

1. KOBALTO (III) KOMPLEKSŲ SINTEZĖ IR JŲ ELEKTRONINIAI ABSORBCIJOS SPEKTRAI

Įvadas

Kobalto (III) jonai vandeninėje terpėje, egzistuojantys akva komplekso $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ formoje, yra nepatvarūs, nes dėl stiprių oksidacinių savybių ($E_{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}/\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}} = 1,8 \text{ V}$) yra redukuojami vandeniu iki $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ jonų. Tačiau kompleksuose su vidutinio ar stipraus lauko ligandais Co(III) yra pakankamai stabilus, pvz.:

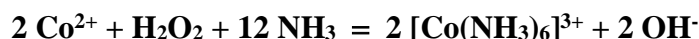
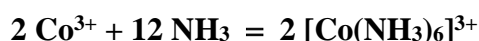
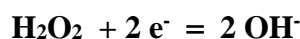
$$E_{\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}} = 0,108 \text{ V}$$

$$E_{\text{Co}(\text{en})_3^{3+}/\text{Co}(\text{en})_3^{2+}} = -0,26 \text{ V}$$

$$E_{\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}} = -0,83 \text{ V}$$

Kobalto (III) stabilizavimui šiuose kompleksuose didelę reikšmę turi kristalinio lauko stabilizacijos energijos padidėjimas. Ligandų lauko stiprumo pasikeitimą patvirtina ir pakitimai Co (III) kompleksų elektroniniuose absorbcijos spektruose.

Kobalto (III) amoniakiniai kompleksai $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{(3+q)+}$ (kur $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$ ($q=0$), ONO^- , NO_2^- , Cl^- ($q=-1$) ir pan.) paprastai sintetinami iš pigaus ir stabilaus kobalto chlorido $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, oksiduojant Co(II) vandenilio peroksidu. Oksidacija geriausiai vyksta baziniame amonio jonų tirpale, t.y., esant ligando pertekliui. Vandenilio peroksido redukcijos produktas yra tik OH^- jonai, o amoniako perteklius garantuoja, kad Co(III) jonai iš karto bus stabilizuoti, susidarant amoniakiniam kompleksui.



Oktaedriniam komplekse vienas iš šešių ligandų yra labilesnis ir gali būti pakeistas kitais ligandais. Šiomis ligandų pakaitų reakcijomis gali būti gauti įvairūs kobalto (III) pentaamoniakiniai kompleksai:



Daugelis kobalto (III) pentaamoniakinių kompleksų yra gerai tirpūs vandenyje, tačiau jų chloridinės druskos gali būti nusodintos iš tirpalo HCl pertekliumi:



Šio darbo tikslas yra susintetinti kobalto kompleksus $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{OH}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ bei $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, užrašyti jų elektroninius šviesos absorbcijos spektrus ir apskaičiuoti kompleksodario d-orbitalių skaidos energijas kompleksuose.

Darbo aprašymas

1. Kompleksų sintezė

1.1. $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ sintezė

Traukos spintoje į 200 ml Erlenmeyer kolbą įpilama 30 ml konc. amoniako ir pridedama 5 g amonio chlorido. Į gautą mišinį, stipriai maišomą magnetiniu maišikliu, nedideliais kiekiais pridedama 10 g gerai susmulkinto $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Į susidariusią skystą rudą košę iš biuretės sulašinama 8 ml 30 % H_2O_2 (lašavimo greitis - apie 2 lašai per sekundę). Jei ši egzoterminė reakcija vyksta pernelyg energingai, maišymas kuriam laikui nutraukiamas. Pasibaigus reakcijai, 1-2 ml porcijomis ir pastoviai maišant, į tirpalą pridedama 30 ml konc. HCl. Po to, kartas nuo karto pamaišant, mišinys pašildomas ant elektrinės plytelės iki 60 °C ir 55-65 °C temperatūroje išlaikomas apie 15 min. Pridėjus 25 ml distiliuoto vandens, tirpalas paliekamas ataušti iki kambario temperatūros. Iškritę purpuriniai kristalai nusiurbiami per Büchner piltuvą, praplaunami tris kartus šaltu distiliuotu vandeniu (po 15 ml) ir du kartus ledu atšaldytu 2-propanoliu (po 15 ml). Produktas perkeliamas į stiklinę lėkštelę, pridengiamas filtro popieriumi ir paliekamas džiuoti ore. Apskaičiuojama išeiga.

1.2. $[\text{Co}(\text{OH}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ sintezė

Į 100 ml Erlenmeyer kolbą įpilama 15 ml 5 % amoniako tirpalo ir pridedama 1 g $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$. Mišinys šildomas traukos spintoje ant elektrinės plytelės, kol medžiaga ištirpsta. Po to tirpalas atšaldomas iki 10 °C ledo vonioje ir pastatomas ant magnetinės maišyklės. Į maišomą tirpalą lašinama konc. HCl, kol pasirodo raudonos nuosėdos ir daugiau nebesusidaro NH_4Cl rūko virš tirpalo (šiomis sąlygomis ligandų mainai tarp $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ir $[\text{Co}(\text{OH}_2)(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ vyksta greitai ir nusėda mažiau tirpus $[\text{Co}(\text{OH}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$). Mišinys ataušinamas žemiau 10 °C ir nuosėdos nusiurbiamos per Büchner piltuvą. Šviesiai raudonos

spalvos kompleksas du kartus praplaunamas 2-propanoliu (po 5 ml) ir išdžiovinamas ore. Apskaičiuojama išeiga.

1.3. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$ sintezė

Pasiplanuokite darbo laiką. 1.3 ir 1.4 sintezės, bei 1.3 junginio spektrinės analizės tyrimas turi būti atlikti to paties laboratorinio darbo metu!!!

Į 100 ml Erlenmeyer kolbą įpilama 30 ml 10 % amoniako tirpalo ir pridedama 2 g $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$. Mišinys šildomas traukos spintoje ant elektrinės plytelės, kol medžiaga ištirpsta. Po to tirpalas atšaldomas maždaug iki 10°C ledo vonioje ir **lašinant** pridedama 2 M HCl (~20-30 ml) iki **pH = 6-7**, kuris nustatomas pagal indikatorinį popierių). Tada į tirpalą pridedama 2 g NaNO_2 ir konc. HCl (apie 7-13 lašų), kol susidarys oranžinės spalvos nuosėdos. Mažiausiai valandą mišinys išlaikomas ledo vonioje. Susidaręs geltonai oranžinis kompleksas nufiltruojamas per Büchner piltuvą ir praplaunamas 10 ml šalto vandens, o po to - 10 ml šalto 2-propanolio. Džiovinama tarp rankšluostinio popieriaus lapų. Apskaičiuojama išeiga.

Pastaba: Komplexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$ reikės ir tirpalo gaminimui, todėl pirmiausiai atsverkite tam reikalingą jo kiekį, o likusią medžiagą panaudokite $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ sintezei.

Labai svarbu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$ spektrą užrašyti kuo greičiau po šio kompleksio sintezės (to pačio laboratorinio darbo metu), kadangi jo izomerizacija į nitrodarinį vyksta pakankamai greitai net kambario temperatūroje.

1.4. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ sintezė

1 g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$ ištirpinama 10 ml karšto vandens, į kurį pridėta 2 ml konc. amoniako tirpalo. Tirpalas atšaldomas ledo vonioje ir į jį pridedama 10 ml konc. HCl. Mišinys laikomas ledo vonioje, kol nustoja kristi nuosėdos. Komplexas filtruojamas per Büchner piltuvą ir praplaunamas 8 ml šalto 2-propanolio. Džiovinama ore. Apskaičiuojama išeiga.

1.5. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ sintezė

Į 50 ml Erlenmeyer kolbą įpilama 12 ml distiliuoto vandens ir pridedama 2 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei 1,3 g NH_4Cl . Traukos spintoje į mišinį įdedama 0,4 g aktyvuotos anglies ir įpilama 18 ml koncentruoto amoniako tirpalo. Ledo vonioje ruda košė atšaldoma iki 0°C ir, tokiu pat būdu, kaip ir sintetinant $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ kompleksą, iš lašinamojo piltuvo sulašinama 1,6 ml 30 % H_2O_2 . Temperatūra neturi pakilti aukščiau 10°C . Po to raudonai rudas tirpalas pašildomas iki 60°C ir išlaikomas šioje temperatūroje 30 min. Vėl atšaldžius mišinį iki 0°C , iš tirpalo iškrenta produkto nuosėdos. Susidaręs produktas kartu su aktyvuota anglimi

nufiltruojamas per Büchner piltuvą. Anglies atskyrimui mišinys nuo filtro perkeliamas į 25 ml stiklinėlę, į kurią pridedama 16 ml šilto vandens ir 0,4 ml konc. HCl. Tirpalas pašildomas iki 70 °C ir karštas nufiltruojamas. Filtratas ataušinamas ledo vonioje, pridedama 0,4 ml konc. HCl ir nuosėdos nusiurbiamos per Büchner piltuvą. Oranžinės spalvos produktas praplaunamas atšaldytu ledo vonioje 2-propanoliu (6 ml) ir džiovinamos ore. Apskaičiuojama išėiga.

2. Kompleksinių junginių absorbcijos spektrai matomos šviesos srityje

Užrašomi susintetintų kompleksų spektrai (400-750 nm srityje) praskiestuose vandeniniuose tirpaluose. Tam paruošiama po 25 ml 0,01 M koncentracijos tirpalai. Matuojama 1 cm kiuvetėse, palyginamasis tirpalas - vanduo.

Iš spektrų apskaičiuojami kompleksų moliniai ekstinkcijos koeficientai, kompleksodario d-orbitalių skaidos energijos (kJ/mol) oktaedriniame ligandų lauke (Δ_o) ir padaroma išvada apie ligandų padėtį spektrocheminėje ligandų eilėje.

Skaidos energija Δ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) apskaičiuojama pagal formulę: $\Delta_o = h c N_A / \lambda$,

kur h - Planck konstanta ($6,63\cdot 10^{-34}$ J·s), c - šviesos greitis vakuume ($3,0\cdot 10^8$ m/s), N_A - Avogadro skaičius ($6,0\cdot 10^{23}$ mol⁻¹), λ - junginio absorbcijos maksimumą atitinkantis bangos ilgis (m).

3. Klausimų temos darbo gynimui

Kompleksodario d-orbitalių energetinis išsiskaidymas ligandų lauke, skaidos energija.

Faktoriai, darantys įtaką d-orbitalių skaidos energijai.

Spektrocheminė ligandų eilė.

Kompleksinių junginių elektroniniai spektrai.

4. Literatūra

1. G.M. Williams, J. Olmsted, A.P. Breksa. Coordination complexes of cobalt, J. Chem. Educ., 1989, V. 66, N 12, p.1043.

2. C.E. Housecroft, A.G. Sharpe. Inorganic Chemistry, 2008, Pearson Education Limited, England.