}, Pb_7^{4-}, Pb_9^{4-}, Sb_7^{3-}, Bi_3^{3-}, jt.

Selliseid "paljaid", ilma ligandideta metalliklastreid nimetatakse ka Zintl'i ioonideks.
On olemas reeglid (Wade'i reeglid) nende geomeetria tuletamiseks elektronide arvu ja klastri suuruse põhjal, kuigi esineb ka erandeid.

Pikad ahelad metalli aatomitest

Pikki metalliahelaid esineb skandiumi, ütriumi ja tsirkooniumi halogeniidides.

Sageli sisaldavad need ka vesiniku, süsiniku või lämmastiku aatomeid, mis stabiliseerivad struktuuri, nagu näiteks Sc_5Cl_8N. Lisa-aatomite olemasolu avastati suhteliselt hiljuti ning võimaldas välja töötada vastavate ühendite uusi sünteesimeetodeid.

Peatüki lõpetuseks

"...the student of cluster chemistry is in somewhat the position of the collector of lepidoptera or meteorites, skipping observantly over the countryside and exclaiming with delight when fortunate enough to encounter a new specimen."

A. Cotton, 1966

"... the most common method of synthesis is some sort of thermally driven process, quite often a pyrolysis, and thus design and selectivity tend to be absent much of the time."

A. Cotton, 1988