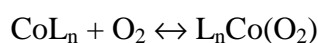


## II. Oxigén megkötése kobalt(II) komplex segítségével

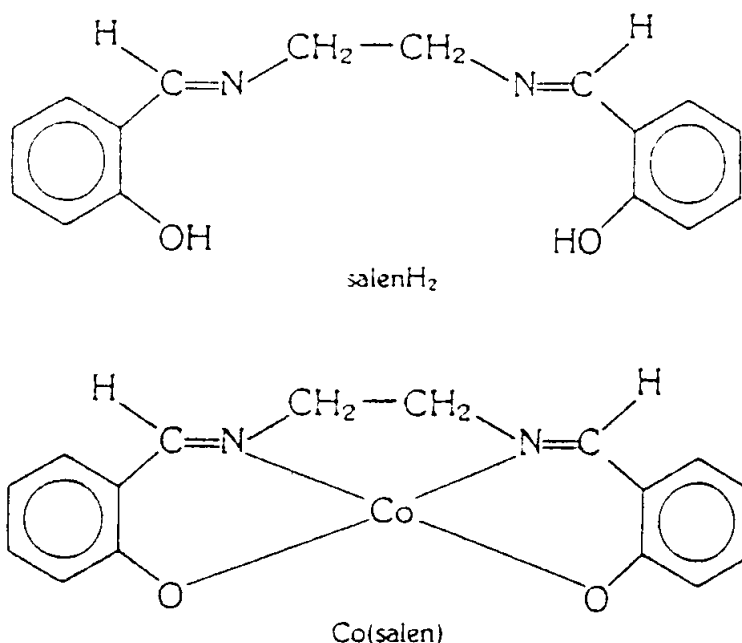
### 1. BEVEZETÉS

A biológiai rendszerek természetes oxigénszállító és -tároló fehérjéi olyan átmenetifém-komplexek, amelyek molekuláris oxigént reverzibilisen képesek megkötni. Ilyen vegyületei ismeretesek például a vasnak (mioglobinnak, hemoglobinnak), a réznek (hemocianinnak) és a vanádiumnak (hemovanadinnak). Számos egyszerűbb koordinációs vegyület is rendelkezik oxigénmegkötő képességgel, ezeket mint modellvegyületeket részletesen tanulmányozták. Az előadáson megismert *Vaska* vegyület,  $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ , is oxigénszállító rendszer, amely ligandumként molekuláris oxigént képes megkötni. Az  $\text{L}_4\text{IrO}_2$  (L = ligandum) molekulában az  $\text{IrO}_2$  molekularészlet trigonális elrendezésű, mindkét oxigénatom egyenlő távolságban helyezkedik el a központi fématomtól és az  $\text{r}(\text{O}-\text{O})$  kötés hosszabb, mint az  $\text{O}_2$  molekulában. A legrészletesebben tanulmányozott rendszerek egy csoportját a kobalt(II) komplexek szolgáltatják. A vizsgálatok során a kobalt(II)-dioxigén komplexekben kétféle kötéstípust azonosítottak, az alábbiak szerint:



Tehát a  $\text{Co}/\text{O}_2$  arány 1:1, vagy 2:1, amely függ a ligandumtól, a hőmérséklettől és az oldószertől.

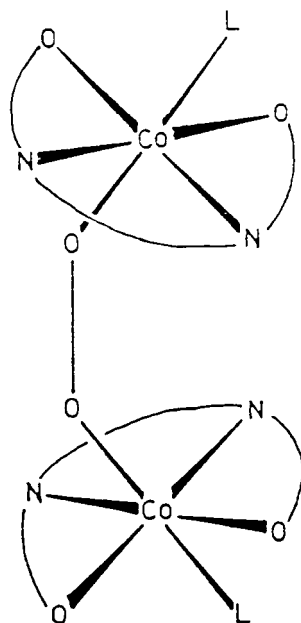
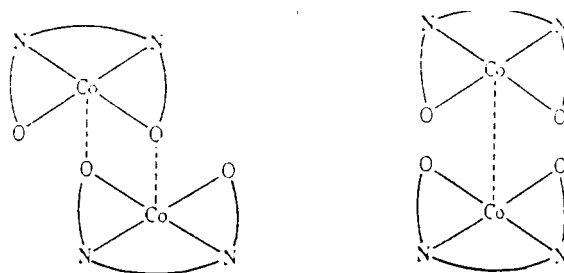
Az egyik régóta ismert kobalt(II)-tartalmú oxigénszállító a  $\text{Co}(\text{salen})$ , amely az N,N'-bisz(szalicilaldehid)etilén-diimin ( $\text{salenH}_2$ ) Co(II) komplexe.



II./1. ábra A  $\text{salenH}_2$  és  $\text{Co}(\text{salen})$  szerkezeti képlete

Az előállítástól függően a  $\text{Co}(\text{salen})$ -nek szilárd fázisban kétféle szerkezete lehet: a barna színű módosulat képes oxigén felvételére, míg a sötétvörös módosulat inaktív. Az inaktív forma dimer egységekből áll, amelyben az egyik  $\text{Co}(\text{salen})$  molekulában a kobaltatom kölcsönhatásba lép a másik molekula oxigénatomjával. Az aktív forma szintén dimer egységeket tartalmaz, de ebben az esetben az egyik kobaltatom közvetlenül a másik felett helyezkedik el (lásd a II./2. ábrát). Ez a forma szobahőfokon abszorbeálja, magasabb hőmérsékleten leadja az oxigént.

## Szervetlen, fémorganikus és katalízis gyakorlatok



II./2. ábra A Co(salen) inaktív és aktív formája, valamint az oxigén adduktum szerkezete

### 2. ELVÉGZENDŐ FELADATOK

A gyakorlat első lépéseként a salenH<sub>2</sub> szerves ligandum előállítása a cél; ezt követi a Co(salen) szintézise, amely kristályos kobalt(II)-acetát és salenH<sub>2</sub> közötti reakció során keletkezik. Végül a komplex oxigénfelvételének tanulmányozására kerül sor.

A teljes gyakorlat 6 óra alatt elvégezhető.

### 3. KÍSÉRLETI BERENDEZÉS

- **salenH<sub>2</sub> előállítása:** fűthető mágneses keverő, vízfürdő, 10 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer lombik, mágneses keverőbetét, jéges fürdő, üvegszűrő, porcelán tál.
- **Co(salen) előállítása:** fűthető mágneses keverő, mágneses keverőbetét, vízfürdő, 25 cm<sup>3</sup>-es, kétnyakú, csiszolatos gömblombik, csepegtetőtölcsér (nyomáskiegyenlítő oldalszárral), visszafolyós hűtő, T-csatlakozás, paraffinolajos buborékszámológó (szembekapcsolt gázmosók), nitrogén palack, üvegszűrő, vákuum-exszikkátor.
- **az oxigénfelvétel tanulmányozása:** mérőhenger, 2x18 cm-es (átmérő x hosszúság), oldalszárral és gumidugóval ellátott kémcső, 1x7,5 cm-es kémcső, gázbüretta, csipesz, műanyagcső.

#### 4. FELHASZNÁLT ANYAGOK – BALESETVÉDELMI TUDNIVALÓK

anyag	móltóm.	$\rho$ (gcm <sup>-3</sup> )	op., fp (°C)	felhasznált (mmol)	bemérendő (g, cm <sup>3</sup> )	R kódok	S kódok
szalicil-aldehid	122.12	1,146	197°C (fp)	4,09	500 mg	20/21/22-36/37/38	26-36
etilén-diamin	60,1	0,899	118°C (fp)	2,00	120 mg	10-21/22-34-43	9-26-36/37/39-45
kobalt(II)-acetát•4H <sub>2</sub> O	249.09			0,80	200 mg	45-46-20/21/22-43-36/37/38	53-45-26-36/37/39-22
dimetil-szulfoxid	78.13	1,101	189°C (fp)		5 cm <sup>3</sup>	36/37/38	26-36-23

#### 5. A GYAKORLAT MENETE

##### A: SalenH<sub>2</sub> előállítása

Helyezzünk 5,0 cm<sup>3</sup> 95 %-os etil-alkoholt és egy mágneses keverőbetétet a 10 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer lombikba. A lombikot helyezzük vízfürdőbe és tegyük az egész berendezést fűthető mágneses keverőre. Melegítsük forrásig az etilalkoholt, és keverés közben adjunk hozzá 450 µl (4,09 mmol) szalicilaldehidet. Ezután a forrásban levő oldathoz adjunk 140 µl (2,00 mmol) etilén-diamint. Kevertessük az oldatot 3-4 percig és hűtsük le jeges vízben. A kiváló sárga kristályokat szűrjük le, a terméket mossuk 2 csepp etilalkohollal, és porcelán tálon szárítsuk meg. Mérjük meg a termék olvadáspontját és számítsuk ki a kitermelést.

##### B: Co(salen) előállítása

A 25 cm<sup>3</sup>-es, kétnyakú, csiszolatos gömblombikba helyezzünk 230 mg (0,86 mmol) salenH<sub>2</sub>-t és tegyük bele mágneses keverőbetétet. A csiszolatokhoz csatlakoztassunk nyomáskiegyenlítő szárral ellátott csepegtetőtölcsért, illetve visszafolyós hűtőt; az utóbbi tetejére helyezzük a T-csatlakozást, amelyen keresztül a rendszer nitrogénnel átöblíthető. A kísérleti berendezés után a nitrogén elvezetés útjába buborékszámolás végett iktassunk szembekapcsolt paraffinolajos gázmosókat. A lombikot helyezzük vízfürdőbe, amelyet fűthető mágneses keverővel melegítünk. Csepegtetőtölcséren keresztül töltsünk a lombikba 12 cm<sup>3</sup> 95 %-os etanolt, majd folyamatos N<sub>2</sub> áramlás mellett (kb. 1 buborék/s) kevertessük az oldatot, és a vízfürdőt melegítsük 70 – 80 °C-ra.

1,5 cm<sup>3</sup> desztillált víz és 200 mg (0,86 mmol) kristályvizes kobalt-acetát felhasználásával készítsünk oldatot egy 10 cm<sup>3</sup>-es főzőpohárban. Az így készült oldatot csepegtetőtölcséren keresztül csepegtessük a lombikban levő salenH<sub>2</sub> oldathoz. Először barna, zselatinszerű anyag képződik, amely 1 óra melegítés és keverés után élénkpiros csapadékká alakul.

A melegítés és N<sub>2</sub> bevezetés megszüntetése után a lombikot helyezzük hideg vízbe. A terméket szűrjük le üvegszűrőn, mossuk néhány csepp vízzel, majd 95 %-os etanollal. A terméket vákuum-exszikkátorban szárítjuk, ezt követően meghatározzuk a kitermelést.

##### C: Az oxigénfelvétel tanulmányozása

Tegyük 50-100 mg Co(salen)-t a 2x18 cm-es oldalszáras kémcsőbe. Mérőhengerrel mérjük be 5 cm<sup>3</sup> dimetil-szulfoxidot (DMSO) egy 25 cm<sup>3</sup>-es főzőpohárba és átbuborékolatással telítsük oxigén gázzal. A kis kémcsövet töltsük meg oxigénnel telített DMSO-dal és csipesszel óvatosan helyezzük bele a nagykémcsőbe. Gondosan ügyeljünk arra, hogy a DMSO ne lötyögjön ki a kis kémcsőből! A gázbürettát műanyag csővel csatlakoztassuk a nagy kémcső oldalszárához. Több percig öblítsük át oxigénnel a rendszert a nagy kémcső nyílásán keresztül, majd zárjuk le gumidugóval. Állítsunk be azonos vízszintet a gázbürettában és a nívóedényben, jegezzük fel a vízszint magasságát a gázbürettában. A nagy kémcsövet óvatosan fordítsuk el úgy, hogy a kis kémcsőből kifolyó DMSO érintkezésbe kerüljön a nagy kémcső alján levő Co(salen)-nel. Az így létrejövő oldat az oxigént

## Szervetlen, fémorganikus és katalízis gyakorlatok

megköti, ennek következtében a gázbürettában megemelkedik a folyadékszint. Óvatosan rázogassuk a nagy kémcsövet addig, amíg a gázbürettában a folyadékszint megállapodik. Ez a művelet 20 percnél nem vesz több időt igénybe. Ismét állítsunk be azonos folyadékszintet a gázbürettában és a nívóedényben és jegyezzük fel a vízszint számszerű értékét a gázbürettában.

A térfogatcsökkenésből számítsuk ki a Co(salen) által megkötött O<sub>2</sub> molszámát. (A számításnál vegyük figyelembe a vízgőz adott hőmérsékleten mutatott gőznyomását.)

### **D: Az oxigén-addukt és kloroform reakciója**

A C) lépésben előállított barna anyagot tegyük centrifugacsőbe, tömörítsük centrifugálással és öntsük le a tiszta folyadékfázist. A csapadékra rétegezzünk néhány csepp kloroformot, és figyeljük meg, mi történik. Észlelésünket jegyezzük fel!

## **6. IRODALOM**

T. G. J. Appleton, Journal of Chemical Education, 54, 443 (1977)

## **7. KÉRDÉSEK**

1. Javasoljon mechanizmust a salenH<sub>2</sub> előállítás reakciójára!
2. Várható-e Jahn-Teller-effektus az Ir(I)-, illetve a Co(II)-komplexeknél?
3. Miért különösen kedvező termodinamikai szempontból a fémkelátok képződése az egyfogú komplexekhez képest?