

ΑΣΚΗΣΗ 4^η

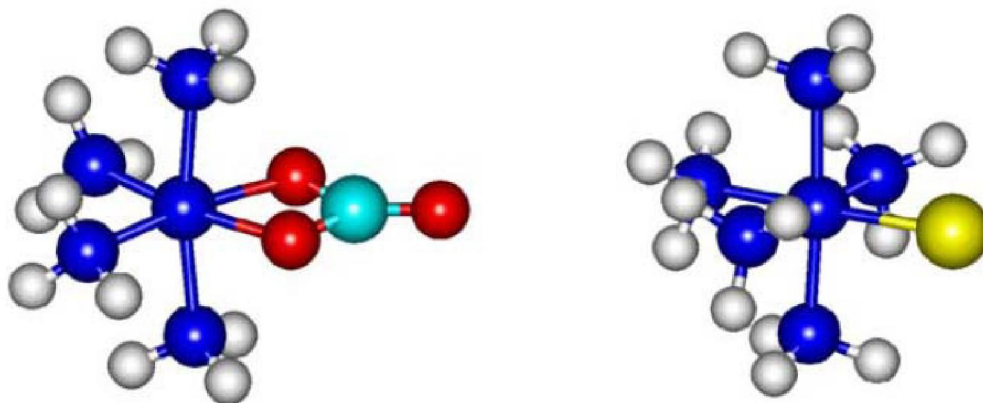
ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ και $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

Εισαγωγή

Η χημεία των ενώσεων συναρμογής (coordination chemistry) είναι ένας κλάδος της χημείας, ο οποίος παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον λόγω των πολλαπλών εφαρμογών που βρίσκουν οι ενώσεις αυτές στη βιομηχανία και στην έρευνα. Οι ενώσεις συναρμογής είναι οι ενώσεις εκείνες, οι οποίες αποτελούνται από ένα κεντρικό ιόν ή άτομο το οποίο ενώνεται με ένα καθορισμένο αριθμό (αριθμός συναρμογής) άλλων ιόντων, ατόμων ή μορίων που ονομάζονται περιφερικοί υποκαταστάτες (ligands). Τέτοιες ενώσεις συχνά ονομάζονται σύμπλοκες ενώσεις ή απλώς σύμπλοκα. Τα σύμπλοκα των μετάλλων μεταπτώσεως συνήθως περιέχουν μονοδοτικούς υποκαταστάτες (ligands), όπως το Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NH_3 και το NO_2^- ή/και διδοτικούς υποκαταστάτες, όπως η αιθυλενοδιαμίνη ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), ο οξικός ($^-\text{O}_2\text{CCO}_2^-$) εστέρας και το ανθρακικό (CO_3^{2-}) ιόν.

Οι σύμπλοκες ενώσεις των μεταλλικών ιόντων $\text{Co}(\text{III})$ και $\text{Cr}(\text{III})$ παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι υφίστανται αργή αντικατάσταση των υποκαταστατών τους συγκριτικά με άλλα σύμπλοκα άλλων μετάλλων. Για παράδειγμα, τα σύμπλοκα $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ και $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ παραμένουν σταθερά για μήνες μέσα σε όξινο υδατικό διάλυμα. Αντίθετα, το ανάλογο σύμπλοκο $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ αντιδρά σχεδόν ακαριαία υπό τις ίδιες συνθήκες και σχηματίζει την ένυδρη ένωση $\text{Ni}(\text{OH}_2)_6^{2+}$. Η μελέτη των σύμπλοκων ενώσεων που υφίστανται αργή αντικατάσταση των υποκαταστατών τους αποτέλεσε το θεμέλιο της σύγχρονης χημείας των μεταβατικών στοιχείων. Από την άλλη, οι σύμπλοκες ενώσεις με μεγάλη ταχύτητα αντικατάστασης των υποκαταστατών τους αποτελούν βασικά συστατικά πολλών βιομηχανικών και βιολογικών καταλυτών.

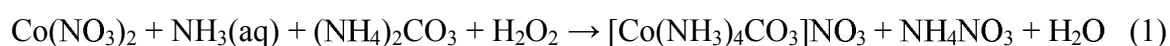
Η δομή των οκταεδρικών συμπλόκων του $\text{Co}(\text{III})$ που θα παρασκευαστούν στην παρούσα άσκηση φαίνονται στο σχήμα 1.



Σχήμα 1. Δομή των ιοντικών συμπλόκων $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$ και $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$.

Οι σύμπλοκες ενώσεις $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$ και $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, στο σχήμα 1, είναι ιοντικές, δηλ. αποτελούνται από κατιόντα και ανιόντα. Μια σημαντική ιδιότητα των ιοντικών ενώσεων είναι η ιοντική αγωγιμότητα, όπου διάλυμα ιόντων άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Μάλιστα η αγωγιμότητα του διαλύματος είναι μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ιόντων. Για παράδειγμα, ένα διάλυμα 1 M συμπλόκου $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ έχει μικρότερη αγωγιμότητα από ένα διάλυμα 1 M συμπλόκου $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Από την αγωγιμότητα ενός διαλύματος μπορούμε επίσης να προσδιορίσουμε τον αριθμό των ιόντων στο μοριακό τύπο της ένωσης. Συνήθως τέτοιες μετρήσεις γίνονται μέσα σε υδατικά διαλύματα, αλλά μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν άλλοι πολικοί οργανικοί διαλύτες όπως το ακετονιτρίλιο και το νιτροβενζόλιο.

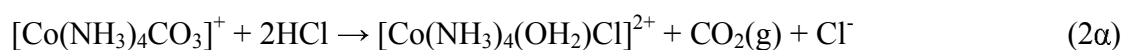
Η σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ πραγματοποιείται σύμφωνα με την αντίδραση (1):



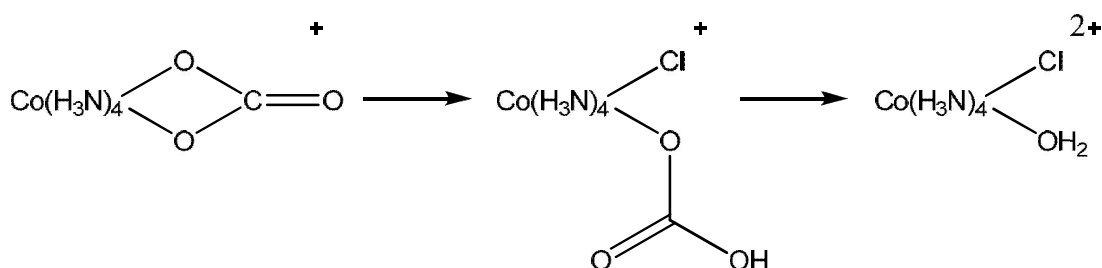
Το νιτρικό κοβάλτιο ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) είναι υγροσκοπικό και με την υγρασία της ατμόσφαιρας εύκολα σχηματίζεται ή ένυδρη ένωση $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Αυτό το άλας είναι ένα σύμπλοκο συναρμογής με ιοντικό τύπο $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{NO}_3)_2$ και αποτελεί μια καλή πηγή για το $\text{Co}(\text{II})$. Επειδή τα σύμπλοκα του $\text{Co}(\text{II})$ αντιδρούν πολύ γρήγορα με αντικατάσταση των υποκαταστατών τους, το πρώτο στάδιο της αντίδρασης είναι $\text{Co}(\text{OH}_2)_6^{2+} + 4\text{NH}_3 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. Έπειτα το σύμπλοκο $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3$ μπορεί να οξειδωθεί από το H_2O_2 σε ένα δεύτερο στάδιο και να δώσει το σχετικά αδρανές σύμπλοκο του $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3^+$. Το σύμπλοκα με ανθρακικούς υποκαταστάτες (συναρμοτές) είναι χρήσιμα ενδιάμεσα στη σύνθεση των ενώσεων συναρμογής. Το ανθρακικό ιόν μπορεί να

απομακρυνθεί με τη προσθήκη HCl, σχηματίζοντας διοξείδιο του άνθρακα. Τα ανθρακικά ιόντα είναι διδοντικοί υποκαταστάτες και με την απομάκρυνσή τους αφήνουν κενές δύο θέσεις συναρμογής, οι οποίες μπορεί να καταλαμβάνονται από μόρια νερού ή ιόντα χλωρίου. Γενικά το νερό δεν είναι ισχυρός υποκαταστάτης και με τη προσθήκη ιόντων όπως το X⁻ (X= F, Cl, Br), NH₃ ή NO₂⁻ μπορεί εύκολα να αντικατασταθεί.

Η σύνθεση του συμπλόκου [Co(NH₃)₅Cl]²⁺ από το σύμπλοκο [Co(NH₃)₄CO₃]⁺ λαμβάνει χώρα σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Η αντίδραση (2α) πιθανώς λαμβάνει χώρα σύμφωνα με τον παρακάτω μηχανισμό:



Η διάσπαση του δεσμού O-C στην ενδιάμεση ένωση έχει επιβεβαιωθεί από μελέτες ανταλλαγής του ισότοπου ¹⁸O. Τα επόμενα στάδια της αντίδρασης περιλαμβάνουν την αντικατάσταση του υποκαταστάτη OH₂ από το NH₃. Με τη πρώτη ματιά, οι αντιδράσεις αυτές φαίνεται να προχωρούν σύμφωνα με τους μηχανισμούς S_{N1} ή S_{N2}, ωστόσο κάτι τέτοιο δεν είναι ξεκάθαρο ακόμα.

Πειραματικό μέρος

Σύνθεση του συμπλόκου [Co(NH₃)₄CO₃]/NO₃

Διαλύστε 4 g (0.042 mol) ανθρακικό αμμώνιο (NH₄)₂CO₃ μέσα σε 12 mL απιονισμένο νερό και προσθέστε 12 mL πυκνό διάλυμα υδροξειδίου του αμμωνίου NH₄OH. Αναδεύστε καλά το διάλυμα και μεταφέρετέ το μέσα σε 6 mL υδατικού διαλύματος που περιέχει 3 g (0.0104 mol) συμπλόκου [Co(OH₂)₆](NO₃)₂. Έπειτα προσθέστε προσεχτικά 1.6 mL διαλύματος 30% H₂O₂ (**προσοχή:** το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι ισχυρό οξειδωτικό και μπορεί να προκαλέσει σοβαρά εγκαύματα στο δέρμα. Σε περίπτωση επαφής με το δέρμα ξεπλένετε με άφθονο νερό) υπό συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια μεταφέρετε το διάλυμα

σε ένα ποτήρι ζέσεως των 150 mL και συμπυκνώστε το πάνω σε μια θερμαντική εστία μέχρις τελικού όγκου ~20 mL (*προσοχή: μην αφήσετε το διάλυμα να ζεσταθεί πολύ και να βράσει*). Καθώς το διάλυμα συμπυκνώνεται, προσθέστε, σε μικρές ποσότητες, 1 g (0.01 mol) ανθρακικό αμμώνιο. Αφήστε το διάλυμα υπό συνεχή ανάδευση για μερικά λεπτά, διηθήστε το καθώς είναι ζεστό και ψύξτε το διήθημα μέσα σε ένα λουτρό πάγου. Έπειτα από μερικά λεπτά μικρά κόκκινα κρύσταλλα θα σχηματιστούν. Συλλέξτε τους κρυστάλλους με διήθηση, εκπλύνετε τους διαδοχικά με μικρές ποσότητες ψυχρού ύδατος και αλκοόλης και ξηράνετέ τους σε θερμοκρασία δωματίου. Ζυγίστε το προϊόν και υπολογίστε την απόδοση της αντίδρασης.

Σύνθεση του συμπλόκου $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

Διαλύστε 1.0 g (0.004 mol) της ένωσης $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3$ που παρασκευάσατε σε 10 mL απιονισμένο νερό και προσθέστε 1-2 mL πυκνό διάλυμα HCl. Έπειτα εξουδετερώστε προσεχτικά το διάλυμα της αντίδρασης με υδατικό διάλυμα NH_3 και προσθέστε άλλο 1 mL περίπου (*σημείωση: χρησιμοποιήστε πεχαμετρικό χαρτί για να παρακολουθήσετε τη μεταβολή στο pH του διαλύματος*). Στη συνέχεια θερμάνετε το διάλυμα για 20 min περίπου αποφεύγοντας να βράσει (*σημείωση: έντονη θέρμανση μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό του συμπλόκου $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$*). Ψύξτε το διάλυμα, προσθέστε 15 mL πυκνό διάλυμα HCl και ξαναθερμάνετε το για 20-30 min. Παρατηρήστε την αλλαγή στο χρώμα καθώς ένα από τα συναρμοσμένα μόρια νερού αντικαθίστανται. Μετά το πέρας της αντίδρασης, ψύξτε το διάλυμα στη θερμοκρασία δωματίου, και αποχύστε το υπερκείμενο υγρό. Εκπλύνετε το προϊόν με ψυχρό απιονισμένο νερό και συλλέξτε το με διήθηση υπό κενό. Εκπλύνετε τους μικρούς κόκκινους κρυστάλλους με μικρές ποσότητες ψυχρής αλκοόλης και ξηράνετέ τους στους 120 °C. (*σημείωση: τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για την έκπλυση θα πρέπει να είναι ψυχρά αρκετά ώστε να προληφθεί απώλεια του προϊόντος με επαναδιαλυτοποίηση*). Ζυγίστε το τελικό προϊόν και υπολογίστε την απόδοση της αντίδρασης. Φυλάξτε το σύμπλοκο $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ μέσα σε δοχείο για την επόμενη άσκηση.

Ερωτήσεις

1. Υπολογίστε την απόδοση της αντίδρασης παρασκευής των συμπλόκων $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3$ και $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$
2. Γράψτε την αντίδραση ισορροπίας παρασκευής του συμπλόκου $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3$

3. Στο διαχωρισμό των συμπλόκων $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ και $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ γιατί τα στερεά εκπλένονται με αλκοόλη αφού έχουν προηγουμένως εκπλυθεί με νερό;
4. Γράψτε τη δομή των ιοντικών συμπλόκων $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ και $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{NO}_3$. Πως θα μπορούσατε να διαχωρίσετε πειραματικά αυτά τα δύο σύμπλοκα;

Βιβλιογραφία

Schlessinger, G. C. *Inorg. Synth.* **1960**, 6, 173.

Buckingham, D. A.; Clark, C. R. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6171.

Basolo, F.; Johnson, R. *Coordination Chemistry*, 2nd ed., Science Reviews, 1986.

Cotton, A. F.; Wilkinson, G.; Gaus, P. L. *Basic Inorganic Chemistry*, 3th ed., John Wiley & Sons, New York, 1995.