

Príprava chloridu bis(etán-1,2-diamín)-dichloridokobaltitého – Teória

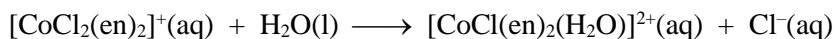
Molekuly etán-1,2-diamínu $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (etyléndiamínu, en) tvoria ako ligandy veľký počet koordinačných zlúčenín. Obyčajne uprednostňujú súčasnú koordináciu obidvoch donorových atómov dusíka k tomu istému centrálnemu atómu za vzniku chelátových komplexov. Tvoria sa tak päťčlenné cyklické útvary, ktoré sú termodynamicky pomerne stabilné. Uvedený spôsob koordinácie sa obyčajne pozoruje v komplexných zlúčeninách obsahujúcich dve alebo tri molekuly etán-1,2-diamínu. Ak koordinačná zlúčenina obsahuje len jednu molekulu etán-1,2-diamínu, je možný aj iný spôsob koordinácie, kde etán-1,2-diamín vystupuje ako mostík medzi dvoma centrálnymi atómami.

Väčšina kobaltitých komplexných zlúčenín má koordinačné číslo 6. Komplexy s etán-1,2-diamínom s homogénnou koordinačnou sférou (tri molekuly etán-1,2-diamínu) možno pripraviť vo forme optických izomérov. Komplexy s heterogénnou koordinačnou sférou sa pripravili vo forme geometrických izomérov – rovnaké ligandy môžu byť v *cis*- alebo *trans*-polohách. V prípade *cis*-izoméru sú možné dva optické izoméry. *Cis*- a *trans*-izoméry sa dajú spoľahlivo rozlíšiť pomocou elektrónových spektier (obr. 3).

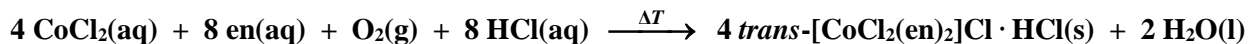
Kobaltité komplexy s etán-1,2-diamínom sa pripravujú oxidáciou kobaltnej soli vo vodnom roztoku vzdušným kyslíkom za prítomnosti ligandov, alebo sa ako oxidovadlo používa roztok peroxidu vodíka.

Príprava chloridu *trans*-bis(etán-1,2-diamín)-dichloridokobaltitého – Postup práce

Chlorid *trans*-bis(etán-1,2-diamín)-dichloridokobaltitý je tmavozelená kryštalická látka. Je veľmi dobre rozpustný vo vode a takmer nerozpustný v bežných organických rozpúšťadlách. Vo vodnom roztoku sa postupne rozkladá za vzniku akva-chlorido-bis(etán-1,2-diamín)kobaltitého až diakva-bis(etán-1,2-diamín)kobaltitého komplexu.

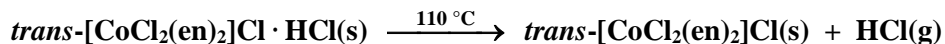


Trans-izomér chloridu bis(etán-1,2-diamín)-dichloridokobaltitého pripravíme oxidáciou vodného roztoku chloridu kobaltnatého v prítomnosti etán-1,2-diamínu vzdušným kyslíkom. Po pridaní kyseliny chlorovodíkovej, zohriatí a zahustení roztoku vzniká adičný medziprodukt zloženia *trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$.



Poznámka: Zlúčeniny, ktoré v kryštálovej mriežke viažu určitý počet molekúl rozpúšťadla, sa nazývajú *solváty*. Napr. *hydrát* (H_2O), *amoniakát* (NH_3), *hydrogenchlorát* (HCl), *peroxyhydrát* (H_2O_2) a pod. Soli vznikajúce reakciou organických zásad, napr. amínov, s kyselinou chlorovodíkovou sa niekedy triviálne označujú pojmom *hydrochlorid*. Alternatívnym názvom je *chlorhydrát* alebo dnes už archaický *muriát* odvodený od starovekého názvu pre kyselinu chlorovodíkovú – *acidum muriaticum*. Adičný medziprodukt *trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ teda nazveme "hydrogenchlorát chloridu *trans*-bis(etán-1,2-diamín)-dichloridokobaltitého".

Termickým rozkladom tuhého adičného medziproduktu pripravíme *trans*-izomér.



Úloha

Pripravte chlorid *trans*-bis(etán-1,2-diamín)-dichloridokobaltitý.

Chemikálie

- hexahydrát chloridu kobaltnatého, $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, tmavofialová kryštalická látka
- etán-1,2-diamín (etyléndiamín), $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, bezfarebná olejovitá kvapalina, $\rho = 0,898 \text{ g cm}^{-3}$
- kyselina chlorovodíková, HCl , koncentrovaná, $w(\text{HCl}) = 0,36$
- etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, vodný roztok, $w(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,96$
- dietyléter, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

★ Pokus 1

Bordovofialový hexahydrát chloridu kobaltného odštiepuje nad 110 °C kryštalovú vodu a mení sa na svetlomodrý bezvodý chlorid kobaltnatý. V prítomnosti stôp vlhkosti sa opäť ochotne hydratuje. Skúste si to! Táto jeho vlastnosť sa využíva v laboratórnej praxi k detekcii prítomnosti nežiadúcej vlhkosti (napr. v exsíkátoroch, alebo v bezvodých organických rozpúšťadlách).

Pozrite si video na https://www.youtube.com/watch?v=-0a_zi0vhaE.

★ Pokus 2

Asi si to neuvedomíme, ale etán-1,2-diamín je okrem vody jediným kvapalným reaktantom, ktorý sme počas obidvoch semestrov v laboratóriu použili. Jeho teplota topenia je len 8,5 °C, tj. pri laboratórnej teplote je kvapalný, ale zmesou ľadu a vody ho dokážeme ochladiť pod jeho teplotu topenia, čím stuhne. Skúste si to!

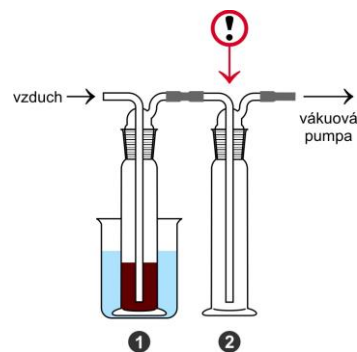
Postup

V kadičke zmiešame roztok chloridu kobaltného, ktorý sme pripravili rozpustením 5,0 g jemne rozotretého hexahydrátu chloridu kobaltného v 20 cm³ vody, s 2,8 cm³ (= 2,5 g) etán-1,2-diamínu.

Výsledný roztok prelejeme do zábrusovej premývačky. Kratšiu rúrku premývačky zapojíme na vodnú vývevu a roztok prebublávame nasávaním vzduchu asi 1 hodinu (obr. 1). Na urýchlenie oxidácie kobaltnatých katiónov na kobaltité premývačku umiestnime do kadičky s horúcou vodou. Po skončení prebublávania roztok zo zábrusovej premývačky prelejeme do kadičky, postupne za stáleho miešania k nemu pridáme 10 cm³ koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej a odparujeme na vodnom kúpeli asi na polovičný objem. Zahustený roztok ochladíme zmesou ľadu a chloridu sodného a vylúčené zelené kryštáliky adičného medziproduktu *trans*-[CoCl₂(en)₂]Cl · HCl odfiltrujeme (fritovým alebo Büchnerovým lievikom) od fialového roztoku. Kryštáliky premyjeme etanolom, dietyléterom a vysušíme v prúde vzduchu.

Adičný medziprodukt *trans*-[CoCl₂(en)₂]Cl · HCl dáme v tenkej vrstve na odparovaciu misku a ohrievame ju nad keramickou sieťkou nad kahanom pri teplote 110 – 125 °C asi pol hodiny. Viazaný chlorovodík sa uvoľní, čím získame zelený kryštalický prášok chloridu *trans*-bis(etán-1,2-diamín)-dichloridokobaltitého.

Poznámka: Keďže objem etán-1,2-diamínu bol vypočítaný pre laboratórnu teplotu, mal by sa tento objem pri laboratórnej teplote aj odmerať. Pri vyššej teplote by sme totiž do reakčnej sústavy pridali menej etán-1,2-diamínu ako vyžaduje stechiometria, čím by bol negatívne ovplyvnený výťažok produktu. Pri nižšej teplote, naopak, by bolo množstvo etán-1,2-diamínu väčšie, čo by mohlo viesť k vzniku komplexu [Co(en)₃]Cl₃ obsahujúceho tri koordinované molekuly etán-1,2-diamínu. Menej pohodlné, ale oveľa presnejšie je preto odváženie kvapalného etán-1,2-diamínu, keďže hmotnosť od teploty nezávisí.



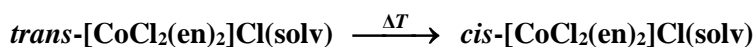
Obr. 1 Aparatúra na prípravu chloridu *trans*-bis(etán-1,2-diamín)-dichloridokobaltitého.

- 1 – reaktor ohrievaný horúcou vodou
2 – poistná nádoba

Príprava chloridu *cis*-bis(etán-1,2-diamín)-dichloridokobaltitého – Postup práce

Chlorid *cis*-bis(etán-1,2-diamín)-dichloridokobaltitý je fialová kryštalická látka. Tvar kryštálov a odtieň fialovej farby závisí od spôsobu prípravy. Podobne ako *trans*-izomér je veľmi dobre rozpustný vo vode a takmer nerozpustný v bežných organických rozpúšťadlách. Vo vodnom roztoku sa postupne rozkladá za tvorby až diakva-bis(etán-1,2-diamín)kobaltitého komplexu. V sušenom metanole sa izomerizuje na *trans*-izomér.

Viacere postupy prípravy chloridu *cis*-bis(etán-1,2-diamín)-dichloridokobaltitého sú založené na postupnej izomerizácii *trans*-izoméru rozpusteného v polárnom rozpúšťadle pri zvýšenej teplote.



O tom, či izomerizácia prebehla kvantitatívne, sa dá presvedčiť rôznymi fyzikálnymi metódami, napr. zmeraním elektrónových spektier obidvoch izomérov.

Chlorid *cis*-bis(etán-1,2-diamín)-dichloridokobaltitý môže byť pripravený vo forme dvoch optických izomérov. Látka pripravená postupnou izomerizáciou je vždy zmesou optických izomérov. Príprava *cis*-izoméru vo forme opticky aktívnej čistej látky je náročnejšia a vyžaduje použitie špeciálnej separačnej techniky.

Úloha

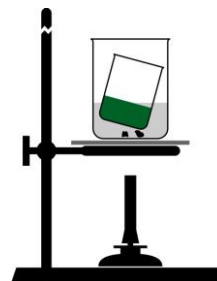
Pripravte chlorid *cis*-bis(etán-1,2-diamín)-dichloridokobaltitý.

Chemikálie

- chlorid *trans*-bis(etán-1,2-diamín)-dichloridokobaltitý, $trans\text{-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$
- etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, vodný roztok, $w(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,96$
- dietyléter, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

Postup

V malej kadičke rozpustíme 2,0 g chloridu *trans*-bis(etán-1,2-diamín)-dichloridokobaltitého v 5 cm^3 vody. Roztok necháme 5 – 10 minút postáť. Kadičku s roztokom dáme potom do vopred vyhriateho vodného kúpeľa (obr. 2). Roztok, ktorý zmenil farbu zo zelenej na fialovú, odparíme takmer na polovicu objemu a ochladíme zmesou ľadu a chloridu sodného. Fialové kryštáliky odsajeme fritovým lievikom, premyjeme malým množstvom studeného etanolu a dietyléteru. Produkt presušíme najprv vzduchom na frite a dosušíme v exsikátore.

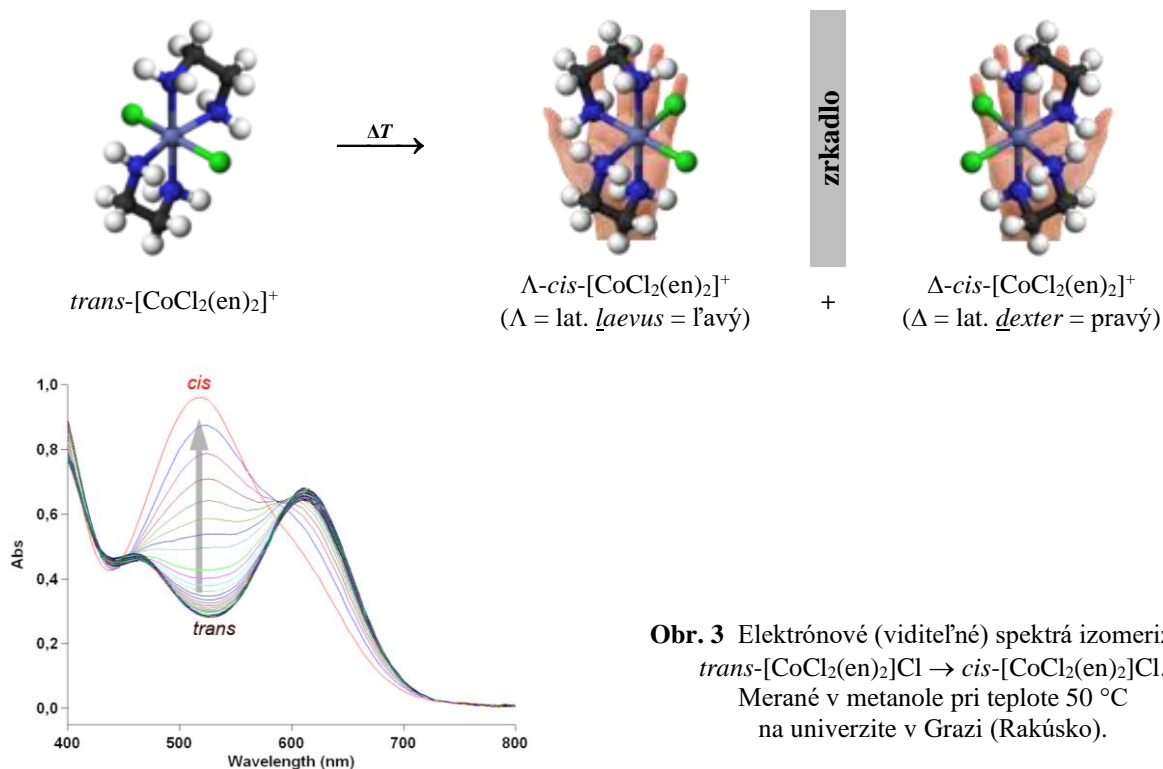


Obr. 2 Aparatúra na prípravu chloridu *cis*-bis(etán-1,2-diamín)-dichloridokobaltitého.

Poznámka o izomérii pripravovaných komplexov

Pri oktaédrickom komplexnom katióne $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ rozlišujeme dva geometrické izoméry. V $trans\text{-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ sú chloridové anióny koordinované v „opačných“ polohách, tj. uhol $\text{Cl}-\text{Co}-\text{Cl}$ je 180° , zatiaľ čo v $cis\text{-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ sú chloridové anióny koordinované „vedľa seba“, tj. uhol $\text{Cl}-\text{Co}-\text{Cl}$ je $\approx 90^\circ$. Pretože spôsob priestorového rozloženia atómov a väzieb je v *cis*- a *trans*-izomérech rôzny, majú *cis*- a *trans*-izoméry rôzne fyzikálne a chemické vlastnosti.

V *cis*-izomérech existujú dokonca dva spôsoby ako obsadiť zostávajúce štyri koordinačné miesta dvoma molekulami etán-1,2-diamínu, preto rozlišujeme dva optické izoméry (enantioméry) *cis*-izoméru, označované $\Lambda\text{-}cis\text{-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ a $\Delta\text{-}cis\text{-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$. Keďže tieto dva enantioméry sú navzájom zrkadlovými obrazmi, majú aj úplne rovnaké fyzikálne a chemické vlastnosti. Preto ak v chemickej rovnici píšeme, že vzniká *cis*-izomér, máme na mysli, že vzniká zmes rovnakých množstiev oboch jeho enantiomérov, lebo práve vďaka ich rovnakým vlastnostiam štatisticky nemôže vzniknúť viac jedného ako druhého. Takúto zmes enantiomérov nazývame racemická zmes (racemát).



Obr. 3 Elektronové (viditeľné) spektrá izomerizácie $trans\text{-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl} \rightarrow cis\text{-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$. Merané v metanole pri teplote 50°C na univerzite v Grazi (Rakúsko).