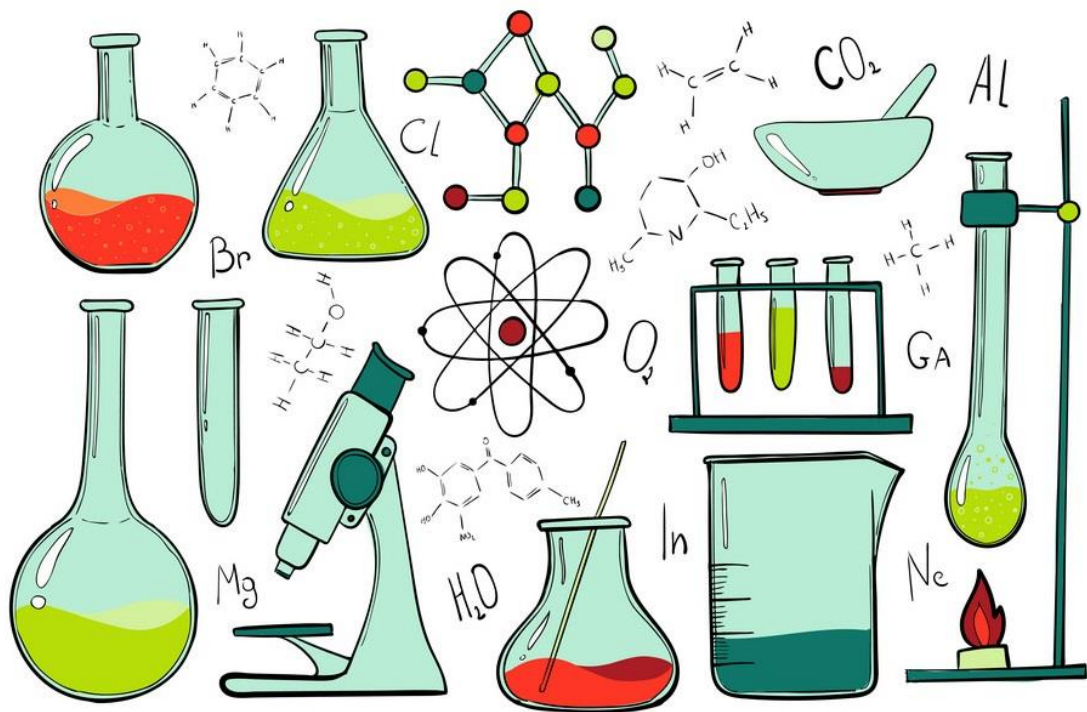


دستورکار آزمایشگاه شیمی معدنی ۲



گردآوری و تنظیم: مریم درخشانی

دکتر محسن گلبن حقیقی

دکتر فرزانه روحانی

فهرست آزمایش‌ها:

۱. بررسی ایزومری اتصال در کمپلکس‌های معدنی
۲. بررسی ایزومری هندسی در کمپلکس‌های معدنی
۳. تهیه و مطالعه طیف‌های الکترونی کمپلکس‌های نیکل (II)
۴. تهیه، شناسایی و بررسی خواص یک چارچوب فلزی-آلی (MOF)
۵. بررسی سینتیکی واکنش جایگزینی لیگاند در کمپلکس‌های معدنی
۶. مشاهده و بررسی فرآیند فوتولومینسانس و تراپولومینسانس در ترکیبات معدنی و آلی

برنامه زمانی انجام آزمایش‌ها و تحویل گزارشکارها

زمان تحویل گزارشکار	برنامه‌ها و موضوعات	تاریخ	زمانبندی
	- انجام بخش اول آزمایش شماره ۱ - تحویل نمونه‌های آزمایش شماره ۱ به مسئول آزمایشگاه جهت ثبت طیف‌های UV-Vis و IR - انجام بخش دوم آزمایش شماره ۱ - تحویل نمونه‌های بخش دوم آزمایش شماره ۱ به مسئول آزمایشگاه جهت ثبت طیف‌های UV-Vis و IR		جلسه اول:
تحویل گزارشکار آزمایش شماره ۱	- انجام آزمایش شماره ۲ - تحویل نمونه‌های آزمایش شماره ۲ به مسئول آزمایشگاه جهت ثبت طیف‌های UV-Vis و IR		جلسه دوم:
تحویل گزارشکار آزمایش شماره ۲	- انجام آزمایش شماره ۳ - مراجعه به آزمایشگاه تجزیه دستگاهی و ثبت طیف UV-Vis و IR محصولات آزمایش		جلسه سوم:
تحویل گزارشکار آزمایش شماره ۳	- انجام بخش اول آزمایش شماره ۵ - تحویل نمونه آزمایش شماره ۵ به مسئول آزمایشگاه جهت ثبت پراش XRD و طیف FT-IR - انجام بخش دوم آزمایش شماره ۵ - مراجعه به آزمایشگاه تجزیه دستگاهی و ثبت طیف UV-Vis نمونه‌های آزمایش		جلسه چهارم:
تحویل گزارشکار آزمایش شماره ۴	- انجام آزمایش شماره ۵ و ثبت هم‌زمان طیف‌های UV-Vis محصولات آزمایش		جلسه پنجم:
تحویل گزارشکار آزمایش شماره ۵	- انجام آزمایش شماره ۶		جلسه ششم:
تحویل گزارشکار آزمایش شماره ۶	- بررسی خواص لومینسانس محصول آزمایش شماره ۶ - تحویل نمونه آزمایش شماره ۶ به مسئول آزمایشگاه جهت ثبت طیف IR		جلسه ششم:

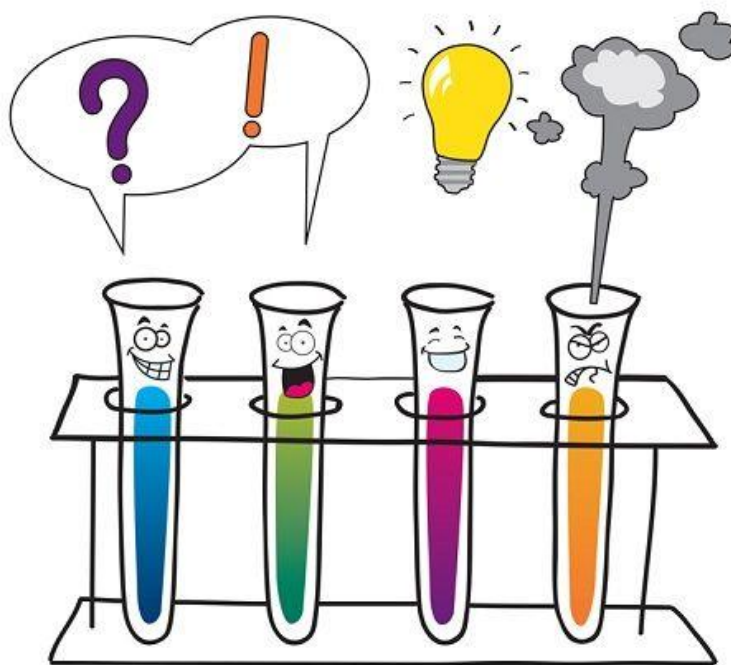
گزارشکار شما باید شامل موارد زیر باشد:

مقدمه: در مقدمه به طور خلاصه هدف از انجام آزمایش، پیشینه و/یا نظریه‌های مهم مربوط به آزمایش را شرح دهید. همچنین می‌توانید به اهمیت آزمایش و کاربرد مواد تهیه شده در آن نیز اشاره کنید.

بخش تجربی (مشاهدات تجربی / بحث و نتیجه‌گیری): برای هر آزمایش در هر مرحله به دقت و با جزئیات مشاهدات تجربی خود را یادداشت و سعی کنید با جست و جو در منابع، علت علمی این مشاهدات را با نوشتن معادلات شیمیایی مربوطه توضیح دهید. توجه داشته باشید که پاسخ بسیاری از سوالات را می‌توانید با مطالعه مراجعی که در انتهای هر آزمایش آورده شده بدست آورید.

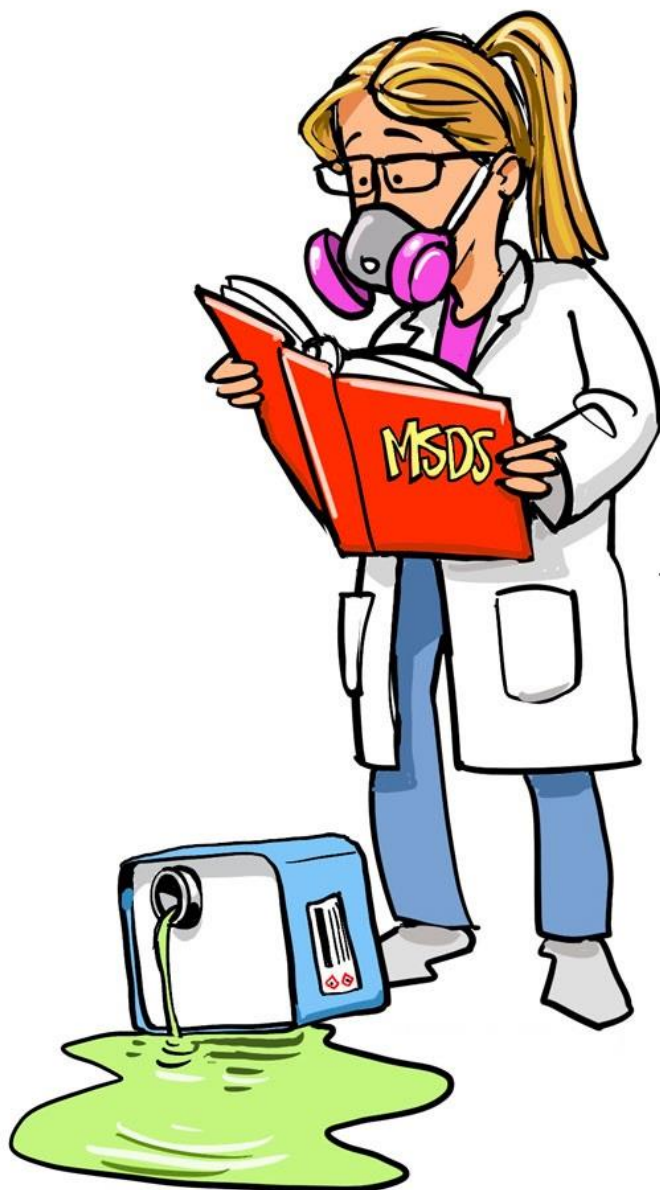
ضمائم: اطلاعات مربوط به ایمنی مواد مورد استفاده در هر آزمایش را به طور خلاصه و در یک صفحه نوشته و به این بخش از گزارشکار خود پیوست نمایید. همینطور اگر اطلاعات جذاب و مفیدی در مورد هر بخش از آزمایش یافته‌اید می‌توانید در این بخش از گزارشکار در مورد آن توضیح دهید.

مراجع: لازم است در این بخش منابع مورد استفاده در تهیه گزارشکار همچون کتب، مقالات علمی و سایت‌های معتبر علمی را گزارش نمایید.



مطالعه برگه ایمنی مواد^۱ شیمیایی:

شما موظف هستید قبل از انجام هر آزمایش اطلاعات مربوط به برگه ایمنی مواد شیمیایی مورد استفاده در آن آزمایش را مطالعه و خلاصه‌ای از این اطلاعات تهیه نمایید تا آمادگی و اطلاعات لازم برای کار با این مواد را کسب کنید.



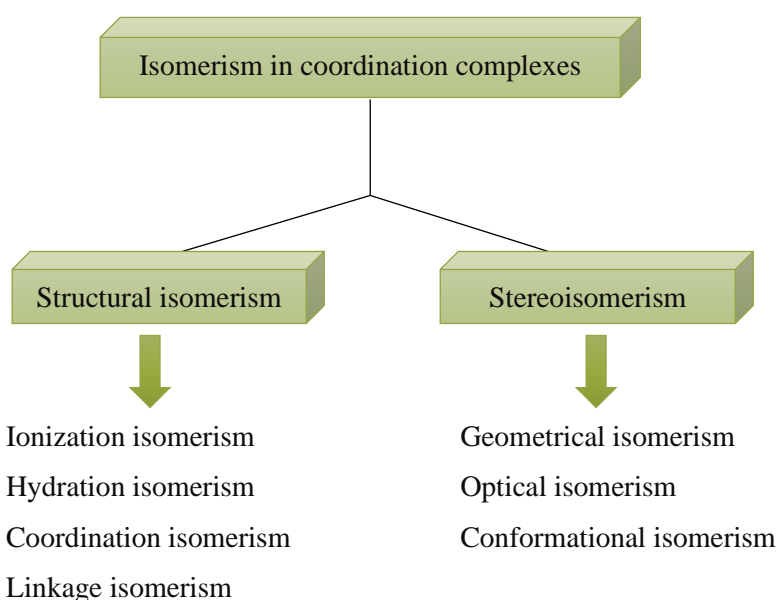
^۱ material safety data sheet (MSDS)

بررسی ایزومری اتصال در کمپلکس‌های معدنی

پیش‌زمینه علمی:

انواع ایزومری در کمپلکس‌های معدنی:

در شیمی معدنی نسبت به شیمی آلی انواع گسترده‌تری از ایزومرها وجود دارند. انواع ایزومرها در شیمی معدنی به دو دسته کلی ایزومری ساختاری و ایزومری فضایی تقسیم می‌شوند. در ایزومری ساختاری، مولکول‌ها فرمول تجربی یکسانی دارند اما نحوه اتصال اتم به اتم در آنها متفاوت است. در ایزومری فضایی، فرمول تجربی و نحوه اتصال اتم به اتم مولکول‌ها یکسان است، اما نحوه آرایش اتم‌هایشان در سه بعد فضا متفاوت است.



طبقه بندی انواع ایزومری در کمپلکس‌های معدنی [۱].

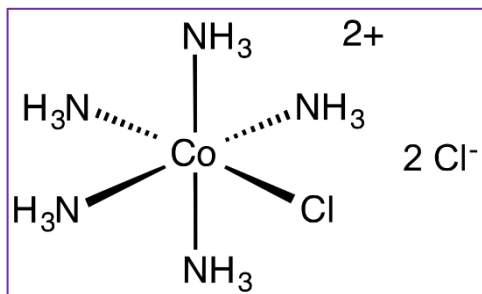
در این آزمایش ایزومری اتصال در کمپلکس‌های معدنی بررسی خواهد شد. ایزومری اتصال نوعی از ایزومری ساختاری است و زمانی ایجاد می‌شود که یک لیگاند دوسردندانه‌ای نظیر SCN^- و NO_2^- بتواند از دو سر مختلف به فلز مرکزی متصل شود. لیگاندی که در این آزمایش باعث تشکیل ایزومری اتصال می‌شود، NO_2^- است که از سر O یا N به فلز مرکزی متصل می‌شود. وقتی این لیگاند از سر نیتروژن متصل شود، «نیترو» و زمانی که از سر اکسیژن متصل می‌شود، «نیتريتو» نام می‌گیرد. بر همین اساس، دو کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ و $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ در این آزمایش سنتز خواهند شد.



این کمپلکس‌ها به عنوان اولین نمونه‌ی این ایزومری توسط یورگنسن که با ورنر هم‌عصر بود ارائه شد. یورگنسن و ورنر توافق کردند که تفاوت بین این دو ایزومر به نحوه اتصال گروه NO_2 به کبالت مربوط می‌شود. بر اساس رنگ ترکیبات مشابه، ساختار Co-NO_2 را به ایزومر زرد و ساختار Co-ONO را به ایزومر قرمز منتسب کردند. مثلاً، هر دو کمپلکس هگزا آمین و تریس (اتیلن دی آمین) کبالت که (که مطمئناً دارای پیوند Co-N است) زرد رنگ هستند و کمپلکس‌های آکوا پنتا آمین که حاوی یک اتم اکسیژن و پنج اتم نیتروژن در فضای کئوردیناسیون فلز کبالت هستند، رنگ قرمز دارند. بدین ترتیب، خیلی پیش از مطرح شدن توضیح الکترونی طیف‌ها و اطلاعات کریستالوگرافی این ترکیبات، انتساب صحیح ساختار بر اساس رنگ انجام پذیرفت. کمپلکس قرمز از کمپلکس زرد پایداری کمتری دارد و بر اثر ماندن و یا به طور سریعتر، با حرارت دادن یا افزودن هیدروکلریک اسید به محلولی از آن و یا در اثر تابش نور UV، به کمپلکس زرد رنگ تبدیل می‌شود. مورمان و تاوبه با انجام آزمایشاتی نشان دادند که تشکیل کمپلکس نیتريتو از کمپلکس نیترو از طریق یک نوآرایی درون مولکولی صورت می‌پذیرد.

بخش اول آزمایش:

تهیه کمپلکس کلرو پنتا آمین کبالت(III) کلراید $([\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2)$:



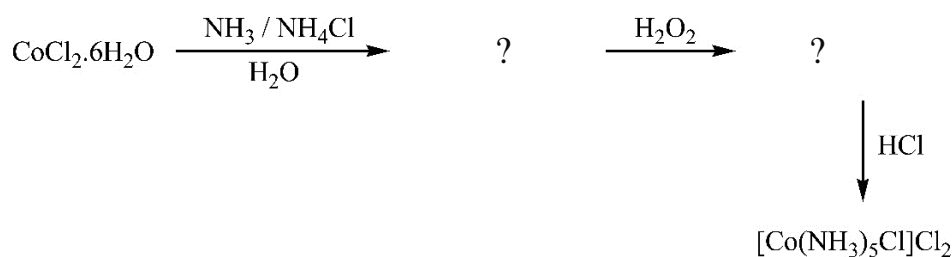
مشاهدات خود در هر مرحله از آزمایش را به دقت ثبت کنید.

- (۱) در زیر هود در یک ارلن ۱۵۰ میلی‌لیتری، ۱/۵ گرم نمک آمونیوم کلرید (NH_4Cl) را در ۱۰ میلی‌لیتر آمونیاک غلیظ حل کنید.
- (۲) در حالی که محلول به شدت با مگنت هم می‌خورد، ۳ گرم نمک کلرید کبالت ۶ آبه ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) را در سه بخش به آن اضافه کنید. بطوریکه مطمئن باشید قبل از اضافه کردن بخش بعدی نمک کبالت، نمک اضافه شده قبلی کاملاً حل شده و واکنش داده است. در این مرحله در محلول، رسوب قهوه‌ای رنگی با آزاد سازی گرما تشکیل می‌شود.
- (۳) به این محلول گرم حاوی رسوب، با احتیاط و قطره قطره ۳ میلی‌لیتر آب اکسیژنه (H_2O_2) ۳۰٪ را در حال هم خوردن اضافه کنید. این مرحله شامل یک واکنش گرمازاست و محلول قرمز تیره تشکیل می‌شود. (البته گاهی رنگ محلول قهوه‌ای به نظر می‌رسد).
- (۴) محلول را در حمام آب یخ سرد کنید، سپس به آرامی ۱۰ میلی‌لیتر HCl غلیظ به منظور تشکیل کره کئوردیناسیونی خارجی به آن اضافه کنید.
- (۵) مخلوط واکنش را به آرامی و در حال هم خوردن در حمام آب 85°C حرارت دهید تا رسوبات بنفش رنگ محصول (معمولاً بعد از ۳۰-۲۰ دقیقه) از محلول سبز-آبی تشکیل شود. اجازه ندهید محلول بجوشد. محلول رویی بعد از کامل شدن واکنش به رنگ آبی تیره در می‌آید (برای اینکه این رنگ را ببینید، اجازه دهید مخلوط چند ثانیه ته نشین شود).

۶) ارلن را تا دمای محیط سرد کنید، رسوبات $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ را به وسیله قیف بوختر صاف کنید. رسوبات را چند بار با آب سرد بشویید، سپس قبل از خشک کردن محصول با مقدار کمی استون نیز شست و شو را کامل کنید. محصول باید کاملاً خشک باشد. اگر هنوز مرطوب است نمونه را با استون روی قیف بوختر دوباره شست و شو دهید تا کاملاً عاری از آب شود. در نهایت جرم نمونه را ثبت کنید.

سوالات:

۱. با توجه به مراحل انجام آزمایش معادلات زیر را کامل کنید.



- در مرحله اول یک واکنش جایگزینی لیگاند اتفاق می‌افتد، چرا در این مرحله برای جایگزینی لیگاند از مخلوط $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ استفاده می‌شود؟
 - در مرحله دوم Co^{2+} به Co^{3+} اکسید خواهد شد. نیم واکنش‌های اکسایش کاهش مربوطه را بنویسید.
 - معادله کلی واکنش را نوشته و از طریق آن راندمان واکنش را محاسبه نمایید.
۲. چرا از ابتدا برای تهیه $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ از نمک Co^{3+} استفاده نشد؟ دلیل استفاده از نمک Co^{2+} و سپس اکسید آن به Co^{3+} چیست؟
۳. چرا در واکنش تهیه $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ دو و یا سه اتم کلر جایگزین نمی‌شود؟

بخش دوم آزمایش:

در این بخش کمپلکس سنتز شده در بخش اول به عنوان پیش‌ماده برای تهیه دو ایزومر $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ و $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ مورد استفاده قرار خواهد گرفت.

مشاهدات خود در هر مرحله از آزمایش را به دقت ثبت کنید.

تهیه کمپلکس نیتريتو پنتا آمین کبالت (III) کلراید $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$:

- ۱) ۰/۵ گرم کلرو پنتا آمین کبالت (III) سنتز شده در آزمایش قبل را در ۱/۲۵ میلی لیتر آمونیاک غلیظ و ۲۰ میلی لیتر آب مقطر در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری حل کنید. (در صورت لزوم برای حل شدن از حمام آب ۹۰-۸۵ درجه سانتی-گراد استفاده کنید). رنگ محلول را یادداشت کنید.
- ۲) محلول را صاف کرده و با کمک حمام آب سرد دمای آن را تا ۱۰ درجه سانتی-گراد سرد کنید. (برای این کار یک بشر ۲۵۰ برداشته و تا نیمه درون آن آب بریزید. سپس با چند قطعه یخ و با استفاده از دماسنج دمای محلول را به ۱۰

- درجه برسانید) pH محلول را اندازه بگیرید. در ادامه با قطره قطره اضافه کردن HCl ۲ مولار و همراه با هم زدن pH آن را به خنثی برسانید (تقریباً ۲ میلی لیتر اسید نیاز است).
- ۳) حال به عنوان منبع لیگاند ۰/۵ گرم سدیم نیتريت (NaNO₂) را در محلول سرد حل کنید و به دنبال آن ۰/۵ میلی لیتر HCl ۶ مولار به آن اضافه کنید. مشاهدات تجربی خود را یادداشت نمایید.
- ۴) محلول را به مدت یک ساعت در حمام یخ قرار داده تا بلورهای قرمز رنگ محصول تشکیل شوند. این بلورها را با قیف بوختر صاف کنید و با آب یخ و الکل شست و شو دهید.

تهیه کمپلکس نیترو پنتا آمین کبالت (III) کلراید ([Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂):

- ۱) ۰/۷۵ گرم کلرو پنتا آمین کبالت (III) در یک بشر ۵۰ میلی لیتر در ۳۰ میلی لیتر آمونیاک ۲ مولار در حمام آب ۹۰-۸۵ درجه سانتی گراد حل کنید. pH محلول را اندازه بگیرید.
- ۲) حال محتویات بشر را سرد کرده و با HCl ۲ مولار آن را اسیدی کنید و pH را به ۴ برسانید (تقریباً ۵۰ میلی لیتر اسید نیاز است).
- ۳) به عنوان منبع لیگاند ۱ گرم سدیم نیتريت (NaNO₂) را به بشر اضافه کنید و در دمای ۹۰-۸۵ درجه سانتی گراد حرارت دهید تا زمانی که رسوب قرمز رنگی ابتدا تشکیل و سپس حل شود. (حدود ۱۰ دقیقه طول می کشد)
- ۴) محلول را سرد کنید و با دقت ۱۰ میلی لیتر HCl غلیظ در حال هم خوردن اضافه کنید.
- ۵) حال ترکیب حاصل را در حمام یخ قرار دهید تا بلورهای قهوه‌ای- نارنجی محصول تشکیل شوند.
- ۶) در نهایت این بلورها را با قیف بوختر صاف کنید و با آب یخ و الکل شست و شو دهید.

شناسایی:

- طیف UV-Vis هر سه ماده را در آب ثبت کنید. طیف کمپلکس [Co(NH₃)₅ONO]Cl را در آب سرد و به سرعت ثبت کنید زیرا این کمپلکس در دمای محیط به ایزومر دیگر خود تبدیل می شود. از آنجایی که جذب در ناحیه فرابنفش بسیار شدیدتر خواهد شد لازم است که برای ثبت پیکها در این ناحیه نمونه را ده تا صد برابر رقیق کنید.
- طیف IR هر سه ماده را ثبت کنید. از نمونه تازه سنتز شده ایزومر [Co(NH₃)₅ONO]Cl استفاده نمایید.

سوالات:

۱. پیکهای موجود در طیف UV-Vis هر سه ماده را شناسایی و اطلاعات آن را با جدول موجود در ضمیمه مقایسه کنید.
۲. چرا طول موجهای جذب در کمپلکس نیترو کمتر از نیتريتو است؟ چرا شدت جذب در کمپلکس نیتريتو کمتر و پیکهای آن در مقایسه با کمپلکس نیترو پهن تر هستند؟
۳. طیف IR هر سه کمپلکس را با کمک مراجع ۵-۸ و جدول موجود در ضمیمه تفسیر نمایید و توضیح دهید چطور می توان با استفاده از طیف IR، دو ایزومر را از یکدیگر شناسایی کرد؟
۴. مکانیزم تشکیل کمپلکس نیترو را با نوشتن معادلات شیمیایی مربوطه شرح دهید؟ رسوب قرمز رنگی که در مرحله ۳ سنتز، ابتدا تشکیل و سپس حل می شود، چیست؟